

**В.И. МАМАЕВ, В.Н. КУДРЯВЦЕВ**

# **НИКЕЛИРОВАНИЕ**

Учебное пособие

Допущено Учебно-методическим объединением  
по образованию в области химической  
технологии и биотехнологии в качестве учебного  
пособия для студентов высших учебных заведений,  
обучающихся по направлению 240100 – химическая технология

Москва  
2014

УДК 621.357  
ББК 34.669  
М22

Рецензенты:

Доктор химических наук, КГТУ, г. Казань  
*проф. Р. А. Кайдриков*

Кандидат технических наук, АО «АвтоВАЗ», ОАО «Арбат», г. Тольятти  
*В. В. Окулов*

**Мамаев В. И., Кудрявцев В. Н.**

М22 Никелирование: учебное пособие. Под ред. В. Н. Кудрявцева. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. – 192 с.

ISBN 978-5-7237-1150-1

В книге изложены теоретические основы и технология электролитического нанесения никелевых покрытий. Рассмотрены механизмы защитного действия различных никелевых покрытий, особенности катодного и анодного процессов. Приведены составы электролитов, обоснование концентраций и назначения компонентов электролита, показаны негативные последствия отклонения состава электролита и режимов электролиза от оптимальных значений. Подробно рассмотрены технологические особенности процесса никелирования, большое внимание уделено особенностям подготовки деталей к покрытию, изготовленных из различных металлов и сплавов, технологии приготовления электролитов, их анализу и корректировке. Показаны возможные причины неполадок и пути их устранения. Рассмотрено влияние посторонних примесей на свойства никелевых покрытий. Особое внимание уделено вопросам эксплуатации и обслуживания электролитов никелирования.

Книга является приложением к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности» [www.galvanicrus.ru](http://www.galvanicrus.ru) и предназначена для преподавателей, аспирантов, научных сотрудников, студентов и инженерно-технических работников предприятий, специализирующихся в области гальванотехники.

УДК 621.357  
ББК 34.669

ISBN 978-7237-1150-1

© Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
© Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н.

## Содержание

Предисловие	7
1. Свойства никелевых покрытий	9
1.1. Физико-химические свойства никеля	9
1.2. Пассивность никеля	9
1.3. Пористость гальванических никелевых покрытий	11
1.4. Внутренние напряжения	12
1.5. Сцепление никелевых покрытий с основой	13
1.6. Паяемость никелевых покрытий	14
1.7. Коррозионно-защитные свойства никелевых покрытий	14
1.7.1. Однослойные никелевые покрытия на стали	15
1.7.2. Однослойные никелевые покрытия на медной основе	16
1.7.3. Двухслойные и трёхслойные никелевые покрытия	17
1.7.4. Двухслойное покрытие медь-никель на стали	19
1.7.5. Трёхслойное покрытие никель-медь-никель на стали	20
1.7.6. Многослойные никелевые покрытия медь-би-или (три)-никель и никель-медь-би-или (три)-никель	21
1.7.7. Многослойные никелевые покрытия с поверхностным пористым хромовым покрытием	21
2. Виды никелевых покрытий и области применения	24
2.1. Матовые покрытия	24
2.2. Блестящие покрытия	25
2.3. Полублестящие покрытия	25
2.4. Композиционные покрытия	26
2.5. Чёрные никелевые покрытия	26
2.6. Никелевые покрытия с фактурой поверхности типа «велюр»	26
2.7. Износостойкие никелевые покрытия	27
3. Методы нанесения никелевых покрытий и их сравнительная характеристика	28
3.1. Гальванический метод нанесения никелевых покрытий	28

3.2. Химический (автокаталитический) метод	30
4. Технологические особенности никелирования гальваническим методом	31
4.1. Сульфатные электролиты никелирования	31
4.1.1. Назначение компонентов и обоснование их концентрации	32
4.1.2. Катодный процесс	40
4.1.3. Анодный процесс	44
4.1.4. Влияние параметров и режимов осаждения на свойства никелевых покрытий	47
4.1.4.1. Влияние кислотности электролита	47
4.1.4.2. Влияние катодной плотности тока	48
4.1.4.3. Влияние анодной плотности тока	49
4.1.4.4. Влияние температуры электролита	49
4.1.4.5. Влияние перемешивания электролита	50
4.1.4.6. Влияние примесей	50
4.2. Сульфаматные электролиты никелирования	53
4.3. Хлоридные электролиты никелирования	55
4.4. Ацетатно-хлоридные электролиты никелирования	55
5. Никелирование лёгких металлов и сплавов	57
5.1. Способы осаждения никелевых покрытий на алюминий и его сплавы	58
5.1.1. Осаждение никелевых покрытий на подслое химически осаждённого металла	58
5.1.2. Осаждение никелевых покрытий после предварительного оксидирования алюминия	62
5.1.3. Непосредственное никелирование алюминия	66
5.2. Особенности никелирования титана	67
5.3. Никелирование цинковых сплавов	68
5.4. Никелирование нержавеющей стали	69
6. Химическое (автокаталитическое) никелирование	71
6.1. Сущность процесса	71
6.2. Влияние состава раствора и режимов процесса на скорость восстановления никеля	75
6.3. Свойства никелевых покрытий, полученных химическим способом	81

6.4. Регенерация и корректирование растворов химического никелирования	82
6.5. Никелирование из растворов, содержащих борогидрид	84
6.6. Достоинства и недостатки химического способа нанесения никелевых покрытий	85
6.7. Оборудование для процесса химического никелирования	86
7. Нанесение композиционных никелевых покрытий	88
7.1. Механизм образования КЭП	88
7.1.1. Жаростойкие и износостойкие покрытия	89
7.1.2. Самосмазывающиеся покрытия	89
7.1.3. Покрытия с электропроводными включениями	90
7.1.4. Покрытия с абразивными свойствами	90
7.1.5. Покрытия для повышения коррозионной стойкости многослойных Ni- Ni(КЭП) – Cr) покрытий	91
7.1.6. Приготовление электролита сил-никель	94
8. Чёрные никелевые покрытия	95
9. Покрытия никельсодержащими сплавами	97
9.1. Условия совместного осаждения металлов на катоде	97
9.2. Структура и свойства сплавов	102
9.3. Анодный процесс при осаждении сплавов	102
9.4. Покрытие сплавом цинк-никель	103
9.5. Покрытие сплавом олово-никель	106
9.6. Покрытие сплавом никель-кобальт	108
9.7. Покрытие сплавом никель-железо	109
9.8. Электрохимическое осаждение сплава никель-фосфор	110
9.9. Покрытия сплавом медь-никель	113
9.10. Покрытия сплавом золото-никель	114
10. Особенности нанесения никелевых покрытий в барабанах	116
11. Технология никелирования	121
11.1. Подготовка поверхности	121
11.2. Механическая подготовка	121
11.3. Обезжиривание	124
11.3.1. Обезжиривание в органических растворителях	124
11.3.2. Химическое обезжиривание	125
11.3.3. Электрохимическое обезжиривание	132

11.3.4. Контроль качества обезжиривания	134
11.4. Химическое травление и активация чёрных металлов	135
11.5. Химическое травление и активация цветных металлов	136
11.6. Межоперационная промывка деталей	138
11.7. Термоокисдирование никелевых покрытий на черных и цветных металлах	139
11.8. неполадки в работе электролитов никелирования и способы их устранения	140
11.9. Очистка сульфатного электролита никелирования	143
11.10. Эксплуатация и обслуживание электролитов никелирования	146
12. Приложения	151
12.1. Обозначение покрытий	151
12.2. Приготовление электролитов	153
12.3. Корректирование электролитов никелирования	154
12.4. Аналитический контроль электролитов никелирования	155
12.4.1. Отбор проб	155
12.4.2. Определение содержания никеля	155
12.4.3. Определение содержания ионов хлора методом объёмного	157
12.4.4. Определение содержания борной кислоты	159
12.5. Определение рассеивающей способности	159
12.6. Технологический контроль электролитов в ячейке Хул-ла	161
12.7. Измерение внутренних напряжений	169
12.8. Контроль пористости никелевых покрытий	171
12.9. Контроль защитных свойств никелевых покрытий	173
12.10. Снятие никелевых покрытий	176
12.11. Способы регенерации и утилизации никеля из ванн улавливания, промывки и с подвесных приспособлений	178
Литература	186

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Среди металлических покрытий никелевые покрытия по объёмам производства занимают второе место после цинковых покрытий. Популярность никелевых покрытий обусловлена высокими декоративными качествами, достаточно хорошими механическими характеристиками, высокой коррозионной стойкостью и защитными свойствами.

Никелевые покрытия находят широкое применение при защитно-декоративной отделке изделий бытового и промышленного назначения, а также в качестве специальных функциональных покрытий, придающих поверхности улучшенные специфические свойства (износостойкость, способность к пайке и др.).

Среди декоративных никелевых покрытий в книге рассмотрены технологии и особенности нанесения зеркально-блестящих покрытий, матовых, полублестящих, чёрных, сатинированных, и с эффектом «велюр». Сочетание покрытий с разной степенью блеска и различной фактуры позволяет получать оригинальные декоративные эффекты.

Благодаря достаточно высокой твёрдости никеля и склонности к глубокой пассивации никелевые покрытия применяются также для повышения поверхностной твёрдости, износостойкости и с целью защиты от коррозии.

Электроосаждённые никелевые сплавы и композиционные покрытия позволяют сочетать достоинства различных материалов в одном покрытии.

Как правило, никелевые покрытия одновременно выполняют и специальную и защитно-декоративную функцию.

В книге изложены механизмы защитного действия различных никелевых покрытий, особенности катодного и анодного процессов, приведены составы электролитов и обоснование назначения компонентов электролита, показаны негативные последствия отклонения состава электролита и режимов электролиза от оптимальных значений.

Большое внимание уделено особенностям подготовки деталей к покрытию, технологии приготовления, анализу и корректировке электролита, показаны возможные причины неполадок и пути их устранения.

При написании книги авторы опирались на опыт работы многих отечественных и зарубежных предприятий, как в крупносерийном

автоматизированном производстве, так и в мелкосерийном производстве в стационарных ваннах.

В книге сделана попытка систематизировать накопившуюся информацию по теории и практике процесса никелирования, показать взаимосвязь множества факторов и их влияние на ход технологического процесса. Авторы надеются, что глубокое понимание этой взаимосвязи поможет технологам, мастерам и студентам самостоятельно решать технологические проблемы, правильно ставить диагноз гальваническим ваннам и принимать верные решения по нормализации работы гальванических ванн или их «лечению», а также проведению профилактических мероприятий с целью снижения вероятности появления какого либо вида брака.

На современном рынке химикатов и процессов для гальванических производств отечественными и зарубежными производителями предлагается большое разнообразие различных электролитов, не вошедших в книгу и позволяющих получать высококачественные никелевые покрытия, отличающиеся широким спектром декоративных качеств и разнообразием функциональных свойств.

Сведения о них читатель может найти на сайте российского общества гальванотехников [www.galvanicrus.ru](http://www.galvanicrus.ru), а также в журнале «Гальванотехника и обработка поверхности» и в приложениях к нему.

Авторы выражают глубокую признательность рецензентам д.т.н. Р. А. Кайдрикову и к.т.н. В. В. Окулову, сделавшему детальный критический анализ рукописи в целом и оказавшему помощь при подготовке рукописи к изданию. Авторы благодарны С. С. Кругликову, Т. Е. Цупак и другим сотрудникам кафедры ТЭП РХТУ им. Менделеева за доброжелательную конструктивную критику и ценные советы, которые были учтены в окончательном варианте книги.

Авторы признательны зав. каф. ТЭП ВятГУ С. В. Шишкиной, оказавшей содействие в написании книги и сотруднику кафедры ТЭП РХТУ Е. С. Ореховой за подготовку рукописи к изданию.

*Замечания можно присылать Мамаеву В. И. [vimataev@mail.ru](mailto:vimataev@mail.ru) и [vgu\\_tep@mail.ru](mailto:vgu_tep@mail.ru)*

# 1. СВОЙСТВА НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

## 1.1. Физико-химические свойства никеля

Никель – пластичный металл серебристо-белого цвета с желтоватым оттенком<sup>1</sup>. Плотность никеля составляет – 8,9 г/см<sup>3</sup>, температура плавления 1455°С.

Никель обладает высокой коррозионной стойкостью в самых различных средах. Скорость коррозии никеля при эксплуатации в условиях умеренно холодного климата очень низка и составляет менее 10<sup>-3</sup> мм/год. В промышленной атмосфере, содержащей SO<sub>2</sub>, скорость коррозии никеля выше, при этом наблюдается потускнение металла вследствие образования на его поверхности пленки основного сульфата никеля  $m\text{NiSO}_4 \cdot n\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

В растворах щелочей любых концентраций и даже в их расплавах при температурах вплоть до 350°С никель коррозионностоек. В серной и соляной кислотах никель растворяется очень медленно, многие органические кислоты действуют на никель лишь после длительного контакта с ним. В концентрированной азотной кислоте никель пассивируется, но в разбавленной азотной кислоте растворяется довольно легко.

Твёрдость никелевых покрытий достигает 4 МПа, что выше, чем у медных, цинковых и оловянных покрытий.

Никель является довольно сильным аллергеном. По этой причине не рекомендуется наносить никелевые покрытия на изделия, которые могут длительно контактировать с кожей человека.

## 1.2. Пассивность никеля

Стандартный потенциал никелевых покрытий  $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0$  равен -0,25 В.

На воздухе чистый никель быстро окисляется с образованием на поверхности пассивной плёнки, надёжно защищающей его от воздействия различных коррозионных сред.

На влажной поверхности свежесосаждённого электролитического никеля пассивные плёнки образуются относительно медленно. Это связано с тем, что плёнка электролита, находящаяся на поверхности никеля, существенно тормозит диффузию атмосферного кислорода к

---

<sup>1</sup> По цвету и физико-механическим свойствам никель схож с нержавеющей сталью, поэтому при выборе анода для лабораторных исследований их легко перепутать. Различить их можно либо по плотности (плотность нержавеющей стали значительно меньше – 7,7 ÷ 7,9 г/см<sup>3</sup>), либо аналитически.

поверхности никеля. Скорость пассивации влажного никеля определяется толщиной плёнки жидкости, количеством растворённого в ней кислорода и скоростью его диффузии к поверхности металла. Таким образом, чем меньше толщина плёнки жидкости, тем выше скорость пассивации никеля<sup>2</sup>.

В реальных условиях эксплуатации (в нейтральной или слабокислой средах) благодаря наличию пассивной плёнки на поверхности никеля наблюдается существенный сдвиг стационарного (коррозионного) потенциала никеля в положительную сторону относительно его стандартного потенциала. Таким образом, в коррозионном отношении никель ведёт себя как благородный металл<sup>3</sup>. По этой причине никелевые покрытия широко применяются в качестве коррозионно-стойких декоративных покрытий.

В щелочных средах сдвиг коррозионного потенциала никеля может быть настолько большим, что он принимает значение положительнее стационарного потенциала меди, которая в аналогичных средах практически не пассивируется. В результате такой «переплюсовки» в коррозионной паре двухслойного покрытия медь-никель происходит, казалось бы, маловероятное - электроположительная медь может работать как анод, а никель как катод. Такое явление возможно только в щелочных и нейтральных средах, т.е. в условиях достаточно глубокой пассивации никеля.

Склонность никеля к пассивации, с некоторой долей условности, следует рассматривать как положительное явление, так и отрицательное.

Положительные аспекты пассивации никеля:

- Наличие пассивной плёнки на поверхности никелевых покрытий обеспечивает им высокую коррозионную стойкость, способствует длительному сохранению блеска и декоративных качеств.
- Пассивация никеля, имеющая адсорбционный характер, приводит к существенному увеличению катодной поляризации при электролитическом осаждении, что позволяет получать качественные мелкокристаллические покрытия из простых сернокислых электролитов.

---

<sup>2</sup> В связи с этим, при нанесении многослойных никелевых покрытий перенос деталей из ванны в ванну нужно проводить достаточно быстро, чтобы не допустить высыхания поверхностной плёнки влаги, которая защищает никель от преждевременной пассивации.

<sup>3</sup> Аналогично никелю ведут себя и другие, даже более электроотрицательные металлы, например, такие как, титан, хром, алюминий, цирконий.

### Отрицательные аспекты пассивации никеля:

Склонность никеля к пассивации вызывает проблемы в процессе его электроосаждения. К таким проблемам можно отнести следующие:

- Пассивация никелевых анодов. Для обеспечения их растворимости в электролит никелирования вводят активирующие никель добавки - чаще всего это ионы хлора.
- Введение активирующих добавок делает никелевый электролит более коррозионно-агрессивным в отношении технологического оборудования и деталей, упавших на дно ванны. Растворение упавших деталей приводит к загрязнению электролита ионами растворившихся металлов.
- Пассивация никелевых покрытий при межоперационных промывках и случайных перерывах тока в процессе электролиза может привести к ухудшению сцепления слоёв при нанесении многослойных покрытий.
- В многослойных медь-никелевых покрытиях при достаточно глубокой пассивации никель является катодом, что, при наличии в никелевом покрытии пор, снижает эффективность коррозионной защиты (подробнее об этом в разделе 1.7.).

### *1.3. Пористость гальванических никелевых покрытий*

Однослойные гальванические никелевые покрытия обладают высокой пористостью, которая является причиной их низкой защитной способности. Получить совершенно беспористое никелевое покрытие малой толщины практически невозможно. По мере увеличения толщины никелевых покрытий сквозная пористость снижается за счёт частичного перекрытия пор. Полное исчезновение сквозных пор достигается лишь при толщинах покрытия свыше 30 мкм.

Пористость никеля может быть уменьшена при его осаждении импульсным током, так как после паузы тока вероятность перекрытия пор в новом катодном импульсе увеличивается.

Одной из причин пористости гальванических покрытий является кристаллическая неоднородность поверхности основного металла и наличие на ней различного рода дефектов. Пористость никелевых покрытий в значительной мере также обусловлена особенностями электрокристаллизации никелевых осадков, высокими внутренними напряжениями и питтингом. Для снижения сквозной пористости и повышения коррозионной стойкости никелевых покрытий часто применяют многослойные покрытия.

Пористость гальванически осаждённого никеля является, по-

жалуй, главным и труднопреодолимым недостатком электролитических никелевых покрытий<sup>4</sup>.

#### **1.4. Внутренние напряжения**

Никелевые покрытия, как правило, отличаются довольно высокими внутренними напряжениями. Внутренние напряжения в электролитическом никеле значительно выше, чем в металле, полученном металлургическим путём. Покрытия с высокими внутренними напряжениями имеют меньшую пластичность и повышенную хрупкость.

Покрытия с очень высокими внутренними напряжениями могут растрескиваться и даже отслаиваться. При возникновении внутренних напряжений растяжения<sup>5</sup> покрытия обычно растрескиваются, в случае напряжений сжатия<sup>6</sup> покрытие может отслаиваться, образуя пузыри.

Покрытия с высокими внутренними напряжениями имеют меньшую пластичность и повышенную хрупкость. Коррозионная стойкость и прочность сцепления напряжённых покрытий с основой также понижаются.

В никеле, полученном из электролита без блескообразующих добавок, обычно возникают внутренние напряжения растяжения. Очень большое влияние на внутренние напряжения оказывают органические блескообразующие добавки и продукты их электрохимического восстановления, окисления или деградации, которые обычно включаются в покрытия. Различные типы блескообразователей могут вызывать разнонаправленные внутренние напряжения, благодаря этому становится возможным осаждение яркоблестящих и одновременно пластичных, малонапряжённых никелевых покрытий<sup>7</sup>.

На величину внутренних напряжений большое влияние оказывает разница параметров кристаллической решётки основного металла и осадка. Однако следует отметить, что если разница в параме-

---

<sup>4</sup> Практически все гальванические покрытия в той или иной степени бывают пористыми. Самая высокая пористость наблюдается у хромовых покрытий. У медных покрытий пористость невелика.

<sup>5</sup> Возникают, когда покрытие стремится сжаться, а основа, с которой покрытие сцеплено, удерживает его в растянутом состоянии.

<sup>6</sup> Возникают, когда покрытие стремится увеличиться в объёме, а основа, с которой покрытие сцеплено, удерживает его в сжатом состоянии.

<sup>7</sup> Все вышеперечисленные причины возникновения внутренних напряжений характерны и для других металлов, но для никеля и хрома они характерны в большей степени. Более подробно влияние блескообразующих добавок рассмотрено в 4.1.1.

трах кристаллической решётки покрытия и подложки очень велика, осаждение металла происходит как бы на индифферентном электроде. При этом подложка уже не оказывает влияния на вновь формирующуюся решётку покрытия.

Напряжённость гальванических осадков связана с твёрдостью осаждаемого металла. Как правило, величина внутренних напряжений увеличивается с увеличением твердости осаждаемого металла. Наибольшие внутренние напряжения наблюдаются в хромовых покрытиях ( $\approx 104$  МПа), наименьшие внутренние напряжения - в свинцовых и оловянных покрытиях (менее 1 МПа). Ориентировочные значения величин внутренних напряжений гальванических осадков представлены в таблице 1.1.

**Таблица 1.1**

Металл	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb
Внутренние напряжения, МПа	$\approx 104$	$\approx 102$	$\approx 10$	$\approx 1$	$< 1$

Необходимо отметить, что расположение металлов в данном ряду весьма условно, так как величина внутренних напряжений для одного и того же металла в значительной степени зависит от состава электролита и от режимов электролиза.

Внутренние напряжения, как правило, оказывают отрицательное влияние на эксплуатационные характеристики электролитических осадков. Анализ причин возникновения внутренних напряжений и влияния различных факторов на их величину позволяет выделить следующие возможные пути предотвращения возникновения высоких внутренних напряжений:

- выбор наиболее подходящих условий электроосаждения (например, повышенная температура электролита, непрерывная фильтрация и очистка электролита от примесей вредных металлов и органики, нестационарные режимы электролиза и др.);
- выбор электролита и использование поверхностно-активных добавок или их комбинаций, уменьшающих внутренние напряжения;
- последующая термообработка гальванических осадков;
- правильный подбор сочетаний слоёв при нанесении многослойных покрытий.

### **1.5. Сцепление никелевых покрытий с основой**

Прочность сцепления никелевого покрытия с основой зависит от очень многих факторов. Необходимым условием хорошего сцепления покрытия с основой является отсутствие на поверхности покрываемой

мого металла посторонних загрязнений, жировых и оксидных плёнок, а также наличие хорошо выявленной кристаллической структуры покрываемого металла.

В значительной степени прочность сцепления никеля с основой зависит от степени совпадения структур и параметров кристаллической решётки основы и покрытия. Обычно, если структура кристаллической решётки основы и покрытия одинаковы, а параметры решёток близки, то прочность сцепления бывает достаточно высока. При выполнении таких условий микроструктура электролитических осадков может воспроизводить структуру основного металла, представляя как бы её продолжение. Такое явление называется «эпитаксия». Если структура покрытия металла, хотя бы в самом первом тонком слое, воспроизводит структуру основы, сцепление никелевого покрытия будет наиболее прочным.

Наиболее качественное сцепление никелевых покрытий наблюдается с медью и её сплавами. Хорошего сцепления никеля с железной основой достичь значительно труднее. Качественное сцепление никелевых покрытий со стальной основой может быть обеспечено только при безупречной подготовке поверхности детали к покрытию, чистоте электролита и строгом соблюдении режимов электроосаждения.

### ***1.6. Паяемость никелевых покрытий***

Никелевые покрытия имеют достаточно низкое переходное сопротивление и легко паяются. Благодаря этим свойствам никелевые покрытия применяют в радиоэлектронике, вычислительной технике и в производстве средств связи.

### ***1.7. Коррозионно-защитные свойства никелевых покрытий***

Различают два коррозионно-защитных свойства гальванических покрытий: коррозионную стойкость и защитную способность.

Коррозионная стойкость покрытия - это стойкость собственно металла покрытия к коррозионному разрушению в той или иной коррозионно-активной среде. Например, никель коррозионностоек в растворах щёлочи и серной кислоты, в то время как цинк в этих средах не обладает коррозионной стойкостью и корродирует (растворяется) с достаточно большой скоростью. При этом оба металла обладают высокой коррозионной стойкостью в нейтральных средах.

Защитная способность покрытия формально зависит от разности стандартных потенциалов покрытия и подложки. Однако в конкретной среде защитная способность покрытия зависит от разности ста-

ционных (бестоковых) потенциалов покрытия и подложки в этой среде, а также от пористости покрытия.

В зависимости от величины стационарного потенциала подложки и состава коррозионной среды в коррозионной паре с другим металлом никелевое покрытие может выполнять роль либо катода, либо анода.

Рассмотрим некоторые варианты коррозионного поведения однослойных и многослойных никелевых покрытий.

### 1.7.1. Однослойные никелевые покрытия на стали

В соответствии со значениями стандартных потенциалов никеля (- 0,25 В) и железа (- 0,44 В), никель в этой паре должен являться катодом, а сталь анодом. Следовательно, при попадании влаги в поры никелевого покрытия, растворяться (корродировать) должна стальная основа.

При длительной эксплуатации никелированных стальных деталей во влажной атмосфере коррозионная ситуация складывается следующим образом: за счёт пассивации никеля его стационарный потенциал может существенно сместиться в положительную сторону от стандартного значения (до 0,5 В) и, таким образом, ещё более удалиться от стационарного потенциала железа. В результате разница потенциалов сопряжённых металлов может достигать высоких значений (до 0,7 В) и коррозионный процесс растворения железа в порах никелевого покрытия будет протекать с довольно высокой скоростью.

Механизм коррозионного поведения пары никель-железо можно представить следующим образом (рисунок 1.1.):

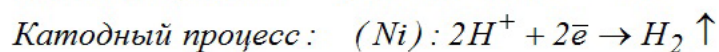
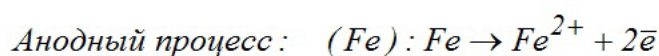
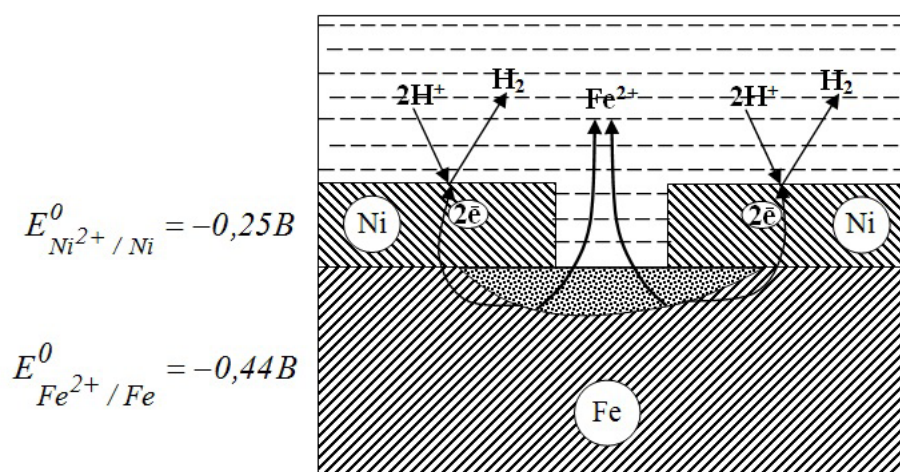
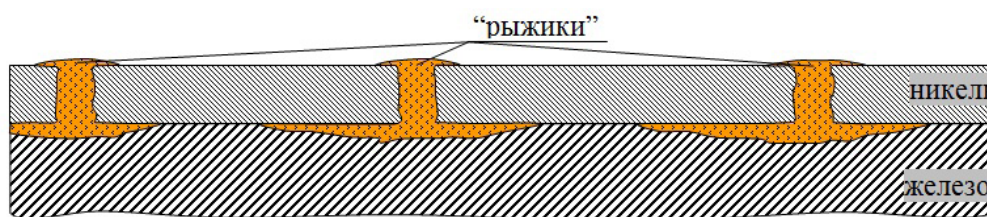


Рис. 1.1. Схема коррозионного разрушения никелевых покрытий на стали

При попадании влаги внутрь поры образуется гальванопара, в которой электроотрицательное железо, находящееся на дне поры никелевого покрытия, является анодом и будет корродировать. Никель в этом случае играет роль катода.

Коррозия железа распространяется не только вглубь стальной основы, но и горизонтально под пленкой покрытия. В результате подплёночной коррозии никелевое покрытие может потерять связь со стальной основой, а объёмные продукты коррозии железа будут способствовать отслоению покрытия от стальной основы. Кроме того, продукты коррозии выходят сквозь поры наружу и образуют на поверхности никеля мажущиеся рыжие точки, так называемые «рыжики» (рисунок 1.2.).



**Рис. 1.2.** Выход продуктов коррозии на поверхность никелевых покрытий на стальных деталях

Гальваникам хорошо известно, что при выдержке на воздухе влажного, плохо отмытого от электролита пористого никелевого покрытия толщиной менее шести микрон детали желтеют уже в процессе сушки и к моменту высыхания на поверхности появляется тонкая мажущаяся рыжеватая плёнка продуктов коррозии железа.

Коррозионные исследования и опыт эксплуатации показывают, что однослойное никелевое покрытие способно защищать железо лишь при условии полной его беспористости, что достижимо только при достаточно большой толщине никелевого осадка. Поэтому на практике однослойные никелевые покрытия наносят на стальную основу крайне редко и только в том случае, если изделие эксплуатируется в достаточно лёгких условиях (исполнение УХЛ-4, УХЛ-3)<sup>8</sup>.

### 1.7.2. Однослойные никелевые покрытия на медной основе

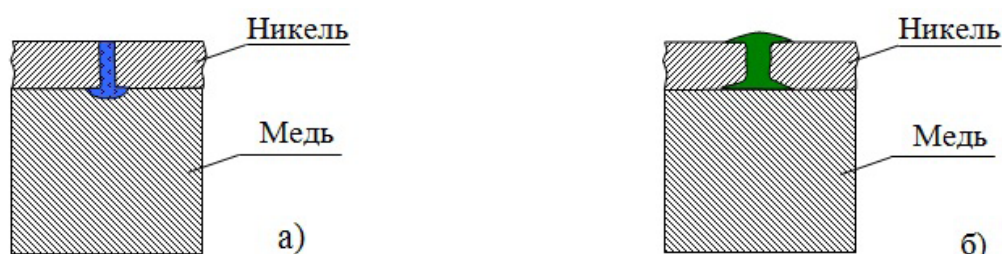
В отличие от гальванопары никель-железо, в паре никель (-0,25В), медь (+0,34В) стационарный потенциал никеля за счёт пассивации

<sup>8</sup> Маркировка исполнения «УХЛ» по ГОСТ 15150 определяет вид климатического исполнения – умеренный и холодный климат. Цифры «3» и «4» определяют категорию размещения (3 – в неотапливаемых помещениях, 4 – в отапливаемых, проветриваемых помещениях).

в щелочных и нейтральных средах не удаляется, а приближается к потенциалу металла основы - меди. Вследствие этого разница стационарных потенциалов двух сопряжённых металлов оказывается небольшой, а иногда даже равной нулю и поэтому скорость коррозионных процессов в паре никель-медь в нейтральных и щелочных средах бывает относительно невысока.

Схема коррозионного разрушения меди в паре никель-медь в щелочных и нейтральных средах приведена на рисунке 1.3.(а).

В кислой коррозионной среде пассивная плёнка на никеле разрушается. В этом случае никелевое покрытие на медной основе будет выполнять роль анода и достаточно надёжно защищать медь от коррозионного разрушения, но сам никель при этом может корродировать и терять декоративные качества (рис. 1.3.б).



**Рис. 1.3.** Схемы коррозионного разрушения никелевых покрытий:  
а) никелевое покрытие на меди в щелочной и нейтральной средах  
б) никелевое покрытие на меди в кислой среде

### 1.7.3. Двухслойные и трёхслойные никелевые покрытия

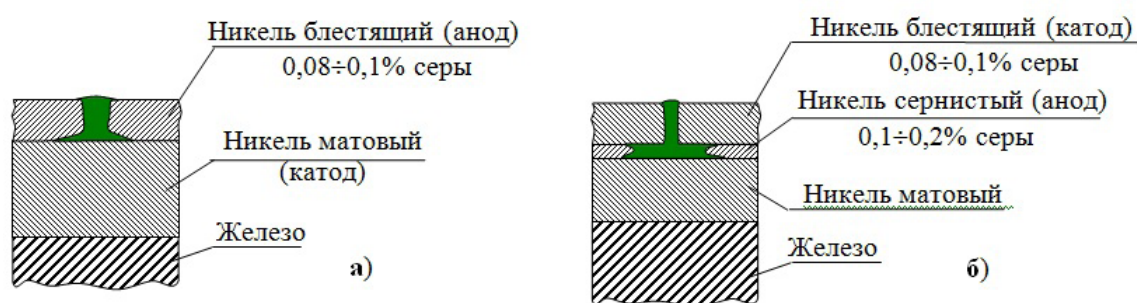
При эксплуатации изделий в более жёстких условиях никелевые покрытия используются в составе многослойных покрытий. В качестве дополнительных слоёв могут быть использованы как никелевые слои, осаждённые при различных условиях и, соответственно, имеющие различные электрохимические свойства, так и слои из других металлов.

В многослойных покрытиях каждый слой выполняет свои дополнительные функции, восполняющие недостатки простых однослойных никелевых покрытий.

Значительное повышение защитных свойств никелевых покрытий достигается за счёт применения двухслойных (би-никель) и трёхслойных (три-никель) никелевых покрытий с различными электрохимическими свойствами каждого слоя.

При двухслойном никелировании нижний матовый (или полублестящий) слой никеля получают из электролитов с выравнивающими добавками, не содержащими серу. Толщина этого слоя обычно

составляет около 75 - 80% толщины всего осадка. Верхний блестящий слой осаждают из электролита с блескообразующими добавками, содержащими серу. Этот слой никеля содержит  $0,08 \div 0,1$  % серы, поэтому приобретает потенциал более электроотрицательный, чем нижний слой. Таким образом, в порах верхнего более электроотрицательного слоя создаётся гальваническая пара, в которой коррозия нижнего слоя, являющегося в этой паре катодом, тормозится (рис. 1.4.а).



**Рис. 1.4.** Схема коррозионного разрушения:  
(а) би-никелевых, (б) три-никелевых покрытий на стальной основе

Экспериментально установлено, что отношение толщины верхнего слоя никеля к толщине нижнего на стальных деталях должно быть 25% и 75%, соответственно, а для деталей из цинкового сплава толщина слоёв обычно бывает одинаковой - по 50%.

Трёхслойное покрытие отличается от покрытия би-никель наличием среднего слоя никеля толщиной  $1,5 \div 2$  мкм, содержащего большое количество серы -  $0,1 \div 0,2$  % (рис. 1.4. б). Такой осадок может быть получен из электролита, содержащего в качестве серосодержащей добавки, например, парааминобензосульфамид  $0,1-0,2$  г/л. Толщина нижнего матового (или полублестящего выравнивающего) слоя без серы составляет  $50 \div 70$ % всего осадка. Толщина верхнего зеркально блестящего слоя ( $0,08 \div 0,1$  % серы) составляет  $50 \div 30$ % от общей толщины. Коррозионная защита осуществляется электрохимически благодаря более электроотрицательному (анодному) потенциалу среднего слоя по отношению к потенциалам верхнего и нижнего никелевых слоев.

Механизм защиты заключается в следующем. Средний серосодержащий слой никеля по отношению к верхнему и нижнему слоям является анодом. Вследствие этого, при попадании влаги в поры верхнего слоя коррозия будет протекать по среднему слою горизонтально. При этом средний слой, растворяясь, будет защищать от коррозии как верхний блестящий, так и матовый нижний слой. В результате разрушение всего покрытия резко замедляется.

Коррозионно-защитные свойства трёхслойных никелевых покрытий в два - три раза выше двухслойных и до десяти раз выше однослойных блестящих покрытий при одинаковой суммарной толщине никелевых слоёв

#### 1.7.4. Двухслойное покрытие медь-никель на стали

Для обеспечения надёжной электрохимической защиты стальных деталей никель часто осаждают на подслое меди, предварительно нанесённый на стальную основу. В этом случае при обычных условиях эксплуатации (слабоокислая или нейтральная среда) полублестящее или блестящее никелевое покрытие, нанесённое на подслое меди, является анодом в коррозионной паре медь-никель и надёжно защищает деталь с медным покрытием от коррозии.

Медный подслое тормозит коррозионные разрушения стали ещё и по той причине, что медные покрытия значительно менее пористы, чем никелевые. Кроме того, поры в медном и никелевом покрытии обычно не совпадают, что существенно снижает вероятность возникновения сквозных пор от никеля до железа.

При отсутствии сквозных пор в двухслойном покрытии коррозионные процессы проходят по схемам, изображённым на рисунках 1.5. (а).

Коррозионная стойкость двухслойного медно-никелевого покрытия на железе значительно выше, чем однослойного никеля, даже при меньшей суммарной толщине медного и никелевого слоёв.

В защиту целесообразности нанесения медного подслоя следует указать и то, что в многослойных защитно-декоративных покрытиях медный подслое способствует улучшению сцепления никеля с основным металлом, а также позволяет снизить общую себестоимость покрытия, так как стоимость меди в 3 - 4 раза ниже стоимости никеля.

При совпадении пор в медном и никелевом покрытиях коррозионная ситуация значительно ухудшается (рис. 1.5. б). Вместе с тем, необходимо отметить, что развитие коррозионных процессов по сценарию, представленному на рисунке 1.5. (б), маловероятно, так как вероятность совпадения пор в медном и никелевом покрытиях невелика.



Рис. 1.5. Схемы коррозионного разрушения двухслойного медь-никелевого покрытия на стали: а) при отсутствии сквозных пор; б) при наличии сквозных пор

Необходимо отметить, что непосредственное меднение стальных деталей в простых кислых электролитах недопустимо. Связано это с тем, что вследствие большой разницы потенциалов между железом и медью ( $\approx 800$  мВ) при погружении стальных изделий в кислый электролит меднения медь контактно восстанавливается в виде рыхлого и плохо сцеплённого со стальной основой слоя. При последующем нанесении никелевого осадка рыхлый медный слой препятствует качественному сцеплению покрытий с основой. Существует несколько способов осаждения медных покрытий на стальные детали с хорошим сцеплением.

Наиболее прочное сцепление со сталью достигается при осаждении меди из цианидных электролитов. В цианидных электролитах, благодаря связыванию ионов меди в прочный цианидный комплекс, контактный процесс полностью подавлен, в результате чего на катоде осаждаются прочно сцеплённые с основой качественные мелкокристаллические, равномерные по толщине медные покрытия.

В связи с тем, что скорость осаждения меди из цианидных электролитов невысока, слой меди из этих электролитов наносят толщиной порядка 3–5 мкм, а затем наращивают медь из более скоростного кислого электролита до толщины 20–30 мкм.

Осаждение меди на сталь возможно из пиррофосфатных электролитов. Однако пиррофосфатные электролиты более «капризны» в работе, а сцепление меди со сталью получается хуже, чем при осаждении из цианидных электролитов.

В последние годы ряд компаний предлагают новые бесцианидные импортные электролиты для непосредственного осаждения меди на сталь и алюминий. По отзывам специалистов, сцепление меди со сталью в этом случае также несколько хуже, чем у покрытий из цианидных электролитов.

#### *1.7.5. Трёхслойное покрытие никель-медь-никель на стали*

На предприятиях, не имеющих возможности применять цианидные электролиты, на стальные детали сначала наносят тонкий (2–3 мкм) подслой матового никеля, а затем на него наносят подслой меди из обычного сернокислого электролита. Отсутствие контактного восстановления меди на матовом никеле объясняется меньшей разностью потенциалов между матовым никелем и медью, чем между сталью и медью. Кроме того, благодаря частичной пассивации никеля при межоперационной промывке, стационарный потенциал матового никеля сдвигается настолько в положительную сторону, что контактное восстановление меди на его поверхности практически не проис-

ходит. Данный способ широко распространён как на предприятиях нашей страны, так и за рубежом.

#### **1.7.6. Многослойные никелевые покрытия медь-би-или (три)-никель и никель-медь-би-или (три)-никель**

Многослойные никелевые покрытия такого рода сочетают в себе защитные эффекты, обусловленные медным подслоем и би-никелевыми и три-никелевыми покрытиями. Такие покрытия являются одними из наиболее эффективных защитных, коррозионно-стойких покрытий.

#### **1.7.7. Многослойные никелевые покрытия с поверхностным пористым хромовым покрытием**

С целью сохранения блестящей поверхности и придания ей более светлого голубоватого оттенка на никелевые покрытия наносят как обычные блестящие хромовые покрытия, так и микротрещиноватые или микропористые, придающие никелевым покрытиям более высокую коррозионную стойкость.

Коррозионная стойкость хрома обусловлена высокой химической стойкостью пассивной плёнки. В отличие от пассивной плёнки на никеле пассивная плёнка на хrome не подвержена потускнению и обладает более высокой твёрдостью. В большинстве случаев толщина декоративного хромового покрытия составляет  $0,3 \div 0,8$  микрометра. Большей толщины хромовых покрытий не требуется, так как благодаря чрезвычайно глубокой пассивации хромовые покрытия в гальванопарах с большинством металлов являются катодом и поэтому коррозии не подвержены.

При наличии хромового покрытия коррозионный процесс практически всегда протекает с катодным контролем, т.е. величина анодного тока, разрушающего никель в порах хрома, полностью определяется скоростью катодного процесса на поверхности хрома<sup>9</sup>.

При относительно малой пористости обычного блестящего хромового покрытия, весь коррозионный ток растворения никеля будет локализован в малом количестве пор. Вследствие этого, плотность анодного тока в порах может быть достаточно велика и коррозионные разрушения будут быстро продвигаться вглубь никелевого покрытия

---

<sup>9</sup> Маркировка исполнения «УХЛ» по ГОСТ 15150 определяет вид климатического исполнения – умеренный и холодный климат. Цифры «3» и «4» определяют категорию размещения (3 - в неотапливаемых помещениях, 4 – в отапливаемых, проветриваемых помещениях).

и достигать стальной основы.

Эффект повышения коррозионной стойкости никелевых покрытий при нанесении микротрещиноватого или микропористого хрома заключается в делокализации (рассеянии) коррозионного тока в очень большом количестве пор хромового слоя.

При большом количестве микротрещин и микропор в хромовом покрытии анодная поверхность (суммарная площадь поверхности никеля в основании пор) существенно увеличивается, что приводит к снижению анодной плотности тока и замедлению продвижения коррозии вглубь покрытия.

Хромовые покрытия с высокой пористостью получают тремя методами.

1. Электролитический метод заключается в анодном травлении осаж-дённного блестящего хрома уже имеющего сетку микротрещин. Данный метод применим только для толстослойных хромовых покрытий.

2. Метод нанесения микропористого покрытия с предварительным нанесением подслоя композиционного никелевого покрытия, называемого никель-сил, включающего огромное количество ( $10^5 \div 10^8$  на  $1 \text{ см}^2$  поверхности) мелкодисперсных неэлектропроводных частиц, размер которых составляет  $1,0 \div 0,05$  мкм. В качестве таких частиц обычно используют каолин. Благодаря наличию на поверхности никеля инертных включений при последующем хромировании хром не осаждаётся на поверхности неэлектропроводных частиц, в результате чего хромовые покрытия получаются микропористыми.

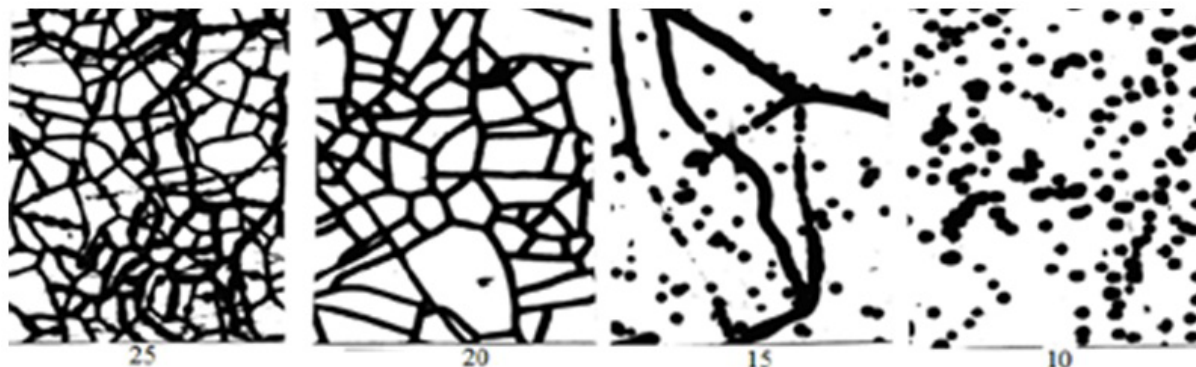
3. Метод, основанный на формировании микротрещиноватого покрытия. Осаждение микротрещиноватого хрома производится из сульфатно-кремнефторидного электролита. Растрескивание напряжённого хромового покрытия происходит под действием высоких внутренних напряжений.

Данный метод был разработан как альтернатива микропористому хрому, получаемому с помощью подслоя никель-сил. Достоинством метода является отсутствие технологически сложного процесса осаждения подслоя никель-сил.

Толщина хрома, при которой наблюдается достаточно разветвленная сеть микротрещин, составляет  $0,6 - 1,0$  мкм. Развитие микротрещин в зависимости от плотности тока представлено на рисунке 1.6.

Эффект рассредоточения коррозионного процесса по большому количеству пор позволяет существенно увеличить коррозионную стойкость многослойного покрытия при эксплуатации в достаточно жёстких условиях. По этой причине при эксплуатации стальных из-

делий вне помещений нанесение микропористого/микротрещиноватого хромового покрытия желательно.



**Рис. 1.6.** Выявление микротрещин в блестящем хроме при плотностях тока 25-10 А/дм<sup>2</sup>

Хромовые покрытия в качестве верхнего защитно-декоративного покрытия применяются при любом сочетании медно-никелевых покрытий на стали. Многослойные никелевые покрытия в сочетании с нижним медным подслоем и верхними никель-сил – хромовыми слоями позволяют обеспечить долговременную надёжную защиту стальных деталей при эксплуатации в самых жестких условиях.

## 2. ВИДЫ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

В зависимости от функционального назначения все однослойные и многослойные никелевые покрытия можно подразделить на матовые, полублестящие и блестящие, а также, обладающие другими специфическими функциональными или декоративными свойствами.

### 2.1. Матовые покрытия

Матовые покрытия отличаются меньшей пористостью, более высокой пластичностью, меньшей хрупкостью и более высокой коррозионной стойкостью, чем другие виды никелевых покрытий. Вышеперечисленные свойства в значительной мере обусловлены тем, что в своём составе матовый никель не содержит органических добавок или продуктов их восстановления и деградации.

Матовые никелевые покрытия наносят в следующих случаях:

- *В качестве технологического подслоя перед меднением стальных деталей* в простом сернокислом электролите с целью предупреждения контактного выделения меди на стальных деталях.

- *В качестве нижнего слоя в двухслойном и трёхслойном никелевом покрытии.* Как было показано выше, подслоя матового никеля увеличивает коррозионную стойкость и защитную способность многослойного покрытия.

- *Для создания декоративных эффектов.* Нередко в сочетании с блестящими покрытиями матовые покрытия создают определённый декоративный эффект.

- *В качестве покрытия скульптурных и художественных композиций.* Большинство художественных изделий никогда не «отделяются под блеск» целиком, так как блестящая (бликующая) поверхность художественных изделий нарушает светотени, а строгие объёмные формы приобретают искажённый вид. Поэтому блеск, как правило, придаётся только отдельным участкам поверхности.

- *В гальванопластике.* Матовые никелевые покрытия применяются в гальванопластике, так как при нанесении очень толстых никелевых слоёв первостепенное значение имеют минимальные внутренние напряжения и повышенная пластичность. Одним из примеров может служить изготовление алмазного инструмента гальванопластическим методом.

- В качестве адгезионного слоя при нанесении покрытий на изделия из нержавеющей стали. Хорошее сцепление подслоя никеля с нержавеющей сталью позволяет наносить на нержавеющую сталь любые покрытия, а также осуществлять её пайку.

- Для создания противодиффузионного барьерного слоя. В качестве примера можно привести нанесение противодиффузионного никелевого подслоя на медные и латунные изделия перед операциями золочения и оловянирования.

Необходимость нанесения барьерных слоёв объясняется тем, что в процессе эксплуатации золотых и оловянных покрытий, нанесённых на медные и латунные детали, происходит диффузия меди и цинка из основы в покрытие. Диффузионные процессы с заметной скоростью происходят даже при комнатной температуре, что обусловлено высокой взаимной растворимостью этих металлов.

Диффузия меди в золотые покрытия приводит к снижению чистоты золотого покрытия, изменению цвета, снижению декоративных качеств и снижению коррозионной стойкости.

Проникновение цинка из латунных изделий или покрытий в оловянное покрытие опасно, так как способствует инициированию перекристаллизации компактного олова  $\beta$ -формы в порошкообразную  $\alpha$ -форму (оловянная чума).

## 2.2. Блестящие покрытия

Блестящие покрытия выполняют защитно-декоративную функцию. Наиболее часто блестящие никелевые покрытия наносят в следующих случаях:

- в составе защитно-декоративного двухслойного покрытия ( $Ni_6$  - Cr) на полированной поверхности медных, латунных или бронзовых деталей (изделия сантехники в ванной комнате); иногда для повышения блеска и улучшения адгезии никелевых покрытий с латунными деталями на последние наносят подслоем блестящей меди;

- в составе защитно-декоративных многослойных покрытий, например, ( $Ni_m - Cu_6 - Ni_6 - Ni_{сил} - Cr_{мп}$ ), ( $Cu_{ц} - Cu_6 - Ni$ ) и др.

- однослойные никелевые покрытия на стальных деталях, эксплуатируемых в отапливаемых, проветриваемых помещениях ( $Ni_6$ ).

## 2.3. Полублестящие покрытия

При желании получить не просто блестящую, а зеркально блестящую поверхность, в качестве промежуточного подслоя в двухслойных и трёхслойных никелевых покрытиях вместо матового слоя наносят полублестящие никелевые покрытия.

Полублестящие покрытия наносятся и с декоративной целью в качестве поверхностного слоя, когда хотят избежать появления бликов на поверхности.

#### **2.4. Композиционные покрытия**

Композиционные никелевые покрытия представляют собой никелевую матрицу с неметаллическими включениями<sup>10</sup>. В зависимости от назначения композиционного покрытия природа включений может быть различна.

*Никель-сил.* Никель-сил является композиционным покрытием и применяется в качестве подслоя перед нанесением декоративного микропористого хрома на блестящий никель.

*Никель-алмаз.* Никель-алмазные покрытия наносятся при изготовлении алмазного инструмента.

*Износостойкие и жаропрочные покрытия.* При электроосаждении таких покрытий с никелевой матрицей сосаждаются мелкодисперсные абразивные порошки – карбиды, бориды, нитриды, силициды и др. Покрытия обладают высокой твёрдостью, износостойкостью и жаропрочностью. Примером применения такого покрытия является износостойкое никелирование с карбидом кремния внутренней поверхности статора роторно-поршневого двигателя

*Антифрикционные, самосмазывающиеся покрытия.* В составе никелевой матрицы содержатся частицы фторопласта, дисульфида молибдена, графита, нитрида бора, фталоцианидов и других веществ.

#### **2.5. Чёрные никелевые покрытия**

Чёрные никелевые покрытия применяются в оптико-механическом приборостроении. В состав чёрных покрытий входит до 75% неметаллической фазы. Покрытие представляет собой диспергированный никель в массе сульфидов никеля и гидроксидов цинка. Такие системы обладают высокой светопоглощающей способностью.

#### **2.6. Никелевые покрытия с фактурой поверхности типа «велюр»**

Велюровый эффект достигается за счёт локального кратковременного прерывания осаждения никеля. Для достижения данного эффекта в никелевый электролит вводится в рассеянном состоянии в виде маленьких капелек органическая субстанция. Во время электролиза эти капельки адсорбируются на поверхности и препятствуют

---

<sup>10</sup> Технология нанесения композиционных покрытий изложена в главе 7.

осаждению никеля. Периодически за счёт перемешивания частицы отрываются и адсорбируются на других местах. В результате на катоде появляется сеть микроуглублений, которые вызывают полурассеянное, полужеркальное отражение света никелевым покрытием.

### ***2.7. Износостойкие никелевые покрытия***

Для защиты от механического износа детали покрывают твёрдым никелем. Наиболее часто в качестве таких покрытий наносят никель-фосфорные покрытия. Такие покрытия можно наносить как химическим, так и гальваническим способом<sup>11</sup>.

---

<sup>11</sup>Технология нанесения износостойких никелевых покрытий изложена в главах 6. и 9.8

### 3. МЕТОДЫ НАНЕСЕНИЯ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ И ИХ СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Никелевые покрытия преимущественно наносят гальваническим и химическим методами.

#### 3.1. Гальванический метод нанесения никелевых покрытий

Гальванический метод является самым распространённым. В промышленности более 90 % металлопокрытий наносится гальваническим методом.

Высокая распространённость гальванического метода обусловлена следующими достоинствами:

- возможность нанесения покрытий заданной толщины;
- возможность получения покрытий с высокой степенью блеска;
- возможность автоматизации гальванического производства;
- возможность достижения высокой скорости нанесения покрытий ( $\approx 1$  мкм/мин и более);
- возможность нанесения покрытий только на отдельные участки изделия;
- высокая чистота металла наносимого покрытия;
- возможность осаждения никелевых сплавов заданного и регулируемого состава;
- более низкая себестоимость никелевых покрытий, по сравнению с никелевыми покрытиями, полученными другими методами.

Вместе с тем гальванический способ имеет и существенные недостатки:

- большое количество сточных вод и, как следствие, высокая экологическая опасность гальванического производства;
- ухудшение механических свойств никелевых покрытий по мере увеличения их толщины;
- наводороживание и охрупчивание деталей из высокопрочных, термообработанных сталей, приводящее к их разрушению в процессе эксплуатации.

Гальванический метод реализуется двумя способами:

*Погружной способ.* В промышленности погружной способ имеет наибольшую применимость. Способ обладает всеми достоинствами и недостатками, характерными для гальванического метода. Нанесение покрытия производится путём погружения деталей в гальваническую ванну.

Детали достаточно крупного размера никелируют на подвесных

приспособлениях, мелкие детали (метизы и др.) – во вращающихся барабанах и колоколах.

Проволока и ленты покрываются путём их непрерывного протягивания через гальванические ванны (иногда этот способ называют «с барабана на барабан»).

Способ натирания, селективного или местного электроосаждения.

Наиболее часто данный способ применяется для ремонтных работ по локальному восстановлению гальванических покрытий, а также в том случае, когда нанесение покрытия методом погружения в гальваническую ванну вызывает определённые затруднения, либо технически невозможно. Нанесение покрытия методом селективного электроосаждения производится вне гальванической ванны. Катодом служит деталь, а анодом стержень из наносимого металла либо из нерастворимого (инертного) металла. Анод заключают в пористый тампон, пропитанный соответствующим электролитом. Нанесение покрытия производится при перемещении плотно прижатого анодного тампона по поверхности покрываемой детали.

Плотность тока в значительной мере зависит от скорости движения тампона и скорости подачи электролита на тампон. При высоких скоростях движения тампона и подачи электролита плотность тока может быть очень высокой (до 80 А/дм<sup>2</sup>), а скорость нанесения покрытия достигает 16 мкм/мин. Следует иметь в виду, что такие высокие плотности тока реализуются только непосредственно под тампоном. В том случае, если поверхность тампона существенно меньше покрываемой детали, то время, затрачиваемое на покрытие крупной детали методом натирания, может быть бóльшим, чем при покрытии обычным погружным методом в гальванической ванне. Величина тока определяется произведением поверхности тампона на плотность тока.

Определённые ограничения на применимость способа накладывает пассивируемость катодного никеля в периоды отсутствия тока. Для придания активирующего действия в электролит никелирования вводится большее количество ионов хлора, а рН электролита обычно делают существенно ниже рН обычных слабокислых растворов.

Достоинства метода селективного электроосаждения:

- возможность нанесения покрытий вне гальванической ванны;
- возможность получать покрытия с высокой сплошностью, в подавляющем большинстве практически беспористые;
- наносить покрытия с высокой адгезией к подложке;
- возможность преднамеренного нанесения покрытия различной толщины на разных участках детали;

- производить ремонт гальванических покрытий и изделий.

### **3.2. Химический (автокаталитический) метод**

Метод основан на восстановлении ионов никеля восстановителем на каталитически активной поверхности детали. Покрываемая деталь может быть изготовлена как из металла, так и из диэлектрика.

Основными достоинствами метода являются:

- высокая равномерность покрытия по толщине;
- высокая твердость и износостойкость;
- возможность металлизировать диэлектрики.

Основными недостатками химического метода являются:

- относительно низкая скорость нанесения покрытия;
- склонность раствора к самопроизвольному разложению - «саморазряд»;
- сложность оборудования для автоматизации поддержания параметров процесса на оптимальном уровне;
- необходимость последующей термообработки покрытия ( $\approx 350^\circ\text{C}$ ) при формировании износостойкого покрытия;
- необходимость постоянной корректировки растворов химического никелирования, а в случае замены - утилизации отработанного раствора;
- относительно высокая стоимость покрытия.

Несмотря на вышеуказанные недостатки, химический метод имеет достаточно широкое распространение, так как уникальные достоинства метода (возможность нанесения равномерных по толщине покрытий и возможность металлизации пластмасс) оправдывают все негативные особенности процесса.

Химический метод может быть также реализован двумя способами.

Погружной способ. Сущность способа заключается в погружении деталей в ванну с раствором, содержащим соль никеля и восстановитель. Обязательным условием инициирования процесса химического восстановления никеля является каталитическая активность поверхности покрываемой детали. Более подробно химический способ рассмотрен в главе 6.

Способ распыления. Сущность способа заключается в одновременном напылении на поверхность детали раствора соли никеля и раствора восстановителя. Восстановление никеля происходит в тонкой плёнке на поверхности детали. Способ применяется для создания тонких слоёв металла на крупногабаритных изделиях с декоративной целью. Для тонирования на никелированную поверхность иногда наносят прозрачные износостойкие цветные лаковые покрытия.

## 4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НИКЕЛИРОВАНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В промышленной гальванотехнике для нанесения защитно-декоративных никелевых покрытий преимущественно применяют сульфатные электролиты.

Для целей гальванопластики чаще используют сульфаматные и реже сульфатные электролиты. Применение сульфаматных электролитов в гальванопластике обусловлено низкими внутренними напряжениями никелевых осадков и высокой растворимостью сульфамата никеля, что позволяет вести процесс на высоких плотностях тока (до 12 А/дм<sup>2</sup>) и получать толстые осадки с невысокими внутренними напряжениями.

Для никелирования нержавеющей стали применяются хлоридные электролиты с очень высокой концентрацией соляной кислоты (00 г/л).

Ацетатно-хлоридные электролиты иногда применяются в электронной промышленности. Такие электролиты характеризуются более низким наводороживанием, высокими рабочими плотностями тока, высокой буферной ёмкостью, незначительным уносом никеля в промывные воды<sup>12</sup>, высоким пределом прочности покрытий на разрыв, достаточно высокими допустимыми концентрациями в электролите примесей Cu, Fe и Zn. Вместе с тем такие электролиты не лишены и недостатков - высокая стоимость, низкая электропроводность, что требует более высокого напряжения при электроосаждении и высокая коррозионная агрессивность по отношению к оборудованию и упавшим на дно деталям и др.

Фторборатные и щелочные электролиты (цитратные и тартратные) в настоящее время на практике практически не применяют.

### 4.1. Сульфатные электролиты никелирования

В настоящее время разработано большое количество составов сульфатных электролитов, позволяющих получать осадки с различными физико-химическими свойствами. Практически все современные сульфатные электролиты для никелирования представляют собой разновидность электролита Уоттса (табл. 4.1.).

---

<sup>12</sup> Низкие потери никеля в промывные воды обусловлены низкой концентрацией солей никеля в электролите

**Таблица 4.1.**

Компонент	Конц., г/л	Назначение компонента
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	240÷340	Основная соль, поставщик ионов никеля
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30÷60	Активатор анода, поставщик ионов никеля
$\text{H}_3\text{BO}_3$	30÷40	Буферная добавка

Введение в электролит Уоттса блескообразующих и выравнивающих добавок позволяет получать блестящие и даже зеркально-блестящие никелевые покрытия.

Классическим примером сульфатного электролита блестящего никелирования является электролит следующего состава (табл. 4.2.):

**Таблица 4.2.**

Компонент	Конц., г/л	Назначение компонента
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	240÷340	Основная соль, поставщик ионов никеля

В настоящее время на рынке химикатов для гальванического производства предлагается очень большое количество различных электролитов никелирования, отличающихся, как правило, только добавками, которые по механизму действия обычно являются весьма схожими и взаимозаменяемыми<sup>13</sup>.

Физико-механические свойства получаемых гальванопокрытий в значительной степени зависят от состава электролита и рабочих режимов электроосаждения. Рассмотрим назначение каждого из компонентов сернокислого электролита никелирования.

#### **4.1.1. Назначение компонентов и обоснование их концентрации**

**Соли никеля.** Сульфат никеля  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  является основным компонентом в ванне никелирования. Данная соль применяется благодаря её доступности и хорошей растворимости в воде (424 г/л при 30°C). При растворении сульфата никеля образуются простые гидратированные ионы никеля (около 27%) и незаряженный комплекс  $[\text{NiSO}_4]$  (около 73%), из-за чего раствор имеет низкую электрическую проводимость. Кроме сульфата в электролит вводят также хлорид никеля  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , как дополнительный источник ионов никеля.

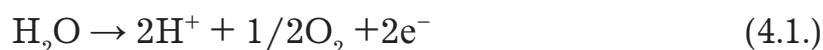
Рабочий диапазон оптимальных концентраций сульфата никеля в электролите никелирования составляет от 240 до 340 г/л.

<sup>13</sup> На идентичность добавок различных производителей указывает и тот факт, что большинство из них допускает плавный переход с одной добавки на другую без замены электролита.

Использование меньших концентраций никеля нежелательно, так как приводит к уменьшению предельной плотности тока, что, в свою очередь, вызывает необходимость снижения рабочих плотностей тока и, соответственно, скорости нанесения покрытия.

Превышение концентрации сульфата никеля выше верхнего предела (340 г/л) приводит к следующим нежелательным последствиям:

- *Солевая пассивация анода.* При очень высоких объёмных концентрациях солей никеля отвод ионов никеля от анода затрудняется из-за снижения градиента концентрации никеля у анода и в объёме раствора. В процессе растворения анода вследствие диффузионных затруднений концентрация никеля вблизи анода может увеличиться настолько, что в прианодном слое будет достигнут предел растворимости сульфата никеля. В результате поверхность анода полностью или частично покрывается кристаллами нерастворённой соли, ещё более затрудняющими диффузию ионов никеля от анода и сульфат ионов к аноду<sup>14</sup>. Вследствие солевой пассивации на аноде достигается потенциал выделения кислорода, что приводит к окислению воды по реакции:



В результате данной реакции на аноде выделяется кислород, который способствует образованию оксидных плёнок на поверхности никеля, что, в свою очередь, приведёт к ещё более глубокой пассивации никелевых анодов. Образующиеся на аноде ионы водорода приводят к подкислению электролита.

- *Увеличение уноса электролита в ванну промывки.* Потери электролита в промывные воды пропорциональны его концентрации. Так, например, при промывке деталей после никелирования в растворе, содержащем 70 г/л никеля (335 г/л  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), удельные потери никеля составляют не менее 14 г/м<sup>2</sup>.

- *Кристаллизация солей при понижении температуры электролита в нерабочее время.* Охлаждение высококонцентрированных электролитов в нерабочее время, особенно в зимний период, приводит к кристаллизации сульфата никеля на стенках, змеевиках и электрических нагревателях.

Активаторы анода. Выше было показано, что никелевые аноды чрезвычайно склонны к пассивации. Пассивация анодов приводит к

---

<sup>14</sup> Поскольку никелевые аноды в обязательном порядке заключаются в противошламовые чехлы, то вероятность возникновения солевой пассивации анода бывает довольно высокой.

дисбалансу анодного и катодного выходов по току, в результате чего концентрация ионов никеля в растворе снижается.

В качестве активаторов в электролит никелирования водят ионы хлора в виде  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{NaCl}$ <sup>15</sup>. Введение хлорида никеля более предпочтительно, так как и катион и анион этой соли являются необходимыми компонентами электролита. Иногда с целью удешевления электролита взамен хлорида никеля вводят эквивалентное количество более дешевого хлорида натрия. По сути, ионы натрия являются балластом в электролите никелирования и приводят к некоторому снижению растворимости никель-содержащих солей. Единственное положительное влияние ионов натрия заключается в том, что за счёт более высокой подвижности они несколько повышают электропроводимость электролита.

Диапазон оптимальных концентраций хлорида никеля составляет от 30 до 60 г/л.

Хлорид никеля – соль более дефицитная и дорогая, чем сульфат никеля, поэтому ее вводят в минимальном количестве, обеспечивающем активацию анодов (не менее 30 г/л). Введение в электролит хлорида никеля более 60 г/л нежелательно по следующим причинам:

- электролит становится более коррозионно-агрессивным в отношении оборудования и упавших на дно деталей;
- при высоких плотностях тока возможно выделение на аноде хлора, что является опасным с экологической точки зрения;
- увеличение концентрации ионов хлора приводит к некоторому снижению поляризации, что негативно сказывается на мелкокристалличности осадков;
- удорожание электролита из-за более высокой стоимости хлорида никеля.

Выбор конкретной концентрации хлорида никеля определяется величиной анодной плотности тока. Чем выше анодная плотность тока, тем выше вероятность пассивации анода и тем выше, соответственно, должна быть концентрация ионов хлора.

Иногда наряду с хлоридами в электролит вводят фторид натрия, однако активирующее действие фторидов на аноды слабее.

Преимущество фторидов перед хлоридами заключается в том, что они снижают вероятность образования шлама, образующегося за счёт гидролиза ионов никеля и железа, находящихся в виде примеси

---

<sup>15</sup> ПМеханизм активирующего действия ионов хлора приведён в 4.1.3. «Анодный процес»

в электролите никелирования. Эффект действия NaF основан на более высокой растворимости гидроксифторидов (NiOHF и FeOHF) по сравнению с растворимостью гидроксихлоридов (NiOHCl и FeOHCl).

Буферные добавки. Электролиты никелирования очень чувствительны к изменению кислотности, поэтому рН электролита стараются поддерживать в очень узком диапазоне ( $\pm 0,2$  единицы от оптимального значения).

Вследствие низкого перенапряжения водорода катодный процесс всегда сопровождается выделением водорода, что приводит к подщелачиванию как прикатодного слоя, так и всего объёма электролита в целом. Для стабилизации рН вводят буферные добавки. Наиболее часто в качестве буферной добавки используется борная кислота.

Известно, что буферные свойства борной кислоты при рН 4,0÷5,0 сравнительно невелики. Буферные свойства электролита с борной кислотой сильнее выражены при более высоких рН, близких к рН гидроксидообразования никеля. Вместе с тем, следует отметить, что именно такие значения рН реализуются в прикатодном слое в процессе электроосаждения никеля при достаточно высоких плотностях тока<sup>16</sup>.

Диапазон оптимальных концентраций борной кислоты составляет от 30 до 40 г/л.

Нижний предел оптимального диапазона концентрации борной кислоты обусловлен минимальной концентрацией, обеспечивающей стабилизацию рН.

Верхний предел обусловлен низкой растворимостью борной кислоты (40 г/л при 15°C и 50 г/л при 20°C)<sup>17</sup>.

В нашей стране, в большинстве европейских стран и США борная кислота в качестве буферной добавки до настоящего времени применяется довольно широко. В связи с её высокой токсичностью, обусловленной наличием в её составе бора, в некоторых странах, например в Японии, использование борной кислоты запрещено и в качестве буферной добавки применяются соли уксусной кислоты.

Более высокими буферными свойствами, чем борная кислота,

---

<sup>16</sup> Подщелачивание прикатодного слоя происходит вследствие совместного выделения водорода на катоде.

<sup>17</sup> В связи с этим необходимо отметить, что фильтрацию электролита никелирования нужно проводить только в горячей состоянии (при рабочей температуре 50 - 60°C). В противном случае значительная часть борной кислоты останется на фильтре.

обладают дикарбоновые насыщенные кислоты – янтарная, адипиновая и глутаровая. Из них наиболее эффективной является янтарная, буферные свойства которой выражены значительно сильнее, чем у борной кислоты. В присутствии янтарной кислоты рН прикатодного слоя повышается в меньшей степени. Благодаря этому верхняя допустимая плотность тока в электролите с янтарной кислотой выше, чем в электролите с борной кислотой. Высокая стоимость янтарной кислоты ограничивает её широкое применение.

Блескообразующие добавки. С целью придания никелевым покрытиям декоративного вида и блеска в электролит никелирования вводят блескообразующие добавки, как правило, органического происхождения.

Условно блескообразователи, применяемые при никелировании, подразделяются на два класса: сильные и слабые.

Сильные блескообразователи, или блескообразователи второго класса, придают осадкам значительный блеск даже на матовой поверхности при малых толщинах покрытия независимо от толщины осаждённого слоя.

В присутствии сильных блескообразователей повышается катодная поляризация, что приводит к осаждению более мелкокристаллических осадков. Как было показано выше, блескообразующие добавки (или продукты их превращений – восстановления, окисления, деградации) включаются в состав осадков, что сопровождается изменением механических свойств покрытий: возникновением внутренних напряжений, увеличением твёрдости. Большинство сильных блескообразователей увеличивают напряжения растяжения никелевых осадков. Сложение собственных растягивающих напряжений никеля с напряжениями, которые возникают в присутствии блескообразующих добавок, может приводить к увеличению хрупкости осадков, к их растрескиванию и даже к отслаиванию от основы.

Из сильных блескообразователей ранее широко применялись 1,4-бутиндиол, кумарин, пропаргиловый спирт. В настоящее время отечественными и зарубежными предприятиями в большом ассортименте производятся блескообразующие добавки, не уступающие и даже превосходящие по своим свойствам классическую добавку 1,4-бутиндиол.

Слабые блескообразователи, или блескообразователи первого класса, придают осадкам незначительный блеск, который с увеличением толщины покрытия уменьшается. Такие блескообразователи мало влияют на катодную поляризацию выделения никеля. Слабые блескообразователи вызывают внутренние напряжения сжатия, что

позволяет снизить суммарные внутренние напряжения в никелевых осадках. Наибольшее распространение из этого класса добавок получили сахарин и хлорамин Б, а также 2,6 (2,7)-дисульфонафталиновая кислота.

Пластичные, зеркально блестящие никелевые осадки с минимальными внутренними напряжениями получают при введении в электролит одновременно блескообразователей первого и второго класса.

Аналитическое определение концентрации органических блескообразователей приборными методами представляет определённые трудности, так как требует наличия специальных приборов. Одним из таких приборов, например, является прибор «Кориан-3», разработанный институтом Физической Химии и Электрохимии РАН. Работа данного прибора основана на принципе циклической вольтамперометрии.

На практике корректировку по сильным блескообразователям чаще проводят на основании тестов с помощью ячейки Хулла.

Корректировку по слабым блескообразователям удобно проводить по результатам измерения внутренних напряжений методом гибкого катода. Оптимальной концентрацией слабых блескообразователей считается такая концентрация, при которой внутренние напряжения в никелевых осадках близки к нулю<sup>18</sup>.

Необходимо отметить, что на величину блеска в значительной мере влияет и исходная шероховатость поверхности. Так, например, блестящее никелевое покрытие можно осадить на поверхности, обработанной методом шлифования, а зеркально блестящие покрытия можно получать только на полированной поверхности и желательно с подслоем блестящей меди. Получению зеркально блестящих покрытий способствует введение выравнивающих добавок.

Выравнивающие добавки. Современные электролиты блестящего никелирования содержат выравнивающие добавки, способствующие выравниванию микропрофиля (микрорельефа) покрываемого металла и уменьшению шероховатости поверхности. Сущность выравнивающего действия заключается в том, что в процессе нанесения покрытия металл в микроуглублениях осаждается быстрее, чем на микровыступах. Обычно такое сглаживание происходит под действием специальных выравнивающих добавок.

Наибольшим признанием пользуется адсорбционно-

---

<sup>18</sup> Методика измерений внутренних напряжений и методика проведения тестов с помощью ячейки Хулла приведены в приложении.

диффузионная теория выравнивания, основные положения которой получили экспериментальное подтверждение. Адсорбционно-диффузионной теории основывается на следующих положениях:

Параметр  $Rz$  (среднее арифметическое абсолютных значений отклонений наибольших максимумов и наибольших минимумов профиля), составляющий от 1 до нескольких десятков микрон, соизмерим с эффективной толщиной диффузионного слоя, которая составляет от 50 до 100 мкм. Следовательно, толщина диффузионного слоя на микровыступах будет меньше, чем в микроуглублениях, а это значит, что элементы микропрофиля будут неравнодоступны в диффузионном отношении. Характерной особенностью микропрофиля является его эквипотенциальность. Это означает, что потенциал на микровыступе равен потенциалу в микроуглублении.

Выравнивающими свойствами обладают только те добавки, которые ингибируют, т.е. замедляют процесс электроосаждения. Другим свойством, которое должно быть у выравнивающих добавок, это то, что они должны полностью расходоваться на катоде, причём механизм этого расходования может быть любой – восстановление, включение в осадок и т.п.

Как известно, в соответствии с 1-м законом Фика, при небольшой концентрации добавки её поток к поверхности определяется уравнением:

$$dc/dx = (c_0 - c_x)/\delta, \quad (4.2)$$

где  $c_0$  – концентрация добавки на внешней границе диффузионного слоя;

$c_s$  – концентрация добавки на поверхности катода;

$\delta$  – толщина диффузионного слоя.

Так как микропрофиль эквипотенциален, то  $c_s$  добавки в любой точке поверхности катода будет одинакова и, как указывалось выше, близка к нулю. Следовательно,  $(c_0 - c_s)$  на микровыступе равна  $(c_0 - c_s)$  на микроуглублении. Вследствие этого из-за меньшей толщины диффузионного слоя  $\delta$  на микровыступе поток к нему ингибирующей добавки будет больше, чем поток к микроуглублению. Большая величина потока добавки, ингибирующей процесс электроосаждения, к микровыступу и является причиной меньшей скорости электроосаждения на микровыступах, чем в микроуглублениях. Всё это, в конечном итоге, и приводит к положительному микровыравниванию и уменьшению шероховатости поверхности.

Антипиттинговые добавки. В процессе осаждения никеля на катоде совместно с металлом выделяется водород. В случае плохого смачивания поверхности детали электролитом пузырьки водорода задерживаются на покрываемой поверхности и препятствуют осаждению металла. В результате задержки пузырьков водорода на поверхности металл под пузырьками не осаждается и там образуются лунки, создающие на блестящей поверхности никеля матовые, а иногда чёрные точечные углубления – питтинг (от английского слова *pit* – ямка, язвочка). В том случае, если пузырьки водорода задерживаются на поверхности катода довольно долго, образуются не просто углубления в виде лунок, а макропоры, что резко снижает коррозионную стойкость покрытия.

В большинстве случаев питтинг возникает вследствие некачественного обезжиривания деталей, загрязнения электролита гидрофобными органическими примесями, технической водой и оседающей из воздуха пылью. Кроме того, питтингообразованию могут способствовать продукты электрохимического разложения блескообразующих добавок. Органические примеси наряду с питтингом вызывают хрупкость, потемнение и отслаивание осадков. Появлению питтинга способствует также накопление в электролите ионов железа.

Для предотвращения питтинга в электролит вводят поверхностно-активные вещества – смачиватели, снижающие поверхностное натяжение на границе металл–раствор, тем самым способствующие отрыву пузырьков водорода от металла.

Необходимо отметить, что введение антипиттинговой добавки не устраняет причину образования питтинга, но предотвращает его появление. При регулярном и чрезмерном введении в электролит поверхностно-активных смачивающих добавок электролит никелирования начинает выполнять, «по совместительству», роль обезжиривателя и в скором времени может потребоваться либо его комплексная очистка, либо полная замена. По этой причине борьба с питтингом должна быть направлена по пути профилактики загрязнения ванны никелирования. Для предупреждения питтинга следует тщательно обезжиривать поверхность деталей, следить за качеством промывных операций, чистотой раствора активации и особенно финишных промывок перед ванной никелирования, строго поддерживать кислотность электролита никелирования в заданном диапазоне и периодически чистить его от ионов железа, а также от органических примесей путем фильтрации через активированный уголь.

Другие компоненты. В промышленности иногда встречаются электролиты, в состав которых входят такие соли, как сульфат маг-

ния ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), сульфат натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), хлорид натрия ( $\text{NaCl}$ ) и формальдегид<sup>19</sup>.

Сульфат магния, несмотря на невысокую растворимость, позволяет улучшить электропроводимость электролита и получать более мягкие и светлые осадки.

В некоторых случаях сульфат натрия вводят электролит в количестве до 100 г/л для увеличения электропроводности электролита и улучшения рассеивающей способности. Вместе с тем отрицательный эффект от введения сульфата натрия в электролит никелирования превосходит эффект положительный. Введение в состав электролита никелирования индифферентного электролита (каким является сульфат натрия) нецелесообразно, поскольку это приводит к увеличению количества гидроксосоединений никеля в приэлектродном слое.

Негативное влияние сульфата и хлорида натрия на процесс электроосаждения никеля связано с уменьшением в его присутствии буферной емкости прикатодного слоя и, как следствие, облегчением образования гидроксида никеля в приэлектродном слое. В отсутствии индифферентного электролита процессы подведения ионов  $\text{H}^+$  к катоду и отвод от катода ионов  $\text{OH}^-$  осуществляются как за счет диффузии, так и за счет миграции, что препятствуют избыточному защелачиванию прикатодного слоя. При введении сульфата натрия изменяется массоперенос водородсодержащих частиц (прежде всего ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ ) в диффузионном слое; миграционный перенос в существенной степени подавляется (в частности, подавляется миграционный отвод от катода ионов  $\text{OH}^-$ ), что способствует накоплению в прикатодном слое гидроксид-ионов.

Подавление миграционного переноса отрицательно сказывается и на процесс доставки ионов никеля к поверхности катода, что понижает их концентрацию в приэлектродном слое, а, следовательно, и предельную плотность тока восстановления никеля. Это может приводить к увеличению выхода по току водорода и, как следствие, способствовать подщелачиванию прикатодного слоя. Всё вышесказанное позволяет понять причины негативного влияния индифферентных добавок, таких, как сульфат и хлорид натрия.

#### 4.1.2. Катодный процесс

Осаждение на катоде и растворение на аноде никеля происхо-

---

<sup>19</sup> По мнению многих электрохимиков включение в состав электролита никелирования формальдегида не оправдано ни с технологической, ни с экологической точки зрения.

дит со значительным торможением, особенно при комнатной температуре. По поводу высокого перенапряжения при электроосаждении и растворении никеля существует много точек зрения. Согласно А. Т. Ваграмяну высокая поляризация (перенапряжение) при электроосаждении, также как и необратимость электродных потенциалов без тока, обусловлены пассивным состоянием поверхности металла вследствие адсорбции чужеродных частиц<sup>20</sup>.

Именно поэтому среди металлов, используемых для гальванопокрытий (Ni, Cu, Zn, Cr, Sn и др.), величины токов обмена у никеля наименьшие и составляют всего  $10^{-7} \div 10^{-9}$  А/см<sup>2</sup>, что на 4÷8 порядков ниже, чем у других металлов. Склонность к пассивации и столь малые значения токов обмена и обуславливают высокую катодную поляризацию. При рабочих плотностях тока катодная поляризация достигает 0,5В. Благодаря высокой катодной поляризации становится возможным получение качественных, мелкокристаллических осадков даже из простых сернокислых электролитов. Это является одной из причин того, что комплексные электролиты никелирования в промышленности используется очень редко.

Вследствие электроотрицательности никеля при его электроосаждении совместно с никелем на катоде всегда восстанавливаются ионы водорода по реакции:



Поляризационные кривые выделения водорода и никеля показаны на рисунке 4.1.

Кривая 1 соответствует реакции  $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$ . Кривая 2 отвечает реакции выделения водорода при рН 3.

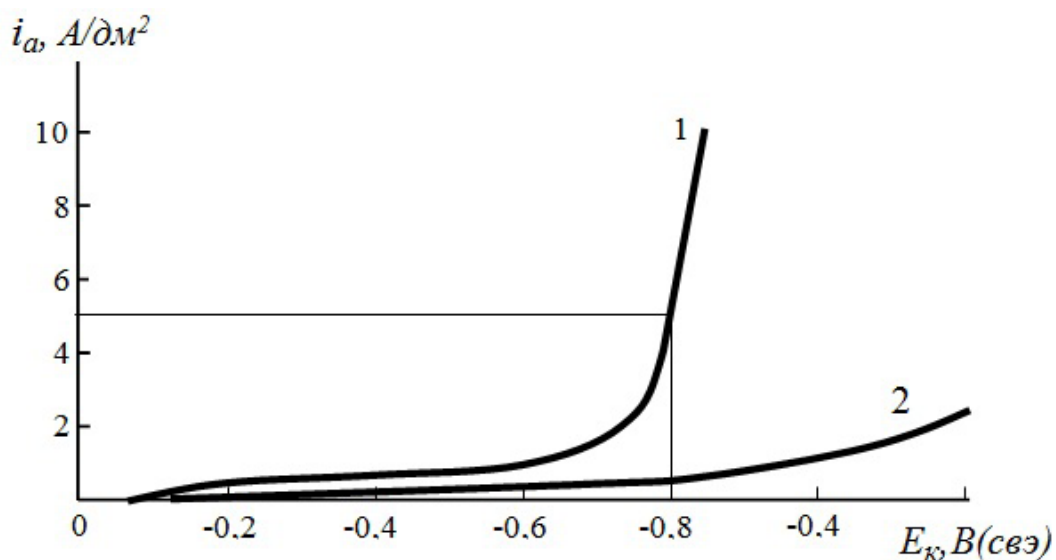
Увеличение плотности тока приводит к повышению выхода по току никеля за счёт более высокого роста скорости выделения никеля в сравнении с ростом скорости выделения водорода. При оптимальных условиях и рН 4÷5 выход по току никеля достигает 95÷97%.

Расход ионов водорода за счёт их восстановления приводит к подщелачиванию прикатодного слоя.

Выше было показано, что рН электролитов никелирования может находиться в диапазоне рН 4,0÷5,0. Так как концентрация ионов

---

<sup>20</sup> В работах А. Т. Ваграмяна активация поверхности никеля в растворах их сульфатов проводилась высокотемпературным методом (эксперименты проводились в герметичных автоклавах при повышенных давлениях и температурах). В условиях полной десорбции, начиная с температуры 175-225°С, измеренные потенциалы металлов сдвигаются в сторону электроположительных значений и соответствуют равновесному значению потенциала никеля, рассчитанному на основании термодинамических данных.



**Рис. 4.1.** Парциальные поляризационные кривые катодного процесса выделения никеля и водорода

водорода в объёме электролита незначительна ( $10^{-4} \div 10^{-5}$  г-ион/л), то в прикатодном слое она снижается до значений, при которых образуются гидроксиды и основные соли никеля. рН гидратообразования зависит от природы солей, их концентрации и температуры раствора, и находится при рН 6,7 и выше<sup>21</sup>. Появление гидроксидов в прикатодном слое приводит к их включению в никелевое покрытие, снижению его качества, а также к блокированию части поверхности и, соответственно, к уменьшению истинной поверхности, на которой происходит электроосаждение металла. Последнее сопровождается увеличением реальной плотности тока, которая становится выше допустимой. В результате этого покрытие становится щероховатым и появляется «подгар» по краям изделия. Кроме того, появление на поверхности детали плёнки гидроксидов затрудняет диффузионные процессы, что приводит к обеднению прикатодного слоя ионами никеля и снижению выхода по току металла. Обычно максимальное значение применяемой катодной плотности тока (допустимая плотность тока  $i_{\text{доп}}$ ) при электроосаждении металлов составляет  $1/2 \div 1/3$  от предельной диффузионной плотности тока. Однако при никелировании  $i_{\text{доп}}$  ограничивается не столько понижением концентрации ионов никеля в прикатодном слое, сколько величиной рН образования труднорастворимых соединений никеля. Таким образом, в электролитах с высокими значениями рН реально допустимая катодная плотность тока лимитируется гидроксидообразованием и, как прави-

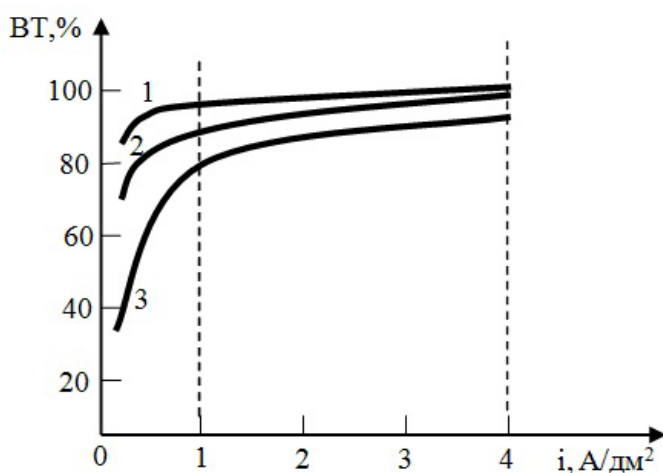
<sup>21</sup> При концентрации ионов никеля 1М, рН начала гидроксидообразования ионов никеля равно 6,7.

ло, при комнатной температуре и без перемешивания не превышает 2 – 3 А/дм<sup>2</sup>.

В том случае, когда используются более кислые электролиты (рН < 4) подщелачивание прикатодного слоя положительно сказывается на ходе катодного процесса, так как способствует стабилизации рНs на оптимальном уровне (рН ≈ 4,5).

На рисунке 4.2. представлена зависимость выхода по току от плотности тока при различных значениях рН и температуры.

Из рисунка 4.2. следует, что в области низких плотностей тока снижение рН приводит к существенному снижению выхода по току (кривые 1 и 2 при плотности тока 1 А/дм<sup>2</sup>).



**Рис. 4.2.** Зависимость выхода по току никеля от плотности тока и рН в сульфатном электролите:

- 1. - рН = 5,3, t° 52°C;
- 2. - рН = 1,9, t° 52°C;
- 3. - рН = 1,9, t° 25°C

литы и приближается к оптимальному. Таким образом, в результате подщелачивания приэлектродного слоя при высоких плотностях тока выход по току никеля остаётся на достаточно высоком уровне.

Практика показывает, что в более кислых электролитах можно работать при более высоких плотностях тока (до 5 А/дм<sup>2</sup>). В электролитах с повышенным значением рН работать при высоких плотностях тока не рекомендуется, так как вследствие образования гидроксидов осадки никеля получаютя тёмные и хрупкие.

Ввиду того, что с увеличением температуры поляризация разряда ионов никеля снижается быстрее, чем разряда ионов водорода, температурный фактор также оказывает существенное влияние на соотношение скоростей процессов выделения никеля и водорода. С повышением температуры выход по току никеля растёт (кривые 2 и 3).

С увеличением плотности тока до 4 А/дм<sup>2</sup> выход по току никеля в кислых растворах (рН = 1,9) приближается к значениям выхода по току в растворах с рН = 5,3 (кривые 1 и 2 при плотности тока 4 А/дм<sup>2</sup>).

Высокий выход по току в кислых растворах при повышенных плотностях тока обусловлен тем, что в первые моменты электролиза вследствие интенсивного выделения водорода рН приэлектродного слоя становится выше, чем в объёме электролита и приближается к оптимальному.

Помимо плотности тока, рН и температуры выход по току зависит от состава электролита. Для увеличения выхода по току необходимо увеличивать концентрацию ионов никеля и применять перемешивание электролита. Введение ионов хлора также способствует увеличению выхода никеля по току.

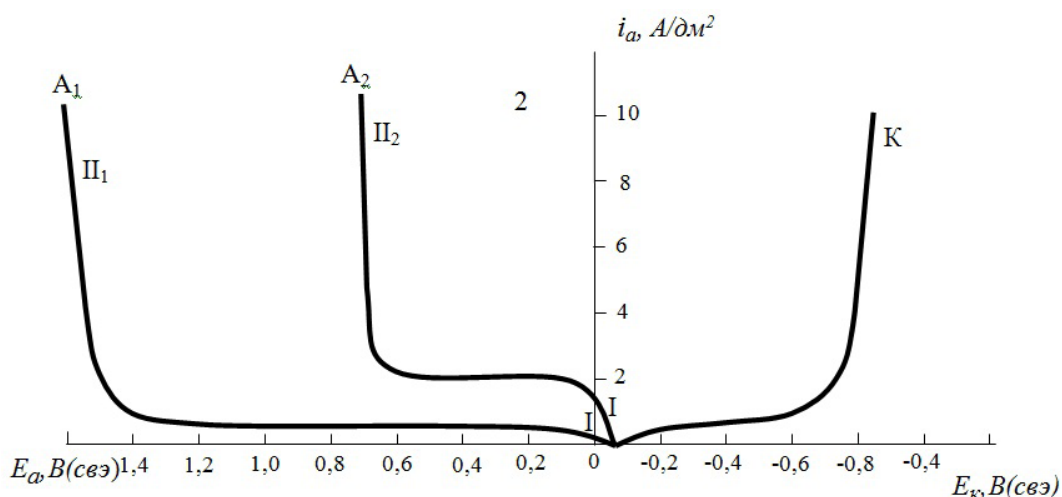
#### 4.1.3. Анодный процесс

Как было показано выше, из-за пассивации никеля растворение никелевых анодов в сернокислом растворе протекает при значительной анодной поляризации. Пассивация анодов является крайне нежелательным процессом, так как в процессе электроосаждения происходит обеднение электролита по никелю.

Для активации никелевых анодов в электролит добавляют хлориды никеля или натрия, в присутствии которых анодная поляризация значительно снижается и скорость анодного растворения никеля возрастает.

Активирующее действие хлоридных солей объясняется специфической адсорбцией ионов хлора, в результате чего с поверхности никеля вытесняется кислород, гидроксильные ионы и другие пассивирующие никель чужеродные частицы.

Влияние ионов хлора на анодное поведение никеля представлено на рисунке 4.3.

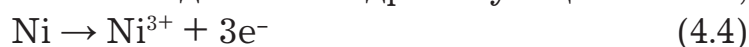


**Рис. 4.3.** Поляризационные кривые процесса никелирования:  
 К – катодная кривая;  $A_1$  и  $A_2$  – анодные кривые;  
 $A_1$  – электролит не содержит  $Cl^-$ ;  $A_2$  – электролит содержит  $Cl^-$ ;  
 I – равномерное растворение Ni анода; II<sub>1</sub> – выделение кислорода;  
 II<sub>2</sub> – растворение Ni анода с образованием шлама.

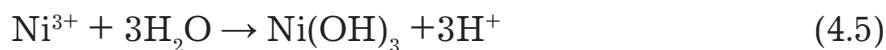
Ход кривой ( $A_1$ ) показывает, что в отсутствие хлоридов никелевые аноды пассивируются уже при плотности тока  $0,2 \div 0,3$  А/дм<sup>2</sup>.

По мере формирования пассивной плёнки потенциал анода сдвигается в положительную сторону.

При достижении анодом потенциала выше +0,35В (с.в.э.) становится возможным окисление никеля до легко гидролизующегося  $\text{Ni}^{3+}$ ,



При появлении в электролите ионов никеля ( $\text{Ni}^{3+}$ ) происходит гидролиз:

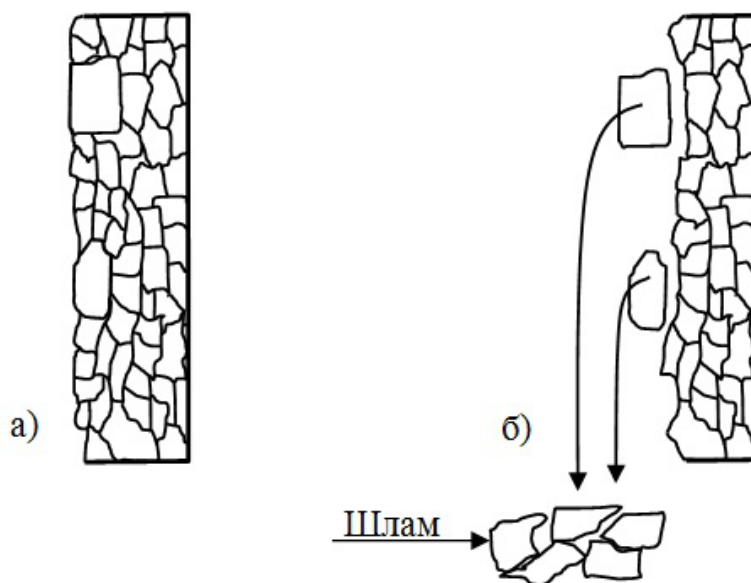


Образующийся на поверхности никеля оксид  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  является неэлектропроводным, в результате чего аноды пассивируются ещё более глубоко.

При полной пассивации потенциал анода сдвигается от равновесного значения в положительную сторону почти на 2 вольта (кривая  $A_1$ ).

Введение в электролит ионов хлора пассивация анодов начинается при значительно более высоких анодных плотностях тока (более 2 А/дм<sup>2</sup>, кривая  $A_2$ ).

В процессе растворения никелевые аноды довольно сильно шламят. Основной причиной шламообразования является неоднородность кристаллической структуры анодного металла на уровне кристаллитов (зёрен металла), заключающаяся в большом различии их размеров. В процессе растворения в первую очередь растворяются более мелкие зёрна, а крупные зёрна, не успев раствориться, теряют связь с анодом, выкрашиваются и образуют шлам. Схема шламообразования в процессе растворения анодов показана на рисунке 4.4.



**Рис. 4.4.** Схема процесса образования шлама в процессе растворения анодов: а) до начала анодного растворения. б) в процессе растворения

Шлам, попадая в электролит и на поверхность покрываемой детали, включается в растущий осадок, что приводит к шероховатости покрытий. Наибольшему шламообразованию подвержены литые аноды, так как они имеют неоднородную по размеру крупнокристаллическую структуру. Катаные аноды предпочтительнее – их структура более однородна и мелкокристаллическа.

В настоящее время промышленностью выпускаются аноды из никеля марок НПА1, с содержанием никеля 99,7% и НПА2, с содержанием никеля 99%. Аноды изготавливаются методом горячей прокатки в виде полос прямоугольного сечения толщиной от 4 до 12 мм, либо в виде стержней овального сечения с осями 80x35 мм, либо в виде нарубленных кусочков из катаного или электролитического никеля Н-1 размером 25x25 мм, помещённых в титановые корзины. Благодаря большой поверхности насыпных анодов, они менее склонны к пассивации.

Помимо обычных никелевых анодов промышленностью выпускаются специальные непассивирующиеся аноды марки НПАН<sup>22</sup>. В качестве активаторов в состав таких анодов входит 0,002 – 0,01% серы и 0,03-0,3% кислорода в виде сульфидов и оксидов, соответственно. С целью измельчения кристаллической структуры непассивирующиеся аноды сразу после прокатки подлежат закалке. Серосодержащие аноды значительно меньше подвержены пассивации и могут «работать» при более высоких анодных плотностях тока.

Пластинчатые аноды изготавливают в виде узких (120-150 мм) вертикально навешиваемых пластин. Расстояние между такими пластинами должно быть 25-30 мм. Такая конструкция анодов благоприятно сказывается на работе тыльной стороны анода. Кроме того, небольшие узкие аноды легче извлекать из ванны для осмотра и замены.

Пластинчатые аноды по мере растворения уменьшаются в размере, что приводит к увеличению плотности тока и, как следствие, к их пассивации. После растворения основной массы анодов остаётся верхняя нерастворившаяся часть – «обсоски», которые требуют утилизации или переплавки.

Аноды овального сечения более толстые, имеют большую рабочую поверхность, в процессе растворения их поверхность уменьшается значительно медленнее.

Наиболее предпочтительными являются насыпные аноды, которые представляют собой титановые корзины с помещёнными в них

---

<sup>22</sup> НПА – никель полуфабрикатный анодный, НПАН – никель полуфабрикатный анодный непассивирующийся.

нарубленными кусочками никеля (анодный материал). По мере растворения анодного материала содержимое корзины опускается (проседает) вниз. Этот процесс легко контролировать визуально, что позволяет регулярно добавлять анодный материал до полной загрузки корзины. Насыпные аноды являются практически безотходными и благодаря развитой поверхности позволяют работать на низких анодных плотностях тока, что очень важно с точки зрения предупреждения пассивации.

Во избежание загрязнения электролита анодным шламом никелевые аноды обязательно заключают в чехлы из хлориновой или полипропиленовой ткани. Предпочтение следует отдать полипропиленовой ткани, так как при случайном перегреве электролита выше 70°C хлориновая ткань может давать усадку со значительным увеличением плотности. Слишком плотная ткань затрудняет диффузию ионов никеля от анода в объём раствора настолько сильно, что пассивация никелевых анодов становится неизбежной даже при достаточно высокой концентрации ионов хлора.

В процессе работы поры в ткани в значительной мере забиваются нерастворимыми частицами шлама или гидроксидов, поэтому, в зависимости от интенсивности работы ванны никелирования, чехлы должны сниматься и простирываться от 1 до 4 раз в месяц. При снятии чехлов одновременно проводится визуальный контроль состояния анодов и, при необходимости, их замена.

#### ***4.1.4. Влияние параметров и режимов осаждения на свойства никелевых покрытий***

Структура и свойства никелевых покрытий в значительной мере зависят от таких параметров электролиза, как природа и концентрация разряжающихся ионов, рН электролита, плотность тока, температура, перемешивание, интенсивность фильтрации и наличие примесей. Все они находятся в тесной взаимосвязи между собой и отклонение каждого из параметров, неизбежно приводит к необходимости корректировки других.

##### ***4.1.4.1. Влияние кислотности электролита***

Значение рН сернокислого электролита никелирования должно находиться в довольно узком диапазоне (рН 4,0÷5,0).

Нижняя граница рН обусловлена несколькими причинами:

- При снижении рН катодный выход по току никеля снижается. Значительное превышение анодного выхода по току никеля над катодным может привести к пересыщению электролита по ионам никеля.

Для соблюдения постоянства концентрации ионов никеля необходимо организовать процесс таким образом, чтобы анодный выход по току был несколько выше катодного. Превышение анодного выхода по току необходимо для компенсации потерь никеля при проведении операций промывки, фильтрации, потерь в системе вентиляции с аэрозолями, потерь при стирке анодных чехлов и других (случайных) потерь. В промышленных электролитах, работающих в оптимальном режиме, анодный выход по току составляет около 100%, а катодный 95÷97%. Как правило, такое соотношение выходов по току отвечает условию постоянства концентрации ионов никеля в растворе.

- При снижении рН увеличивается выход по току водорода. Выделяющийся на катоде атомарный водород может внедряться в кристаллическую структуру металла основы, молизоваться в дефектах кристаллической структуры, развивать там большие давления, что может приводить к водородному охрупчиванию. Кроме того, увеличение количества выделяющегося водорода увеличивает вероятность возникновения питтинга.

Верхняя граница рН лимитируется интенсивным гидроксидообразованием в прикатодном слое. Основные соли никеля, входящие в состав покрытия, делают его хрупким, шероховатым с темным жёлто-коричневым оттенком.

При работе с рН, близким к 5,0, в состав электролита желательно вводить 5÷6 г/л фторида калия, предупреждающего образование малорастворимых гидроксихлоридов никеля и железа.

Следует отметить, что измерение кислотности допускается только с помощью хорошо откалиброванного рН-метра. Применение индикаторной бумаги недопустимо, так как чувствительность индикаторной бумаги значительно ниже допустимого интервала рН электролита никелирования.

Кислотность электролита и плотность тока являются очень важными и взаимосвязанными параметрами электролита никелирования.

#### **4.1.4.2. Влияние катодной плотности тока**

Катодная плотность тока определяет производительность процесса никелирования. Современные электролиты никелирования могут работать в широкой области плотностей тока (от 0,5 до 8 А/дм<sup>2</sup>). Широкий диапазон допустимых рабочих плотностей тока обуславливает высокую кроющую способность электролита.

Применяемая катодная плотность тока обусловлена такими факторами, как: температура, рН электролита, концентрация ио-

нов никеля, наличие и интенсивность перемешивания. Нижняя граница  $0,5 \text{ А/дм}^2$  соответствует минимальной плотности тока, при которой получают никелевые осадки удовлетворительного качества. Верхняя граница диапазона плотностей тока  $8 \text{ А/дм}^2$  лимитируется диффузионными ограничениями и её превышение приводит к дендритообразованию.

Оптимальная катодная плотность тока для большинства электролитов никелирования находится в более узком диапазоне  $3,5 - 5,0 \text{ А/дм}^2$ . Скорость осаждения никеля при плотности тока  $5 \text{ А/дм}^2$  составляет  $\approx 1 \text{ мкм/мин}$ . Использование плотностей тока ниже  $3,5 \text{ А/дм}^2$  нежелательно, так как уменьшается скорость осаждения никеля и снижается интенсивность блеска. При плотностях тока выше  $5 \text{ А/дм}^2$  возникает опасность пригаров на крайних деталях, поэтому требуется более интенсивное перемешивание, повышенная температура, более низкий рН и желательна замена борной кислоты на добавку, обеспечивающую более сильное буферирование.

#### **4.1.4.3. Влияние анодной плотности тока**

Оптимальная величина анодной плотности в современных электролитах находится в диапазоне  $2,0 \div 3,0 \text{ А/дм}^2$ . При оптимальной катодной плотности тока  $4 \text{ А/дм}^2$ , для обеспечения анодной плотности тока  $2,0 \text{ А/дм}^2$  и ниже, требуется превышения анодной поверхности над катодной в 2 раза, что технически не всегда выполнимо – для этого нужны аноды насыпного типа. Работа анодов при плотностях тока выше  $3 \text{ А/дм}^2$  невозможна из-за их пассивации.

Наибольшее влияние на выбор величины катодной и анодной плотностей тока оказывает температура электролита.

#### **4.1.4.4. Влияние температуры электролита**

Увеличение температуры электролита позволяет в значительной мере снизить диффузионные ограничения и, как следствие, увеличить допустимую плотность тока. Оптимальной температурой является  $55 \div 60 \text{ }^\circ\text{С}$ .

Работа при температурах ниже  $50 \text{ }^\circ\text{С}$  приводит к необходимости снижения плотности тока. Так, например, при температуре  $18 \div 25 \text{ }^\circ\text{С}$  и в отсутствии перемешивания величина катодной плотности тока, как правило, не должна превышать  $1,5 \text{ А/дм}^2$ . Работа при низких температурах приводит также к увеличению хрупкости покрытия и большей вероятности появления питтинга.

При повышении температуры до  $55 \div 60 \text{ }^\circ\text{С}$  катодная плотность тока может быть увеличена до  $4 - 5 \text{ А/дм}^2$ . Увеличение температуры

выше 60 °С приводит к снижению блеска и чрезмерному испарению электролита.

#### **4.1.4.5. Влияние перемешивания электролита**

Перемешивание электролита, так же как и повышение температуры, способствует ускорению диффузионных процессов и поэтому позволяет увеличить допустимую катодную плотность тока в 1,5 – 2 раза. Кроме того, перемешивание снижает вероятность образования питтинга, так как способствует отрыву пузырьков водорода от поверхности катода.

Перемешивание осуществляется либо барботажем электролита сжатым воздухом, либо с помощью эжекторных форсунок. При использовании сжатого воздуха следует обеспечить его чистоту и отсутствие масла.

Достоинства эжекторного перемешивания - при использовании этого метода исключается вероятность загрязнения электролита маслом и снижается насыщение электролита кислородом воздуха, способствующее более ранней пассивации никелевого покрытия в процессе извлечения деталей из ванны и их транспортировки в ванну хромирования.

Иногда с целью снижения питтингообразования ванны никелирования оборудуют устройствами периодического встряхивания подвесных приспособлений с деталями. Встряхивание способствует не только удалению прилипших пузырьков водорода, но и создаёт эффект перемешивания.

Покачивание катодных штанг также даёт положительный эффект.

#### **4.1.4.6. Влияние примесей**

Электролиты никелирования чрезвычайно чувствительны к примесям. Загрязнение электролита примесями возможно вследствие следующих причин:

- коррозионное растворение деталей, упавших на дно ванны (примеси соответствуют составу металла упавших деталей);
- неаккуратная чистка анодных и катодных штанг и контактных поверхностей опор-ловителей приводит к загрязнению электролита примесями меди;
- использование низкосортных химикатов и некачественной воды при приготовлении электролита;
- коррозионное разрушение основного и вспомогательного оборудования вследствие нарушения футеровки металлических ванн,

либо при использовании коммуникаций, фильтровальных установок и другого оборудования из некоррозионностойких материалов;

- использование низкосортного анодного материала;
- некачественная промывка деталей перед операцией никелирования;
- уровень электролита в технологических ваннах выше, чем уровень воды в промывных ваннах<sup>23</sup>;
- подвески с деталями находятся в ванне никелирования без тока;
- сжатый воздух, применяемый для перемешивания, не очищен от масла;
- применение случайных и непромытых ёмкостей при приготовлении и корректировке электролита;
- попадание органических загрязнений из непростиранных и невыщелоченных анодных чехлов;
- накопление продуктов электрохимического разложения блескообразующих добавок;
- коррозионное растворение деталей при загрузке в ванну без тока и в первые минуты электролиза;
- коррозионное растворение непрокрываемых участков на сложнопрофилированных деталях (отверстия, узкие пазы и т.п.).

Трудно устранить лишь три последние причины. Всё остальное является следствием низкой технологической дисциплины на предприятии. Организационные мероприятия по устранению вышеперечисленных причин загрязнения никелевых электролитов позволяет существенно сократить частоту очистки электролита. Здесь будет уместно напомнить, что основной задачей технолога является не «лечение» ванн (их очистка), а профилактика загрязнения ванн. Если ванны загрязняются, то в первую очередь нужно найти и устранить причину загрязнения.

Вредными примесями в никелевом электролите являются, прежде всего, соли тех металлов, которые выделяются на катоде при бо-

---

<sup>23</sup> Широко распространённая на производстве причина загрязнения электролитов обусловлена ошибками при проектировании гальванических ванн, связанными с более высоким уровнем электролита в ванне никелирования по сравнению с уровнем воды в промывных ваннах. В этом случае верхняя часть подвесных приспособлений не промывается. Уровень переливного кармана в последней ступени каскадной ванны промывки должен быть всегда выше уровня электролита в технологической ванне. Наибольшую опасность загрязнения данная причина представляет в барабанных линиях никелирования из-за большей поверхности конструктивных элементов барабанной установки.

лее положительном потенциале, чем потенциал осаждения никеля.

Вследствие малой концентрации, примесные металлы всегда выделяются на предельном для данного металла токе. По этой причине абсолютное количество восстанавливающихся на катоде примесей зависит только от их концентрации в растворе и не зависит от общей плотности тока. Отсюда следует, что загрязнение никелевого покрытия соосажденными металлическими примесями будет выше в области низких плотностей тока.

Наиболее часто электролиты никелирования загрязняются ионами железа и меди. При наличии железа в электролите в количестве 1 г/л никелевые покрытия отслаиваются и самопроизвольно растрескиваются уже в процессе нанесения покрытия. При значительных загрязнениях железом электролит никелирования приобретает оттенок болотной зелени.

Медь и цинк, включаясь в осадок, делают его пятнистым. Уже при содержании 0,01 – 0,02 г/л цинка на никелевом осадке появляются тёмные полосы, а при более высоких концентрациях цинка весь катод покрывается губчатым осадком чёрного цвета.

Совместное выделение цинка и никеля объясняется, по видимому, тем, что выделение цинка на катоде из кислых растворов протекает при значительно меньшей поляризации, чем выделение никеля.

Свинец, присутствуя в электролите даже в небольших количествах, способствует образованию тёмного чешуйчатого осыпающегося осадка. Если в электролите образуется сернокислый свинец, то он может действовать как механическая примесь.

Хром даже в очень малых количествах снижает выход по току никеля. При концентрации хрома более 0,1 г/л никель на катоде вообще не выделяется. Попадание хрома в электролит никелирования может происходить в результате плохой промывки подвесных приспособлений, если на них производится и никелирование и хромирование деталей.

Хрупкие осадки получаются также в присутствии серы, которая включается в осадок за счёт восстановления органических серо-содержащих добавок. Сера в электролит может попадать также при растворении неpassивирующихся анодов.

Алюминий в виде гидроксидов действует как механическая примесь, вызывая шероховатость и пористость.

Допустимое содержание, г/л: меди, цинка и кадмия 0,01 каждого, свинца 0,001, железа 0,1.

При загрязнении электролита механическими примесями (ча-

стички шлама, пыль) образуются шероховатые покрытия.

Органические примеси могут привести к образованию питтинга и, как следствие, к точечной пористости.

#### 4.2. Сульфаматные электролиты никелирования

Сульфаматные электролиты содержат соль никеля сульфаминовой кислоты  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (300 – 800 г/л),  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (12-15 г/л),  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (30 – 40 г/л), рН 3,6 – 4,5 (рН корректируют сульфаминовой кислотой). Растворимость сульфамата никеля значительно выше, чем сульфата. Поэтому сульфаматные электролиты обычно более концентрированные по металлу и, следовательно, позволяют осаждать никель при более высоких плотностях тока. Рабочий интервал катодных плотностей тока составляет от 3 до 20 А/дм<sup>2</sup> (зависит от концентрации солей никеля, рН, температуры, интенсивности перемешивания раствора). Выход по току около 98 – 99 %.

Ниже приведён один из составов сульфаматного электролита (г/л) и режимы его работы:

Сульфамат никеля ( $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) ...	300÷800
Хлорид никеля ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) .....	12÷15
Кислота борная ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) .....	30÷40
Сахарин .....	0,25÷0,5
рН .....	3,6÷4,5
Плотность тока катодная $i_k$ , А/дм <sup>2</sup> .....	3÷20
Плотность тока анодная $i_a$ , А/дм <sup>2</sup> .....	0,5÷2,5
Температура электролита, °С .....	50÷60

Сульфаматные электролиты имеют лучшие буферные свойства, чем сульфатно-хлоридные с борной кислотой, но по склонности к образованию питтинга на поверхности осаждаемого никеля, они не имеют преимуществ перед другими электролитами и антипиттинговые добавки обязательно входят в их состав.

Осадки никеля, полученные из сульфаматных электролитов, отличаются от осадков из сульфатно-хлоридных электролитов, прежде всего низкими внутренними напряжениями, а также высокой твердостью (микротвердость 2,5 – 3,5 ГПа) и высоким электросопротивлением. Низкие внутренние напряжения связаны с включением в осадки серы. Источником серы являются продукты окисления аниона сульфаминовой кислоты, подвергающиеся гидролизу с образованием  $\text{SO}_3^{2-}$ , способного восстанавливаться на катоде до элементарной серы. Массовая доля серы в осадках никеля находится в пределах от 0,005 до 0,014%. Механические свойства никеля зави-

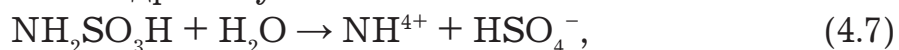
сят от количества включенной серы. Так, при концентрации серы в никеле менее 0,008% в осадках возникают внутренние напряжения растяжения, а при концентрации серы более 0,008% они уменьшаются и переходят в напряжения сжатия. Иногда для минимизации и стабилизации низких внутренних напряжений в электролит вводят 0,25 – 0,5 г/л сахарина. Минимальные внутренние напряжения соответствуют концентрации сульфамата никеля около 600 г/л, рН 3,5 – 4,0, температуре 50 – 55 °С, катодной плотности тока 5 – 12 А/дм<sup>2</sup> при перемешивании раствора.

Благодаря низким внутренним напряжениям никелевые покрытия из сульфаматных электролитов применяют в гальванопластике для нанесения толстых осадков с низкими внутренними напряжениями.

Повышенное электрическое сопротивление ( $\rho = 8,6$  мкОм/см против  $\rho = 7,0$  мкОм/см для металлургического никеля) обусловлено большим количеством посторонних включений: водорода, кислорода, азота и серы.

Сульфаматные электролиты применяют также для никелирования стальных деталей, подвергающихся при эксплуатации ударной нагрузке; в электролитическом формовании при изготовлении емкостей для хранения низкотемпературных жидкостей, а также для изготовления деталей аппаратов авиакосмической техники.

К недостаткам сульфаматных электролитов относится их высокая стоимость и невысокая стабильность. Сульфаминовая кислота в растворе подвергается гидролизу:



скорость которого увеличивается при температуре выше 50°С и повышенной кислотности. Кроме того, ионы  $\text{Ni}^{2+}$  являются катализаторами гидролиза. Продукты гидролиза ухудшают качество осадков никеля (повышаются внутренние напряжения). При содержании  $\text{SO}_4^{2-}$  в количестве, превышающем 2,5%, осадки никеля получают черными и хрупкими. Концентрированные сульфаминовокислые электролиты (400 – 600 г/л сульфамата никеля), содержащие ионы хлора (активаторы анода) почти не подвергаются гидролизу при температуре 50 – 55°С и рН 3,5. Однако введение ионов хлора приводит к увеличению внутренних напряжений осадков никеля и поэтому концентрация хлорида никеля в сульфаматных электролитах меньше (12 – 15 г/л), чем в сульфатно-хлоридных (30 – 60 г/л).

### 4.3. Хлоридные электролиты никелирования

Электролиты содержат следующие компоненты:

Хлорид никеля ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) .....	200 – 300 г/л
Кислота борная ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) .....	30 – 40 г/л
Кислота соляная ( $\text{HCl}$ ) .....	до рН 2,0.
Температура электролита .....	40 – 70°C.
Катодная плотность тока .....	3 – 10 А/дм <sup>2</sup> .
Выход по току никеля .....	около 100%.

Электролит менее склонен к питтингообразованию и имеет более высокую электрическую проводимость, чем другие электролиты никелирования в отсутствии солей щелочных металлов. Осадки, полученные из хлоридного электролита, характеризуются мелкокристаллической структурой, большой твердостью (до 4,0 ГПа), но имеют высокие внутренние напряжения (280 – 350 МПа).

### 4.4. Ацетатно-хлоридные электролиты никелирования

Основными компонентами ацетатно-хлоридных электролитов являются:

Ацетат никеля ( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) .....	75-125 г/л
Кислота соляная .....	1,5 мл/л
Уксусная кислота ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) .....	до рН 4,0-4,5.
Температура электролита .....	50°C.

Интервал рабочих плотностей тока зависит от концентрации ацетата никеля и рН электролита.

В электролитах с концентрацией ацетата никеля 75 г/л и при рН 4,5 интервал катодных плотностей тока от 1 до 10 А/дм<sup>2</sup>. При рН 4,0 катодная плотность тока может достигать 20 А/дм<sup>2</sup>. Выход по току никеля изменяется от 65 до 90%.

В электролите с концентрацией ацетата никеля 125 г/л при рН 4,5 интервал рабочих плотностей тока составляет 1÷22 А/дм<sup>2</sup>, выход по току никеля около 90%. При рН 4,0 допустимая плотность тока увеличивается до 60 А/дм<sup>2</sup>, а выход по току падает до 65-75%.

Ацетатно-хлоридный электролит имеет хорошие буферные свойства, максимальная буферная емкость приходится на интервал рН 4,0-5,5, соответствующий рК уксусной кислоты. Ацетатно-хлоридные электролиты являются комплексными. Они содержат как катионные комплексы  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})]^+$ ,  $[\text{NiCl}]^+$ , на долю которых приходится около 35% от всех никельсодержащих компонентов, так и не-

заряженные комплексы  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2]^0$  и  $[\text{NiCl}_2]^0$  (около 40%), и около 25% приходится на «простые» ионы  $\text{Ni}^{2+}$ .

Электролиты характеризуются повышенными значениями рН гидроксидообразования (7,4-7,3), что является следствием пониженной концентрации солей никеля в растворе и связыванием основной части никеля в комплексные соединения.

При разряде комплексных катионов никеля, например, ацетатного комплекса по реакции:  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})]^+ + 2e^- \rightarrow \text{Ni} + \text{CH}_3\text{COO}^-$ , в прикатодном слое высвобождаются ацетат-анионы. Появление анионов  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  в диффузионном слое вызывает дополнительный миграционный поток положительно заряженных никельсодержащих компонентов и ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Таким образом, в комплексных ацетатно-хлоридных электролитах, доставка никельсодержащих и водородсодержащих частиц к поверхности катода осуществляется как диффузией и миграцией, так и дополнительным миграционным потоком. В результате этого имеет место ускорение массопереноса к катоду никельсодержащих и водородсодержащих частиц, приводящее к поддержанию их стабильной и высокой концентрации в прикатодном слое. Перечисленные выше свойства ацетатно-хлоридного электролита никелирования позволяют использовать высокие плотности тока.

Рассеивающая способность ацетатно-хлоридного электролита выше рассеивающей способности сульфатно-хлоридного электролита.

Осадки никеля пластичны, имеют повышенную микротвердость от 2,5 до 3,2 ГПа, пониженные внутренние напряжения (15-30 МПа) и удельное электросопротивление, приближающееся к электросопротивлению металлургического никеля.

Никелевые покрытия, полученные из ацетатно-хлоридных электролитов с пониженным содержанием солей никеля, отличаются улучшенными физико-механическими свойствами.

Пористость никелевых покрытий снижается при уменьшении концентрации солей никеля. Малопористые покрытия получают при толщине более 12 мкм.

## 5. НИКЕЛИРОВАНИЕ ЛЁГКИХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

На детали из алюминия, титана, цинковых сплавов и нержавеющей стали никелевые покрытия наносят в защитно-декоративных целях и для придания специальных свойств, в частности:

- повышение износостойкости и поверхностной твёрдости;
- улучшение декоративных качеств;
- защита от коррозии;
- улучшение паяемости;
- в качестве подслоя под другие гальванические покрытия.

Трудности нанесения гальванических покрытий на лёгкие металлы обусловлены главным образом высоким электроотрицательным потенциалом этих металлов и высокой склонностью к окислению с образованием очень тонкой и плотной поверхностной оксидной плёнки. Несмотря на малую толщину и невысокую механическую прочность, оксидная плёнка обеспечивает достаточно высокую коррозионную стойкость этих металлов.

Наличие на поверхности этих металлов оксидной плёнки препятствует получению удовлетворительного сцепления покрытия с основой. В связи с этим нанесение гальванических покрытий на алюминий и другие лёгкие металлы сопряжено со значительными технологическими затруднениями. Основной причиной технологических трудностей является способность пассивных плёнок самовосстанавливаться. Проблема состоит в том, что после снятия пассивной плёнки и извлечения деталей из активирующего раствора детали вновь мгновенно пассивируются под действием промывной воды и кислорода воздуха.

### Другие осложняющие факторы:

- электроотрицательность лёгких металлов приводит к контактному выделению на их активированной поверхности других менее электроотрицательных металлов в виде рыхлой и плохо сцеплённой плёнки;
- растравливание амфотерного алюминия при его контакте как с кислотами, так и со щелочными электролитами;
- наличие в алюминии и титане микропор, в которых может задерживаться электролит;
- наличие в алюминии и титане сорбированных газов;
- различие температурных коэффициентов линейного расширения лёгких металлов и металлов покрытия.

Все вышеперечисленные причины прямо или косвенно препят-

ствуют прочному сцеплению осаждаемых покрытий с поверхностью деталей из лёгких металлов. Поэтому при нанесении покрытий на легкие металлы необходимо решить следующие задачи:

- удалить тонкую природную оксидную плёнку;
- предотвратить её регенерацию;
- ограничить реакцию контактного обмена и выделение рыхлого слоя металла.

### ***5.1. Способы осаждения никелевых покрытий на алюминий и его сплавы***

Из существующих способов, рекомендуемых для осаждения металлов на алюминий и его сплавы, следует выделить три способа, которые нашли достаточно широкое применение в промышленности.

#### ***5.1.1. Осаждение никелевых покрытий на подслое химически осаждённого металла***

Сущность способа заключается в том, что две операции – активация поверхности алюминия (снятие пассивной плёнки) и осаждение на очищенной поверхности алюминия промежуточного металлического защитного слоя производятся в одном и том же растворе, т.е. без переноса из ванны в ванну. Далее на этот защитный металлический промежуточный слой осаждается никелевое покрытие из обычного электролита никелирования. Таким образом, удаётся избежать пассивации поверхности алюминия, происходящей при извлечении деталей из ванны активации. На практике такая технология осуществляется следующим способом.

Предварительно подготовленные алюминиевые детали погружаются в сильнощелочной или кислый раствор, легко растворяющий оксидную плёнку и содержащий ионы менее электроотрицательного металла (например, ионы цинка). Изделие выдерживается в этом растворе некоторое время. За это время щёлочь (или кислота) растворяют пассивную плёнку, а цинк контактно выделяется на поверхности алюминия. При последующих промывках и перегрузках из ванны в ванну плёнка контактно осаждённого металла защищает поверхность алюминия от окисления и пассивации.

Для формирования на поверхности алюминия защитной металлической плёнки может быть использован не только цинк, но и такие металлы, как никель, железо, олово и кадмий. Определяющим фактором при выборе металла для получения промежуточного подслоя является разность потенциалов между металлом основы и промежуточным покрытием. Меньшая разность потенциалов позволяет полу-

чать более плотную и качественную плёнку контактно осаждённого металла. С целью сближения потенциалов алюминия и контактно осаждаемого металла, последний необходимо заключать в подходящий комплекс.

Из всех вышеперечисленных металлов потенциал цинка наиболее близок к потенциалу алюминия, поэтому цинк наиболее полно отвечает этому требованию.

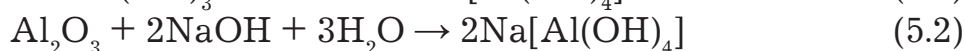
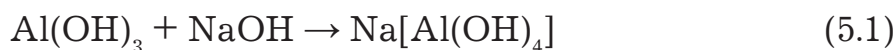
Для контактного осаждения цинка преимущественно используются щелочные растворы, содержащие свободную щёлочь и ионы  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ . Благодаря достаточно высокой прочности цинкатного комплекса потенциал цинка сдвигается в отрицательную сторону и приближается к потенциалу алюминия, что благоприятно сказывается на качестве контактно осаждённого цинка.

Достоинством цинкового подслоя является ещё и то, что цинк легко диффундирует в алюминиевую основу. В результате взаимной диффузии через относительно небольшое время тонкий цинковый подслоя полностью растворяется в поверхностном слое алюминия, поэтому качество сцепления никеля с алюминием с течением времени улучшается.

Технологическая операция, при которой происходит замена пассивной плёнки на цинковую, называется «цинкатной обработкой».

Рассмотрим процессы, происходящие при цинкатной обработке более подробно. В процессе цинкатной обработки алюминиевых деталей может быть выделено два этапа:

На первом этапе под воздействием щелочи происходит растворение пассивной плёнки, состоящей из гидроксидов и оксидов алюминия, с образованием алюмината:



На втором этапе на поверхности алюминия, освобождённой от оксидной плёнки, происходит контактное выделение цинка, которое рассматривается как электрохимический процесс. На анодных участках растворяется алюминий с образованием алюмината:

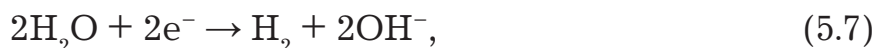


На катодных участках восстанавливается цинк из цинкатного комплекса:



В начальный период второго этапа на катодных участках совместно с цинком на поверхности алюминия выделяется водород по

реакции



но поскольку перенапряжение выделения водорода на цинке выше, чем на алюминии, то по мере зарастания поверхности алюминия цинком выделение водорода существенно снижается. Реакция (5.7) очень нежелательна, так как вследствие значительного количества микропор и окклюдированного в них водорода, на поверхности никелевого покрытия могут образовываться пузыри.

Практика показывает, что, несмотря на использование комплексных щелочных растворов, скорость контактного восстановления цинка настолько велика, что продолжительность цинкатной обработки составляет всего несколько секунд. Проведение таких кратковременных технологических операций на подвесочных автоматических линиях технически осуществить очень трудно. Дело в том, что нижние детали погружаются в раствор первыми, а выходят из раствора последними, поэтому время обработки нижних деталей всегда больше, чем верхних, на время подъёма и опускания подвески (до 20 секунд). Таким образом, получается, что время подъёма и опускания сопоставимо с длительностью технологической операции.

Для того чтобы решить эту проблему, необходимо снизить скорость контактного осаждения цинка. Затормозить процесс осаждения цинкового подслоя, делая его при этом более плотным и компактным, можно путём введения в раствор цинкатной обработки так называемых модификаторов: сульфида натрия ( $0,5 \div 5$  г/л), сегнетовой соли ( $10 \div 20$  г/л), хлорного железа ( $1 \div 2$  г/л) или нитрата натрия ( $\approx 1$  г/л). Сегнетова соль (калий-натрий виннокислый) выполняет роль дополнительного комплексообразователя, а другие добавки, являясь пассиваторами, сдвигают потенциал покрываемой поверхности в положительную сторону и благодаря этому тормозят скорость контактного восстановления.

Рост осадка в таких растворах происходит с высокой скоростью первые 15-20 секунд, поэтому длительность обработки не играет такой роли, как в обычных растворах.

Состав раствора для цинкатной обработки зависит от вида обрабатываемых сплавов. Для алюминия и деформируемых сплавов рекомендуется следующий состав:

Оксид цинка (ZnO) .....	90 ÷ 100 г/л
Гидроксид натрия (NaOH) .....	350 ÷ 600 г/л
Сульфид натрия (Na <sub>2</sub> S) .....	0,5 ÷ 5,0 г/л
Температура электролита .....	18 ÷ 25 °С

В зависимости от состояния поверхности алюминия продолжительность обработки составляет от 6 до 60 секунд (несмотря на введение модификатора, увеличение времени обработки более 60 секунд приводит к образованию довольно толстой и рыхлой плёнки, что нежелательно).

Для деталей из сплава ЦАМ 4-1 цинкатную обработку проводят в растворе следующего состава:

Оксид цинка оксид (ZnO).....	90 ÷ 100 г/л
Гидроксид натрия (NaOH).....	500 ÷ 550 г/л
Хлорид железа (III) (FeCl <sub>3</sub> ).....	1,5 ÷ 2,5 г/л
Калий-натрий виннокислый 4-водный .....	12 ÷ 15 г/л
Температура электролита.....	18 ÷ 25 °С
Время обработки.....	30 ÷ 60 с

Другие составы растворов и режимы нанесения контактных плёнок цинка, а также никеля и олова приведены в ГОСТ 9.305

С целью улучшения структуры, плотности и равномерности плёнки контактного цинка очень часто проводят двукратную цинкатную обработку с промежуточным снятием первично осаждённого цинка в азотной кислоте с концентрацией 450 ÷ 470 г/л.

Двукратное осаждение цинка необходимо проводить в тех случаях, когда на поверхности алюминиевых деталей в результате локальной механической обработки имеются места как с толстой «загрязнённой» оксидной плёнкой (необработанные места), так и с тонкой плёнкой, образовавшейся сразу после механической обработки.

Причина повышения качества цинковой плёнки при её двукратном осаждении заключается в следующем: Из-за неравномерности толщины оксидной плёнки осаждение цинка на алюминии начинается не одновременно по всей поверхности, а по мере растворения оксидной плёнки в щелочном растворе, поэтому толщина контактно осаждённого цинка получается также неравномерная. На участках с более тонкой оксидной плёнкой слой контактного цинка получается толстым и рыхлым. На участках же с более толстой оксидной плёнкой, последняя не успевает полностью раствориться и контактный цинк может вообще не осадиться.

После первичной цинкатной обработки детали обрабатываются в растворе азотной кислоты. При этом растворяется не только ранее осаждённый цинк, но и остатки не растворившейся оксидной плёнки. Благодаря этому, при повторной цинкатной обработке равномерность слоя контактного цинка оказывается значительно выше.

Конечно, исходную неравномерную по толщине оксидную плён-

ку можно было бы снять путём более длительного и интенсивного предварительного травления, но в этом случае на поверхности алюминиевых сплавов (особенно кремнистых) образуется слишком много травильного шлама, который приходится снимать в специальных растворах смеси азотной и плавиковой кислот. Кроме того, в результате длительного травления поверхность алюминия сильно «разъедается», что сказывается на качестве последующего электролитического слоя никеля.

Длительность первичной цинкатной обработки составляет  $30 \div 60$  секунд, вторичную цинкатную обработку проводят в течение  $10 \div 15$  секунд. Цвет контактно осаждённого цинка должен быть светло-серым.

Получаемая плёнка контактного цинка очень тонка и активна и поэтому легко растворяется как в кислых, так и в щелочных растворах. По этой причине, после цинкатной обработки загрузку подвесок с деталями в ванну никелирования желательнее производить «под током». В противном случае, за период от момента погружения в электролит деталей нижнего ряда подвески до момента контакта катодной штанги с токонесущими опорами-ловителями (время погружения может занимать до 10 секунд) значительная часть контактно осаждённого цинка может химически раствориться и на поверхности алюминиевых деталей вновь образуется пассивная плёнка.

Недостатком цинкатного способа обработки является низкая защитная способность покрытий на алюминии, так как почти все металлические покрытия по отношению к алюминию и цинку являются катодными. По этой причине при покрытии алюминия никелем иногда перед никелированием рекомендуется дополнительно наносить подслои меди в цианидной ванне. Состав раствора приведен ниже:

Цианид меди (NaCN) .....	23 – 30 г/л
Цианид натрия (свободный) (NaCN) .....	до 4 г/л
Карбонат натрия (NaCO <sub>3</sub> ) .....	20 – 30 г/л
Сегнетова соль .....	50 – 70 г/л
Гидроксид натрия (NaOH) .....	до pH 9-10
Катодная плотность тока при $t^\circ = 45 - 55^\circ\text{C}$ =	$2 - 4 \text{ А/дм}^2$
Катодная плотность тока при $t^\circ = 18 - 25^\circ\text{C}$ =	$0,1 - 0,3 \text{ А/дм}^2$

При этом во избежание растворения контактного цинка величина pH цианидного электролита меднения не должна превышать  $\text{pH} = 10$ , а концентрация свободного цианида натрия – 4 г/л.

Погружение деталей с цинкатной плёнкой в ванну меднения осуществляют также под током, и в первые 2 минуты электролиза рабо-

тают при двукратно повышенной плотности тока.

Толщина меди должна быть в пределах 1,5 - 2,5 мкм.

Благодаря высокой скорости диффузии цинка в медный подслоя образуется подслоя латуни, что благоприятно сказывается на качестве сцепления. При необходимости нанесения более толстых слоёв меди дополнительное осаждение меди производят в пирофосфатных или в сульфатных электролитах. По слою меди возможно осаждение не только никеля, но и других металлов.

Сцепление никелевого покрытия с алюминием может быть существенно улучшено путём кратковременной термической обработки при температуре 220÷230 °С. Лучше термообработку проводить в вакууме, так как в этом случае поверхность слоя никеля не окисляется и не возникает проблем с активацией подслоя никеля перед нанесением последующих слоёв, например, хрома.

Недостатками вышеописанного способа являются:

- большое количество технологических операций;
- проблемы, связанные с обеспечением одинакового времени цинкатной обработки для всех деталей на подвеске при использовании автоматических линий;
- необходимость проведения многократных и тщательных промывок вследствие использования растворов с высокой концентрацией щёлочи для цинкатной обработки и концентрированных растворов азотной кислоты для снятия первичного слоя контактного цинка.

Тем не менее, способ осаждения покрытий на подслоя химически осаждённого металла является наиболее распространённым и надёжным, так как позволяет получать наилучшие результаты не только на деталях из чистого алюминия, но и на деталях из его сплавов.

Вполне удовлетворительные результаты можно получить при нанесении цинкового подслоя в обычных цианидных электролитах с минимально допустимой концентрацией едкого натра. При этом очень важную роль имеют режимы цинкования, особенно плотность тока. Плотность тока не должна превышать 0,8 А/дм<sup>2</sup>. Только в конце электролиза для получения блестящего покрытия плотность тока можно увеличить на непродолжительное время. При повышении начальной плотности тока сверх 0,8 А/дм<sup>2</sup> на поверхности деталей появляются пузыри и вздутия.

### ***5.1.2. Осаждение никелевых покрытий после предварительного оксидирования алюминия***

Сущность способа заключается в следующем:

Первоначально на поверхности алюминия формируют достаточ-

но толстый и пористый слой оксидной плёнки методом анодного оксидирования. Затем проводят осаждение гальванического никеля непосредственно на оксидную плёнку из обычного сернокислого электролита. Поскольку сама оксидная плёнка на алюминии не электропроводна, никелевое покрытие первоначально осаждается только внутри пор, а потом, по мере зарастания пор, покрытие разрастается по поверхности и, смыкаясь, образует сплошное, малопористое никелевое покрытие.

Такие покрытия отличаются хорошим сцеплением с алюминиевой основой. Положительной стороной этого метода является также и то, что толстые оксидные плёнки на алюминии глубоко пассивируют поверхность, что предотвращает контактное вытеснения никеля из раствора и повышает коррозионную стойкость покрытия.

Анодное оксидирование алюминия под никелирование должно обеспечить получение плёнки толщиной порядка 2–9 мкм с большим количеством пор. В этом случае сцепление покрытия с основой будет достаточно надёжным.

Производственный опыт показывает, что подходящие пористые плёнки могут быть получены в электролитах на основе фосфорной кислоты. Плёнки, полученные в этом электролите, не только пористые, но и наиболее прочно сцеплены с поверхностью алюминия.

Благодаря растворяющему воздействию кислоты электролита анодирования, в порах оксидной пленки образуются расширения в виде воронок, что благоприятно сказывается на осаждении в порах никеля и последующем срастании его в сплошное никелевое покрытие.

Для анодного оксидирования алюминия перед нанесением никеля нашёл применение фосфорнокислый электролит следующего состава:

Кислота ортофосфорная ( $H_3PO_4$ ) (85%).....	50÷55%
Температура электролита .....	18÷35 °C
Плотность тока анодная .....	1÷3 А/дм <sup>2</sup>
Напряжение на ванне .....	12÷18 В
Время электролиза .....	2÷15 мин.

Для оксидирования сплавов алюминия с медью и кремнием применяют фосфорнокислый электролит меньшей концентрации:

Кислота ортофосфорная ( $H_3PO_4$ ) (85%).....	10÷25%
Температура электролита .....	18÷35 °C
Температура электролита .....	2÷3 А/дм <sup>2</sup>
Напряжение на ванне .....	12÷18 В
Время электролиза .....	2÷3 мин.

Катодом служит коррозионностойкая сталь 12Х18Н9Т.

На оксидированную поверхность лучше всего осаждать никель из обычных сульфатных электролитов, а медь – из пиррофосфатных электролитов.

Использование концентрированных щелочных и цианидных электролитов не рекомендуется, так как в этих электролитах оксидная плёнка легко растворяется и поэтому за время зарастания пор значительная часть оксидной плёнки может химически раствориться.

При нанесении металлического покрытия очень важно, чтобы оксидная плёнка хорошо смачивалась электролитом, в этом случае он легко может проникать в поры оксидной плёнки. Именно по этой причине операцию обезжиривания перед анодированием нужно проводить особо тщательно, так как жиры, остающиеся на поверхности алюминия после некачественного обезжиривания, при анодном оксидировании скапливаются в порах оксидной плёнки и затрудняют смачивание. Особенностями данной технологии также является следующее:

- По окончании процесса анодного оксидирования необходимо особо тщательно проводить операцию промывки. Очень важно, чтобы кислота, заполняющая поры оксидного покрытия была полностью удалена из пор. В противном случае при последующем никелировании выход по току никеля в порах может быть существенно понижен, а выделяющийся водород будет закупоривать поры.

- Нанесение никелевого покрытия необходимо проводить сразу после нанесения анодного оксидного покрытия и последующей промывки. Недопустимо высыхание оксидной плёнки, так как после высыхания поры заполняются воздухом, который также будет закупоривать поры.

- В том случае, если оксидная плёнка, нанесённая на алюминий достаточно толстая, после погружения деталей в раствор никелирования перед включением тока необходимо дать небольшую паузу (5-10 с.) для того, чтобы никелевый электролит успел продиффундировать в поры оксидной плёнки. Если же толщина оксидной плёнки не превышает 2-3 мкм, пауза делать не нужно, так как за время паузы тонкая оксидная плёнка может раствориться.

Как отмечают разработчики процессов, этим способом не рекомендуется наносить никелевые покрытия на тонкие детали, в процессе эксплуатации которых возможна их деформация. Эти ограничения применимости способа связаны высокой хрупкостью оксидных плёнок и их растрескиванием даже при незначительных деформациях.

### 5.1.3. Непосредственное никелирование алюминия

В настоящее время разработан способ, позволяющий осаждать никелевые покрытия непосредственно на алюминий без применения подслоя контактно осаждённого металла или оксидной плёнки. Такие процессы представляют несомненный интерес для производства, так как включают меньшее количество операций, чем процессы получения покрытий с предварительной цинкатной обработкой или анодным оксидированием. Кроме того, этот метод позволяет осаждать покрытие на мелкие детали в насыпном виде, т.е. существенно уменьшает затраты труда на монтаж и демонтаж деталей на подвески.

При непосредственном осаждении на алюминий металлических покрытий должно выполняться два условия:

- состав электролита должен быть таким, чтобы алюминий в нём находился в достаточно активном состоянии, т.е. естественная пассивная плёнка должна в нём либо растворяться, либо становиться проницаемой для ионов осаждаемого металла;
- контактный обмен между алюминием и ионами металла, находящимися в электролите, должен быть подавлен.

Полное удаление пассивной плёнки с поверхности алюминия нежелательно, так как это неизбежно приведёт к контактному выделению никеля в виде рыхлого, плохо сцеплённого с основой слоя. С целью предупреждения контактного восстановления никеля пассивную плёнку на поверхности алюминия не удаляют, а модифицируют, делая её проницаемой для ионов никеля. Увеличение проницаемости плёнки достигается путём введения в раствор фторида натрия с концентрацией до 2,5 г/л.

Кроме того, для подавления контактного обмена в состав электролита вводятся специальные добавки, сдвигающие стационарный потенциал алюминия в положительную сторону и этим снижающие скорость контактного восстановления никеля либо вообще предотвращающие этот процесс. В качестве таких добавок наиболее часто применяются окислители, например персульфаты.

Один из составов для непосредственного никелирования алюминия включает в себя следующие компоненты:

Сульфат никеля ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ).....	180÷230 г/л
Сульфат натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ).....	40÷60 г/л
Кислота борная ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ).....	23÷28 г/л
Фторид натрия ( $\text{NaF}$ ) .....	1,5÷2,5 г/л
Персульфат калия ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) .....	1÷3 г/л
Температура электролита .....	40÷50 °С
Плотность тока катодная .....	1÷2 А/дм <sup>2</sup>

Естественная пассивная плёнка в электролитах непосредственного никелирования модифицируется не сразу, поэтому рекомендуется проводить предварительную выдержку деталей в гальванической ванне без тока в течение 1–2 минут.

Для улучшения сцепления никелевого покрытия с деталями из кремнистых алюминиевых сплавов детали перед покрытием обрабатывают в смеси азотной и фтористоводородной кислоты (3:1). Обработка в этом растворе позволяет растворять легирующие компоненты, выходящие на поверхность в процессе травления. Иногда растворы, содержащие фтористоводородную кислоту, заменяют менее вредными и менее агрессивными растворами, содержащими 150÷200 г/л  $H_3PO_4$  и 35÷40 г/л NaF.

При последующей промывке на поверхности алюминия образуется плёнка гидроксидов. Замена плотной естественной оксидной плёнки на более рыхлую гидроксидную плёнку имеет важное значение, поскольку она является более проницаемой для ионов никеля и процесс активации ионами фтора становится более эффективным. По этой причине операция промывки должна следовать незамедлительно после операции травления, чтобы не допустить высыхания поверхности алюминия и повторного образования оксидной плёнки за счёт взаимодействия с кислородом воздуха.

Во всех случаях после непосредственного никелирования изделий из алюминия и его сплавов необходимо проводить термообработку при температуре 220°C в течение 0,5÷1,0 часа. В процессе термообработки происходит частичная диффузия алюминия в никелевое покрытие и удаление внедрившегося в металл водорода, поэтому качество сцепления улучшается существенно.

## **5.2. Особенности никелирования титана**

Необходимость нанесения никелевых покрытий на поверхность титана и его сплавов обусловлена в основном функциональными целями. Никелирование позволяет улучшить паяемость, снизить переходное сопротивление и др.

Электроосаждение металлов на титан и его сплавы сопряжено со значительными трудностями, так как его поверхность покрыта ещё более трудноудаляемой оксидной плёнкой по сравнению с оксидной плёнкой на алюминии. Так же как и в случае никелирования алюминия, для прочного сцепления покрытия с титаном необходимо создать промежуточный слой, предохраняющий титан от окисления. Промежуточные слои могут быть из контактно-осаждённого металла или гидридной плёнки.

Перед нанесением промежуточного слоя рекомендуется проводить гидropескоструйную обработку или активацию в растворе, ориентировочно содержащем 250÷390 г/л азотной кислоты и 15÷20 мл/л 40%-ной плавиковой кислоты, в течение 1-3 минут при комнатной температуре.

Необходимо отметить, что в настоящее время разработано большое количество титановых сплавов и для обработки каждого из них имеется определённая специфика и, соответственно, специальные составы и режимы обработки.

Гидридную плёнку получают путём обработки титана в смеси концентрированных соляной и серной кислот. Составы и рекомендации для обработки различных марок титановых сплавов приведены в ГОСТ 9.305

Для осаждения на титане слоя контактного никеля можно рекомендовать следующий способ: обезжирить детали из титана и травить в 40%-ном растворе серной кислоты при температуре 80°C в течение 30 минут или в растворе 35 %-ной соляной кислоты при температуре 50°C в течение 20 минут. После этого детали без промывки погружают на 2-3 секунды в раствор, содержащий 220 г/л сернокислого никеля, 120 мл/л соляной кислоты (плотностью 1,19) и 20-40 г/л фторида аммония. Рекомендуются и другие менее кислые растворы (рН 2,8-3,2), но время обработки в этом случае составляет до 5 минут. В результате образуется тонкая плёнка контактно осаждённого никеля, достаточно надёжно защищающая поверхность титана от окисления и являющаяся подслоем для дальнейшего осаждения никеля электрохимическим или химическим способами.

### **5.3. Никелирование цинковых сплавов**

Детали из цинковых сплавов изготавливают методом литья под давлением в металлические формы и подвергают защитно-декоративному никелированию или хромированию обычно по медному подслою. Трудности, возникающие при нанесении гальванических покрытий на цинк и цинковые сплавы, обусловлены электроотрицательным потенциалом и их большой химической активностью, как в кислых, так и в щелочных электролитах. Большие затруднения возникают также из-за пористости отлитых из цинковых сплавов изделий, которая особенно велика, если нарушена поверхностная, так называемая, «литейная корочка». В поры могут попадать различные растворы, которые в дальнейшем, реагируя с цинком, могут вызывать отслаивание и разрушение покрытий.

Схема технологического процесса подготовки поверхности дета-

лей из цинкового сплава выглядит следующим образом:

1. шлифование (без удаления литевой корочки);
2. полирование;
3. обезжиривание в органическом растворителе (если при полировании применялись водонерастворимые составы и пасты);
4. химическое обезжиривание при температуре 60-80 °С в слабощелочном растворе с добавкой ПАВ;
5. промывка в горячей воде;
6. электрохимическое катодное или анодное обезжиривание в слабощелочном растворе без ПАВ;
7. промывка в тёплой воде;
8. активация в растворе 30-80 г/л  $H_2SO_4$  при температуре 18-30 °С до начала выделения пузырьков водорода;
9. каскадная холодная промывка;
10. нанесение многослойного покрытия Cu-Ni-Cr по обычной для многослойных покрытий технологии с подслоем цианида меди.

#### **5.4. Никелирование нержавеющей стали**

Никелирование коррозионно-стойких сталей типа 12Х18Н10Т и им подобных сопряжено с рядом трудностей, связанных с наличием на их поверхности очень плотной пассивной плёнки, препятствующей сцеплению никелевого покрытия с основой. Активация в кислых растворах, как правило, не даёт положительных результатов, так как при последующей промывке нержавеющей сталь вновь мгновенно пассивируется.

Для решения проблемы покрытия нержавеющей стали разработан ряд составов и технологических схем, основанных на том, что активация, совмещенная с «затяжкой» никелем (нанесение тонкого никелевого слоя, так называемого, «ударного никеля - nickel-strike») проводится из сильноокислого хлоридного раствора при высокой плотности тока.

Надёжные результаты даёт затяжка никелем в растворе, содержащем:

Хлорид никеля $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ .....	200-250 г/л
Кислота соляная .....	50-100 г/л
Температура .....	18-30 °С
Плотность тока катодная .....	5-7 А/дм <sup>2</sup>

Для активации поверхности нержавеющей стали детали предварительно выдерживаются в растворе без тока 0,5-1 минуту, а затем проводится никелирование в этом же растворе в течение 5 минут

при плотности тока  $i_k = 5 \text{ А/дм}^2$ . В зависимости от концентрации соляной кислоты выход по току никеля составляет 5-10%. За 5 минут электролиза на поверхности нержавеющей стали осаждается от 0,3 до 0,5 мкм никеля. Первоначальный толчок тока, в 1,5 раза превышающий рабочую плотность тока, первые 30 секунд способствует лучшему сцеплению никеля со сталью. После никелирования в указанном электролите детали промывают и завешивают в ванну обычного никелирования для осаждения нужной толщины.

## **6. ХИМИЧЕСКОЕ (АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ) НИКЕЛИРОВАНИЕ**

Процесс нанесения металлических покрытий химическим способом получил широкое распространение в промышленности благодаря высокой равномерности толщины покрытия на деталях сложной конфигурации и приданию поверхности специальных функциональных свойств (химической стойкости, износостойкости и других), а также возможности нанесения металлических покрытий на диэлектрики в качестве самостоятельного или промежуточного покрытия.

В настоящее время разработаны растворы для нанесения химическим способом следующих металлов: никеля, меди, кобальта, олова, хрома, кадмия, свинца, драгоценных металлов и различных сплавов (например, Ni-Co-P, Ni-Cu-P, Ni-W-P, Co-W-P, Ni-Co-W-P, Ni-V, Co-V и др.).

В промышленности химическое никелирование наиболее широко применяют для деталей, которые требуют высокой точности по равномерности толщины никелевого покрытия. Примером таких деталей являются шаровые пробки запорной арматуры, штоки и поршни плунжерных насосов и т.п.

### **6.1. Сущность процесса**

Сущность процесса заключается в химическом (автокаталитическом) восстановлении металла на поверхности детали из раствора, содержащего соль никеля и восстановитель. В состав растворов, как правило, входят следующие компоненты:

- соль осаждаемого металла;
- восстановитель;
- буферная добавка для стабилизации pH;
- комплексообразователь для предупреждения образования нерастворимого осадка – фосфита никеля;
- стабилизатор, снижающий вероятность объёмного саморазложения раствора.

#### Обязательные условия протекания процесса:

- Процесс восстановления металла должен проходить только на поверхности изделия, а не в объёме раствора или на стенках ванны.
- Поверхность изделия и наносимый на неё металл должны обладать каталитическими свойствами. Поэтому процесс химического восстановления называют также автокаталитическим восстановле-

нием.

Для выполнения этих условий восстановитель подбирается таким, чтобы его восстанавливающая сила при отсутствии катализатора была недостаточна для восстановления ионов металла в объёме раствора.

В качестве восстановителя используют гипофосфит натрия ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ), борогидрид натрия ( $\text{NaBH}_4$ ), гидразин ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) и аминоксаны. Наиболее часто используют гипофосфит натрия. Гипофосфит восстанавливает ионы никеля в широком интервале pH раствора – от 3 и выше.

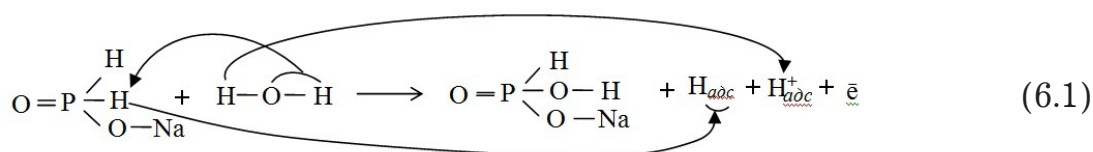
В настоящее время разработано большое количество различных составов растворов химического никелирования. Все их можно разделить на две группы – кислые (pH 4÷6) и щелочные (pH 8÷10).

#### Механизм процесса химического никелирования

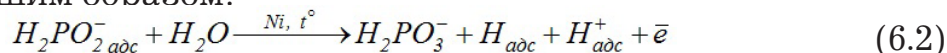
Механизм процесса химического никелирования достаточно сложен и состоит из нескольких стадий. С экспериментальными данными о стехиометрии процесса наиболее полно согласуется электрохимический механизм. Согласно электрохимическому механизму схему реакций восстановления никеля можно представить следующим образом:

#### Анодный процесс

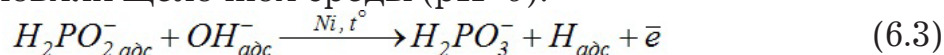
Первой стадией является реакция взаимодействия гипофосфита ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ) с водой. Эта реакция протекает на каталитически активной поверхности покрываемой детали. Реакция заключается в замене водорода в молекуле гипофосфита из связи P-H на группу OH из воды. В условиях слабокислой и нейтральной среды реакция в структурном изображении может быть представлена следующим образом<sup>24</sup>:



Эта же реакция в ионном виде в кислой и нейтральной среде выглядит следующим образом:



То же в условиях щелочной среды (pH>9):



<sup>24</sup> Несмотря на электровалентность фосфора равной (1+), в приведённой структурной формуле гипофосфита натрия валентность в структурном значении этого слова равна пяти.

Из реакций (6.2) и (6.3) можно видеть, что как в кислой, так и в щелочной среде анодный процесс приводит к генерированию электронов и подкислению раствора. Повышение кислотности сдвигает равновесие реакции (6.2.) влево и этим способствует замедлению скорости как анодного так и катодных процессов соответственно. С целью стабилизации рН в кислые растворы химического никелирования вводят буферные добавки.

Из реакции (6.3.) также видно, что щелочная среда сдвигает равновесие реакции вправо, по этой причине в щелочных средах скорость восстановления никеля значительно выше и поэтому возникает опасность его объёмного восстановления. С целью предупреждения объёмного восстановления ионы никеля заключают в довольно прочные комплексы<sup>25</sup>.

Наиболее подходящими для этой цели являются аммиакатные комплексы.

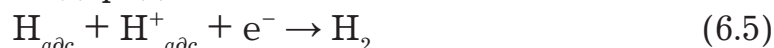
#### Катодные процессы

Согласно современным представлениям, катодный процесс включает в себя три реакции:

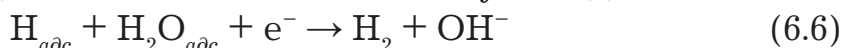
1. Электроны, образующиеся по реакции (6.2) и (6.3), восстанавливают ионы никеля до металла:



2. В кислой среде адсорбированный ион водорода восстанавливается освободившимся по реакции (6.2) электроном и молизуется с адсорбированным атомом водорода:



В щелочной среде восстанавливается молекула воды:



3. Наряду с восстановлением ионов никеля и водорода и в кислой и в щелочной средах протекает реакция восстановления гипофосфита до элементарного фосфора. Протекание указанной реакции может быть представлено следующим уравнением:



Фосфор, выделяющийся по реакции (6.7), включается в осадок и при последующей термообработке вследствие образования фазы фосфида никеля значительно повышает твёрдость покрытия, что является одним из достоинств химически осаждённого никеля.

Из реакции (6.7.) видно, что щелочная среда сдвигает равновесие данной реакции влево и тем самым снижает скорость восстановле-

---

<sup>25</sup> Образование комплексов также препятствует гидролизу ионов никеля в щелочной среде.

ния фосфора. По этой причине содержание фосфора в никелевых покрытиях, полученных в кислых растворах, существенно выше, чем в покрытиях, полученных в щелочных растворах. Кроме того, следует отметить, что подщелачивание по реакции (6.7) в некоторой степени замедляет подкисление раствора химического никелирования, происходящее за счёт реакций (6.2) и (6.3), что благоприятно сказывается на стабилизации pH растворов химического никелирования.

Таким образом, в процессе химического никелирования имеет место три катодных процесса:

1. Восстановление ионов никеля;
2. Восстановление ионов водорода;
3. Восстановление гипофосфита до элементарного фосфора.

Соотношение долей параллельно протекающих реакций зависит от многих факторов, в частности, от кислотности раствора, концентраций компонентов и наличия комплексообразователя.

Доля второго нежелательного побочного процесса - восстановления водорода - определяет коэффициент полезного использования гипофосфита, который равен отношению количества гипофосфита, израсходованного в реакциях, ведущих к образованию металлического никеля и элементарного фосфора, к общему количеству прореагировавшего гипофосфита.

Коэффициент полезного использования гипофосфита также зависит от состава раствора, например, от соотношения концентрации ионов никеля и гипофосфита, природы и концентрации лигандов и буферных добавок. Коэффициент полезного использования выше в тех растворах, где обеспечивается большая скорость восстановления никеля и меньшая - восстановления водорода<sup>26</sup>.

На скорость восстановления никеля большое влияние оказывают органические добавки - буферные вещества и лиганды. Скорость никелирования при увеличении концентрации большинства этих добавок проходит через максимум. Ускорение процесса многие исследователи объясняют буферным действием органических добавок, а снижение скорости при высоких концентрациях добавки - блокированием каталитически активной поверхности адсорбированными органическими веществами. Использование сильных комплексообразователей снижает скорость восстановления никеля и, соответственно, снижает коэффициент полезного использования гипофосфита.

---

<sup>26</sup> По данным М. Шелкаускаса в процессе никелирования расходуется ~3 моля гипофосфита на 1 моль восстановленного никеля (5,4 г  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  на 1 г покрытия).

При протекании окислительно-восстановительных процессов в растворе химического никелирования снижается концентрация исходных веществ и накапливаются продукты реакции. В соответствии с принципом Ле-Шателье снижение концентрации исходных веществ, накопление в растворе фосфит ионов и уменьшение рН приводит к снижению скорости восстановления никеля. По этой причине растворы химического никелирования нуждаются в постоянной корректировке или замене.

Плотность загрузки деталей обычно составляет от 1,0 до 3,5 дм<sup>2</sup>/л. Никелевые покрытия небольшой толщины можно наносить на порошки, пористые, волокнистые и тканевые структуры, которые отличаются высокоразвитой поверхностью, при плотностях загрузки до 50 дм<sup>2</sup>/л.

### 6.2. Влияние состава раствора и режимов процесса на скорость восстановления никеля

В настоящее время разработчиками гальванохимических процессов предлагается большое количество рецептов составов растворов химического никелирования. Анализ состава этих растворов показывает, что в среднестатистическом составе раствора химического никелирования содержание никелевой соли  $\approx 0,1$  моль/л, содержание гипофосфита натрия  $\approx 0,2$  моль/л.

#### Влияние концентрации соли никеля.

В качестве никелевых солей наиболее часто используют  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Характер изменения скорости осаждения никеля с увеличением концентрации соли никеля в растворе представлен на рис. 6.1.

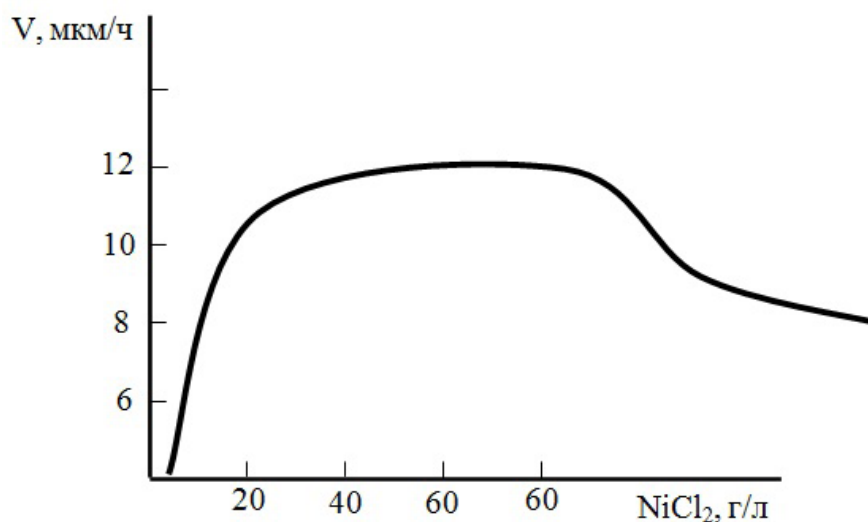
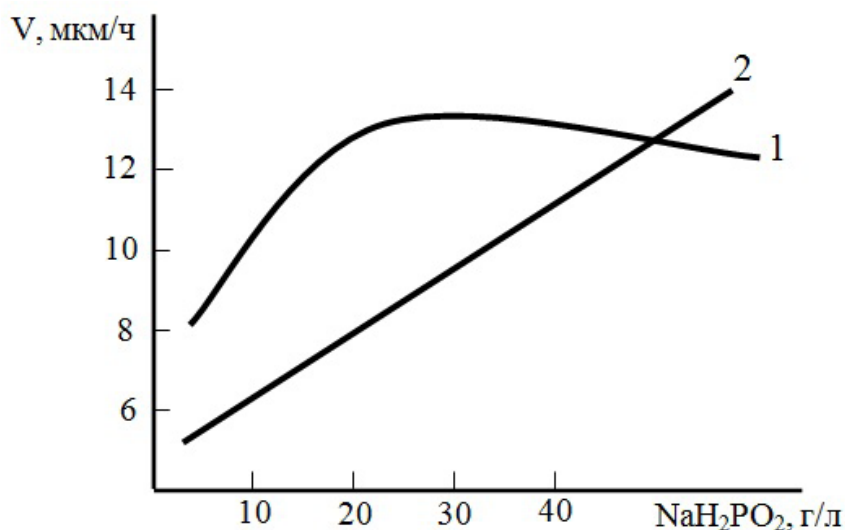


Рис. 6.1. Зависимость скорости образования покрытия от концентрации хлорида никеля. Концентрация гипофосфита  $\sim 0,2$  моль/л

Из рисунка видно, что наиболее выгодно использовать растворы, содержащие от 20 до 40 г/л  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . При более низких концентрациях скорость осаждения резко падает. Увеличение концентрации хлорида никеля выше 40 г/л к заметному повышению скорости процесса не приводит, но потери химикатов за счёт уноса раствора с деталями будут увеличиваться.

Зависимость скорости осаждения никеля от концентрации гипофосфита натрия (рис. 6.2.)



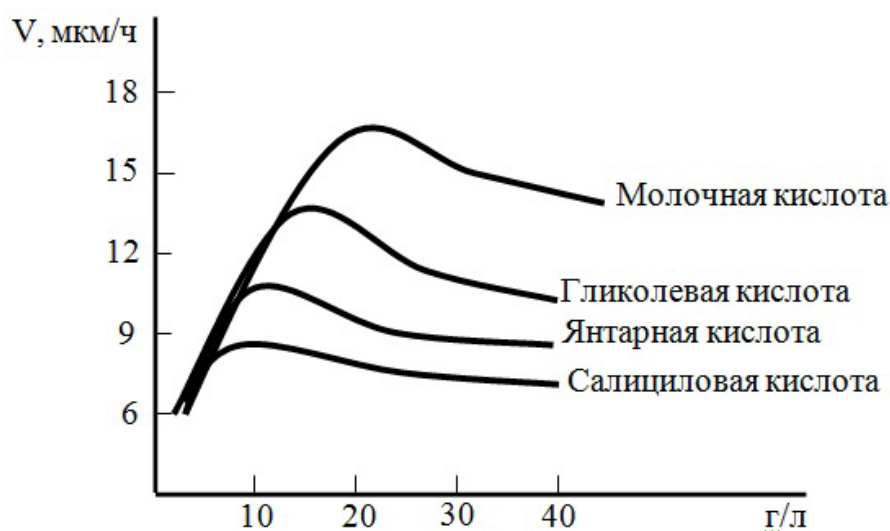
**Рис. 6.2.** Зависимость скорости образования покрытия от концентрации гипофосфита натрия. Концентрация соли никеля 25 г/л  
1. – в кислых растворах; 2. – в щелочных растворах

Из рисунка видно, что в кислых растворах оптимальная концентрация гипофосфита приблизительно равна 20 г/л. Снижение концентрации гипофосфита приводит к снижению скорости процесса. Увеличение концентрации гипофосфита выше 30 г/л как в кислых, так и в щелочных растворах приводит к увеличению потерь, связанных с уносом и, как правило, приводит к увеличению вероятности саморазложения раствора.

#### Роль буферизирующих добавок.

Процесс восстановления никеля, как в кислых, так и в щелочных растворах, сопровождается снижением рН раствора, что приводит к снижению скорости реакции. В приповерхностном слое снижение рН происходит уже в первые секунды и поэтому процесс восстановления тормозится сразу. Для стабилизации рН в раствор вводят буферизирующие добавки – уксуснокислый натрий, молочную кислоту, малеиновокислый натрий, янтарнокислый натрий, адипиновую кислоту и другие.

На рис. 6.3. показан характер влияния различных буферизирующих добавок на скорость осаждения никеля.



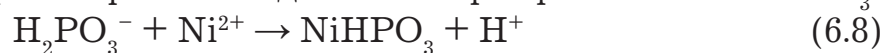
**Рис. 6.3.** Характер зависимости скорости образования покрытия от природы и концентрации буферной добавки

Из рисунка видно, что введение определённого количества буферных добавок приводит к увеличению скорости восстановления никеля в 2–3 раза. Снижение скорости осаждения покрытия при превышении концентрации добавок многие исследователи связывают с их адсорбцией на поверхности изделий и с соответствующим затруднением восстановления никеля.

Для каждой добавки существует оптимальная концентрация, которая соответствует максимуму, но только в том случае, если нет других нежелательных побочных процессов. Для каждого конкретного состава раствора вид буферной добавки и оптимальная концентрация подбираются экспериментально.

Роль комплексообразующих добавок в предотвращении образования фосфита никеля.

Одним из продуктов реакции восстановления никеля (6.2. и 6.3.) являются фосфит ионы  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$ , которые, соединяясь с ионами никеля, образуют малорастворимое соединение – фосфит никеля  $\text{NiHPO}_3$ :



При достижении определённой концентрации фосфитов происходит выпадение осадка фосфитов никеля, что делает раствор непригодным к дальнейшему использованию.

При появлении в растворе коллоидных частичек фосфита никеля раствор мутнеет. Эти частицы могут включаться в растущий осадок и вызывать шероховатость покрытия. Кроме того, частицы фосфита никеля могут выполнять роль каталитически активных центров и, хотя каталитическая активность их невелика, кристаллизация фосфита никеля в объёме раствора нередко приводит к саморазложению

раствора. Признаком саморазложения раствора является бурное выделение водорода в объёме, нарастающее «лавиной» (ванна буквально «вскипает»). В результате саморазложения на дне и стенках ванны оседает порошкообразный никель. В этом случае стенки ванны требуют тщательной чистки, а раствор – замены.

Для предупреждения образования фосфита никеля в раствор вводят комплексообразующие добавки, которые связывают ионы никеля в комплексы и тем самым препятствуют образованию малорастворимых фосфитов. Максимальное количество фосфитов в растворе, ещё не влияющих на стабильность и работоспособность раствора, зависит от природы комплексообразователя и его концентрации.

В кислых растворах наиболее эффективным комплексообразователем является лимоннокислый натрий, однако, вследствие достаточно высокой прочности цитратного комплекса скорость осаждения никеля в таких растворах невелика.

В щелочных растворах почти всегда используется аммиак. Использование такого сильного комплексообразователя, как аммиак сказывается на скорости реакции восстановления двояко. С одной стороны – за счёт снижения активности ионов никеля снижается скорость восстановления, с другой стороны – за счёт повышения рН скорость восстановления увеличивается. В результате суммарного действия вышеперечисленных факторов скорость восстановления никеля в щелочных растворах обычно несколько ниже, чем в кислых растворах.

Так как растворимость фосфитов в аммиакатных растворах значительно выше, чем в растворах с лимоннокислым натрием аммиакатные растворы при регулярной корректировке по ионам никеля и гипофосфиту могут работать без смены довольно долго, что позволяет использовать такие растворы в автоматических линиях.

Следует отметить, что многие буферизирующие добавки одновременно являются и комплексообразователями.

#### Роль стабилизаторов.

Саморазложение раствора может быть вызвано не только появлением в нём нерастворённых фосфитов или гидроксидов никеля, но и мельчайших механических примесей, попадающие в раствор с химкатами, с водой или в виде пыли из воздуха. В производственных условиях вероятность попадания примесей, способных катализировать процесс восстановления никеля, довольно велика.

Одной из причин каталитической активности мелких частиц является их повышенная поверхностная энергия, которая обусловлена высокой кривизной поверхности (малым радиусом кривизны поверх-

ности).

Для предохранения раствора от каталитического действия примесей в него вводят специальные вещества – стабилизаторы. Действие стабилизаторов основано на том, что они, адсорбируясь на частицах с повышенной поверхностной энергией, снижают их каталитическую активность. Обычно такие вещества называют каталитическими ядами.

Следует отметить, что при избытке стабилизатора он может адсорбироваться не только на более активной поверхности мелкодисперсных частиц, но и на поверхности покрываемых деталей, что приводит к снижению скорости основного процесса. По этой причине концентрация вводимых в раствор стабилизаторов очень мала и, как правило, не превышает нескольких миллиграмм на литр раствора. В качестве стабилизаторов используется тиомочевина, тиосульфат натрия, сульфид свинца и другие.

#### Роль природы покрываемого металла.

Для инициирования реакции восстановления ионов никеля на поверхности детали материал поверхности должен являться катализатором восстановления никеля. Такими металлами-катализаторами являются: никель, железо, кобальт, палладий. Таким образом, никелирование химическим способом металлов группы железа не представляет проблем.

Однако никелевое покрытие можно нанести и на другие металлы (например, на медь или на латунь), которые не являются катализаторами процесса восстановления никеля. Для инициирования процесса восстановления никеля на поверхности деталей, не обладающих каталитическими свойствами, необходимо после погружения таких деталей в раствор привести их в контакт с металлом-катализатором или с металлом, более электроотрицательным, чем никель, например с алюминием<sup>27</sup>. В точке контакта меди с алюминием потенциал поверхности смещается в отрицательную сторону и в результате в этой точке иницируется процесс восстановления никеля. Далее никель, осаждённый в точке контакта, сам служит катализатором, и медное изделие в течение нескольких секунд полностью затягивается слоем химически осаждаемого никеля.

При многократном использовании подвесок или сеток, эта оснастка, никелированная в предыдущей загрузке, может выполнять роль

---

<sup>27</sup> Для более быстрого инициирования процесса восстановления алюминия его необходимо потереть о покрываемую деталь с целью удаления оксидной плёнки с поверхности алюминия.

контактирующего металла-катализатора.

### Роль температуры.

Как правило, растворы химического никелирования работают при высокой температуре (96 – 98 °С). Использование высоких температур выгодно по двум причинам:

- высокие температуры позволяют существенно ускорить процесс;
- охлаждение раствора химического никелирования в нерабочее время позволяет затормозить все процессы и таким образом «консервировать» растворы, предохраняя их от возможного саморазложения.

Наряду с кислыми горячими растворами существуют и щелочные низкотемпературные растворы. Рабочая температура таких растворов не превышает 50-60°С. Низкотемпературные растворы незаменимы при покрытии пластмасс, так как многие пластмассы при высоких температурах деформируются.

Некоторые составы растворов химического никелирования на основе гипофосфита натрия приведены в таблице 6.1.

**Таблица 6.1.**

Компоненты раствора	Концентрация компонентов						
	Кислые растворы				Щелочные растворы		
	1	2	3	4	5	6	7
Сульфат никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , г/л	20-30	20-25	12-18	18-22	-	-	-
Хлорид никеля $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , г/л	-	-	-	-	35-45	22-25	18-24
Гипофосфит натрия $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ , г/л	15-25	20-25	10-15	10-15	18-22	32-38	32-38
Хлорид аммония $\text{NH}_4\text{Cl}$ , г/л	-	-	-	-	45-55	45-55	45-55
25% раствор аммиака, мл/л	-	-	-	14-15	-	45-55	25-35
40% молочная кислота, мл/л	-	-	-	18-20	-	-	-
Лимоннокислый натрий, г/л	-	-	-	-	35-45	75-85	-
Уксуснокислый натрий, г/л	8-15	10-15	8-12	9-11	-	-	-
Уксусная кислота мл/л, г/л	6-10	-	-	-	-	-	-
Кислота аминоксусная	-	7-10	-	-	-	-	-
Натрий азотистокислый, г/л	-	-	-	-	-	0,02-0,1	0,02-0,1
Тиомочевина, г/л	0,001-0,002	-	-	0,001-0,002	-	-	-
Сульфид свинца, $\text{PbS}$ , г/л		0,001-0,05	-	-	-	-	-

	1	2	3	4	5	6	7
Температура, °С	85-95	90-95	96-98	86-93	96-98	96-98	40-45
Плотность загрузки, дм <sup>2</sup> /л	1,0-2,5	1,0-2,0	0,5-2,0	1,0-3,5	1,0-2,5	1,0-2,0	1,0-2,5
рН	4,1-5,0	5,0-6,0	4,7-5,3	4,2-4,8	7,5-8,5	8-9	9-10
Количество фосфора в покрытии, %	3-7	4-8	8-10	8-12	3-7	3-7	3-5
Скорость осаждения никеля, мкм/ч	10-15	15-25	15-20	15-18	8-12	8-12	8-12

### 6.3. Свойства никелевых покрытий, полученных химическим способом

Внешний вид. Осадки никеля, получаемые из кислых растворов, имеют гладкую блестящую поверхность. Покрытия, получаемые из щелочных растворов, имеют полублестящую поверхность. Добавление в растворы химического никелирования блескообразующих добавок повышает блеск и отражательную способность покрытий. Так, при добавлении солей кобальта в щелочной раствор блеск покрытий по отношению к серебряному зеркалу составляет 40%, а без добавки только 5%. Вместе с тем, необходимо отметить, что блеск химических никелевых покрытий в значительной мере зависит от качества покрываемой поверхности. Поэтому при желании получить зеркально блестящие покрытия поверхность деталей необходимо предварительно полировать.

Структура. Свежеосаждённые покрытия представляют собой пересыщенный твёрдый раствор фосфора в никеле. При содержании фосфора до 7% структура покрытия имеет явное кристаллическое строение, при большем содержании фосфора структура определяется как рентгеноаморфная. Установлено, что помимо фазы твёрдого раствора фосфора в никеле фосфор находится в покрытии в виде фосфида Ni<sub>2</sub>P. При термообработке покрытий выше 200°С (оптимально 400°С) образуется устойчивый фосфид Ni<sub>3</sub>P.

Твёрдость. Как уже было показано, никелевые покрытия, полученные при восстановлении гипофосфитом, всегда содержат фосфор. Его количество зависит от многих факторов, главный из которых – концентрация гипофосфита в растворе. Покрытия, полученные из кислых растворов, обычно содержат 6÷15 массовых процентов фосфора, из щелочных – 3÷7 процентов.

Благодаря высокому содержанию фосфора химические никелевые покрытия отличаются достаточно высокой твёрдостью. После термообработки при 400÷500 °С твердость никель-фосфорного покры-

тия возрастает вдвое, составляя  $8,8 \div 9,8$  ГПа и сравнивается с твёрдостью хромовых покрытий. Повышение твёрдости приводит к соответствующему повышению износостойкости никель-фосфорных покрытий, при этом многократно возрастает и прочность сцепления. Термообработка при более высоких температурах  $600 \div 750$  °С приводит к некоторому снижению твёрдости никель-фосфорных покрытий.

Сцепление с основой. Прочность сцепления никель-фосфорного покрытия с основой в сравнении с гальваническими покрытиями несколько ниже. Термообработка никелированных деталей способствует повышению адгезии покрытия с основой вследствие диффузии никеля и фосфора в основной металл с образованием переходного диффузионного слоя.

Пористость. Пористость химических никель-фосфорных покрытий мало отличается от пористости электролитических никелевых покрытий той же толщины.

Защитная способность. Высокая равномерность толщины химических никель-фосфорных покрытий позволяет обеспечить более высокую защитную способность по сравнению с гальваническими покрытиями.

#### ***6.4. Регенерация и корректирование растворов химического никелирования***

В процессе химического никелирования состав раствора всё время меняется: уменьшается концентрация никеля и гипофосфита, увеличивается содержание фосфитов, что оказывает отрицательное действие на скорость покрытия, стабильность раствора, а также приводит к уменьшению содержания фосфора в покрытии.

Существует два вида регенерации растворов химического никелирования: частичная и полная.

К частичной регенерации относится добавление соли никеля и гипофосфита. Кроме того, для корректировки рН в раствор кислого химического никелирования добавляют щёлочь или газообразный аммиак, а в щелочные растворы – аммиак.

К полной регенерации раствора химического никелирования относится не только корректировка по соли никеля, гипофосфиту и кислотности, но и удаление из раствора накапливающихся в растворе фосфитов, а также балластных солей ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  или  $\text{NaCl}$ ), образующихся при корректировке раствора сульфатами или хлоридами.

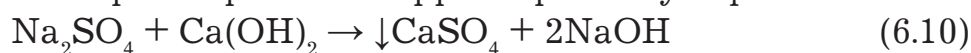
Один из способов удаления фосфитов при помощи хлорного железа основан на том, что при активном взаимодействии фосфита натрия с хлорным железом образуется нерастворимое в холодной

воде комплексное соединение  $[\text{Na}_2\text{Fe}(\text{OH}) \cdot (\text{HPO}_3)_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ , которое удаляется из раствора фильтрацией. Чтобы в растворе не накапливалось хлорное железо, его вводят в раствор в меньшем количестве, чем требуется по расчёту.

Сущность второго способа основана на удалении фосфит ионов в виде малорастворимого фосфита кальция. Для этого в раствор вводят гидроксид кальция. Осаждение происходит по реакции:

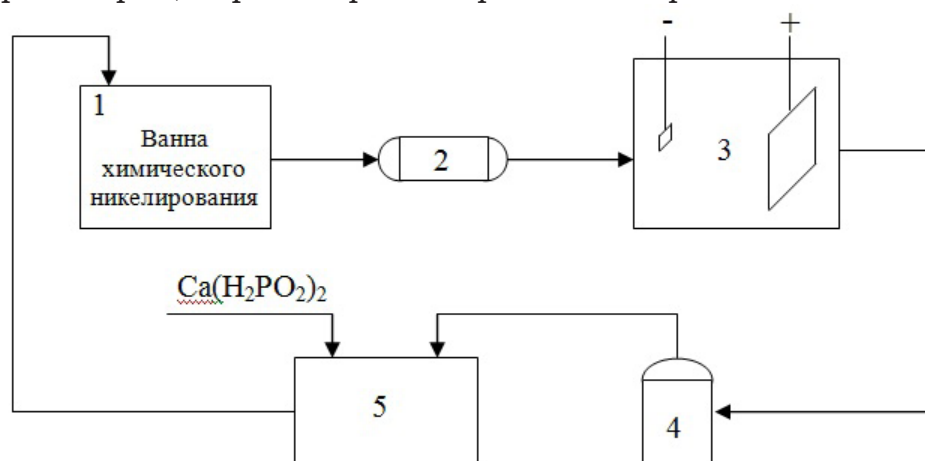


Образующийся по реакции (6.9) гидроксид натрия нейтрализует накапливающуюся в процессе восстановления никеля кислоту. Кроме того, при введении гидроксида кальция удаляются и сульфат-ионы, накапливающиеся в растворе после корректировки сульфатом никеля:



Для удаления ионов натрия, накапливающихся в растворе в результате корректировки по гипофосфиту натрия и после корректировки рН гидроксидом натрия, раствор охлаждают до  $-5 \div 0 \text{ }^\circ\text{C}$  и пропускают через него углекислоту. Образующийся карбонат натрия, растворимость которого при этой температуре невысока, выпадает в осадок и его удаляют фильтрацией.

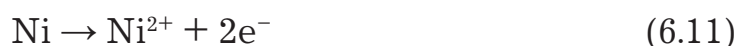
Существует способ регенерации раствора химического никелирования, основанный на удалении фосфитов путём замены гипофосфита натрия гипофосфитом кальция и электрохимической регенерации раствора по никелю и рН. Применение в качестве восстановителя гипофосфита кальция даёт возможность использовать анион  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  в качестве восстановителя ионов никеля, а катион  $\text{Ca}^{2+}$  в качестве осадителя фосфитов в виде  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2$ . Технологическая схема такого метода регенерации раствора изображена на рис. 6.4.



**Рис. 6.4.** Технологическая схема регенерации раствора химического никелирования: 1 – ванна никелирования; 2 – холодильник; 3 – ванна электрохимической регенерации никеля; 4 – фильтровальная установка; 5 – ванна корректировки раствора по гипофосфиту кальция

Принцип действия установки регенерации заключается в следующем: Из ванны никелирования рабочий раствор непрерывно подаётся в холодильник. Охлаждение раствора необходимо для того, чтобы исключить возможность саморазложения раствора в процессе его дальнейшей регенерации. Кроме того, малорастворимые фосфиты кальция выпадают в осадок. Таким образом, в результате охлаждения из раствора выводится фосфит кальция. Далее охлаждённый раствор подаётся в ванну корректировки по никелю и рН. В ванне корректировки имеется никелевый анод и катод малого размера. Анодная плотность тока –  $(1 \div 1,5) \text{ А/дм}^2$ , катодная плотность тока не ниже  $(25 \div 30) \text{ А/дм}^2$ .

На аноде идёт реакция



На катоде вследствие очень высоких плотностей тока происходит выделение водорода и в незначительном количестве на предельном токе выделяется порошкообразный никель:



Таким образом, в ванне регенерации за счёт анодного процесса происходит корректировка раствора по ионам никеля, а за счёт катодного процесса (реакция 6.12) поддерживается кислотность. Корректировка раствора электрохимическим методом позволяет избежать накопления в растворе ионов хлора и натрия, как это бывает в случае корректировки путём введения дополнительных количеств  $\text{NiCl}_2$  и  $\text{NaOH}$ .

Из ванны корректировки по никелю раствор поступает на фильтрацию, где отфильтровывают фосфит кальция и порошкообразный никель. После корректировки раствора по гипофосфиту кальция раствор возвращается обратно в ванну. Использование такой схемы даёт возможность организации процесса химического никелирования в кислых растворах в автоматических линиях.

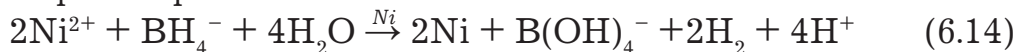
### **6.5. Никелирование из растворов, содержащих борогидрид**

Боросодержащие восстановители имеют бóльшую восстановительную способность, чем гипофосфит. Поэтому использование некоторых боросодержащих восстановителей даёт возможность получать покрытия на нетермостойких неметаллических материалах при относительно низких температурах ( $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Кроме того, повышенная твёрдость  $\text{Ni-B}$  покрытий (особенно после термообработки), высокая температура плавления, большая износостойкость и коррозионная стойкость делают эти покрытия более привлекательными в машино-

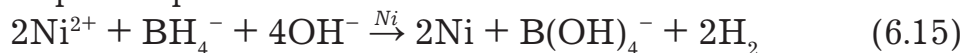
строении.

Основное препятствие для широкого практического использования химического никелирования с помощью борогидридов – высокая стоимость восстановителей и их низкая стабильность. Наиболее часто в промышленности применяют борогидрид натрия  $\text{NaBH}_4$ . Восстановление никеля борогидридом отображают следующими схемами:

В кислых растворах:



В щелочных растворах:

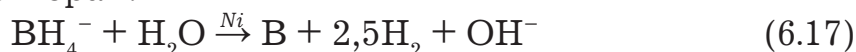


Восстановление бора происходит в результате каталитического распада восстановителя.

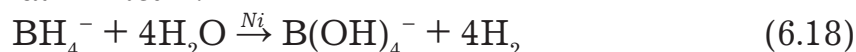
В кислых растворах:



В щелочных растворах:



В ходе никелирования часть борогидрида неизбежно разлагается по уравнению (6.18) и лишь 10 – 20 % его реагирует по схеме (6.14) и (6.15), восстанавливая никель:



Наиболее известный раствор содержит:

Хлорид никеля $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	30 г/л
Этилендиамин (70%-ный раствор) – комплексообразователь.....	85 мл
Гидроксид натрия $\text{NaOH}$ (создаёт щелочную среду).....	40 г/л
Борогидрид натрия $\text{NaBH}_4$ (восстановитель).....	1,0 г/л
Хлорид таллия $\text{TlCl}$ (стабилизатор).....	0,07 г/л
Натрий азотистокислый $\text{NaNO}_2$ (стабилизатор).....	1,0 г/л
Температура.....	60 ÷ 90 °С
Плотность загрузки.....	2,0 дм <sup>2</sup> /л.

### **6.6. Достоинства и недостатки химического способа нанесения никелевых покрытий**

#### Достоинства химического способа:

- возможность получения равномерных по толщине покрытий на деталях сложной конфигурации;
- более высокая коррозионная стойкость химических покрытий по сравнению с аналогичными гальваническими покрытиями;
- высокая твёрдость и износостойкость (обеспечивается внедряющимся в металл покрытия фосфором);
- возможность покрытия неметаллических изделий.

### Недостатки химического способа;

- дороговизна;
- малая скорость осаждения металла, снижающаяся по мере использования раствора;
- трудности корректировки и регенерации раствора;
- малый коэффициент использования компонентов раствора.

### **6.7. Оборудование для процесса химического никелирования**

Для проведения процесса химического восстановления металлов весьма существенным является подбор материала ванны. Материал ванны должен отвечать следующим требованиям:

- не должен обладать каталитическими свойствами, способными вызвать осаждение металла на стенках ванны;
- быть химически стойким к растворам с кислотностью в пределах  $\text{pH } 3 \div 11$ ;
- выдерживать температуру до  $100^\circ\text{C}$  без изменения физико-химических и механических свойств;
- в случае нагрева по принципу водяной бани (ванна с греющей рубашкой) корпус ванны должен обладать достаточно высокой теплопроводностью.

Цветные и чёрные металлы и даже коррозионно-стойкая сталь не могут быть использованы в качестве материалов для ванн из-за осаждения химического покрытия на стенках ванн. Ранее для стационарных ванн наиболее часто применяли фарфоровые, стеклянные и стальные эмалированные ёмкости. Основным недостатком стеклянных, фарфоровых и эмалированных ёмкостей является их хрупкость. Случайное падение детали или подвески на дно ванны приводит либо к разрушению ванны, либо к сколу эмалевого покрытия.

В настоящее время ванны для химического нанесения покрытий всё чаще изготавливают из титана или коррозионно-стойкой стали с их постоянной пассивацией от внешнего источника тока. Пассивация осуществляется путём анодной защиты металлического корпуса ванны. При этом корпус ванны соединяют с положительным полюсом источника тока, а отрицательный полюс соединяют с катодной пластиной из коррозионно-стойкой стали, погруженной в раствор. Суть анодной защиты заключается в сдвиге потенциала металла стенки ванны в положительную сторону, что приводит к невозможности восстановления на ней никеля и фосфора.

В качестве стационарных установок довольно часто используют установки типа УХН (установка химического никелирования). Особенностью таких установок является разделение ванны-реактора на

две электрически изолированные части. Верхняя рабочая часть современных ванн-реакторов нагревается ТЭНами. В этой части ванны при повышенной температуре производится никелирование. Температура нагрева регулируется термодатчиком. В более ранних конструкциях обогрев верхней части электролита производился с помощью паровой рубашки. Достоинствами парового обогрева являются большая греющая поверхность и более низкая температура, что снижает вероятность саморазложения раствора из-за перегрева. Недостатком - является необходимость устройства паровой рубашки, подведения пара и отвода конденсата, а также сложность устройств для автоматического поддержания температуры рабочего раствора.

Нижняя часть ванны-реактора имеет водяную рубашку для охлаждения раствора и штуцер для его слива. Образующиеся в процессе реакции фосфиты опускаются в нижнюю холодную часть ванны.

В нижней холодной части ванны-реактора помещен катод анодной защиты (анодом является верхняя горячая часть корпуса ванны). Холодную и горячую части ванны разделяет полипропиленовая решетка, предназначенная для улавливания случайно упавших в ванну деталей. Кроме того, решётка уменьшает вероятность взмучивания отстоявшихся фосфитов. В верхней части установки закреплен механизм качания, и рейки, на которых подвешиваются детали. Механизм качания приводится в движение мотор-редуктором с эксцентриком на выходном валу. Ванна заключена в полый теплоизоляционный кожух, выполняющий одновременно функцию бортового отсоса. На кожух устанавливается крышка, предохраняющая раствор от испарения и загрязнения атмосферы цеха.

Ввиду сложности конструкции установки химического никелирования её затруднительно устанавливать в автоматических линиях, поэтому для работы в автоматизированных линиях чаще применяют ванны обычной конструкции с низкотемпературным щелочным электролитом.

Подходящим материалом для футеровки ванн химического нанесения покрытий является фторопласт. В настоящее время отечественной промышленностью освоен ассортимент фторопластов, обладают рядом полезных свойств: их можно экструдировать, отливать под давлением, подвергать сварке плавлением. К ним относятся фторопласты марок Ф-4МБ, Ф-10, Ф-2М, Ф-3М, Ф-26, Ф40ЛД и др. Для футеровки ванн химического никелирования рекомендуется использовать вкладыши из плёночного фторопласта Ф-4МБ или Ф-30 (Ф-40) в виде напылённого покрытия.

В настоящее время футеровка фторопластом часто производится более эффективным ротационным методом. Такая футеровка не имеет швов, имеет прямое сцепление с металлом и по толщине достигает 5 мм.

## 7. НАНЕСЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

Принцип получения композиционных электрохимических покрытий (КЭП) основан на том, что вместе с металлами из электролитов-суспензий соосаждаются дисперсные частицы различных размеров и видов. Включаясь в покрытие, частицы существенно улучшают его эксплуатационные свойства (твёрдость, износостойкость, коррозионную устойчивость) и придают новые качества (антифрикционные, магнитные, каталитические).

При включении электрического тока на покрываемой поверхности электрохимически осаждается никель (первая фаза или матрица) и механически – частицы порошка (вторая фаза), которые цементируются матрицей<sup>28</sup>.

Процесс осаждения КЭП обычно проводят при непрерывном или периодическом перемешивании суспензии, при этом частицы второй фазы постоянно находятся во взвешенном состоянии. Размер частиц составляет  $0,1 \div 3$  мкм, количество их в никелевом осадке ( $\approx 105 \div 107$  на  $1 \text{ см}^2$  поверхности). Суспензии могут быть созданы не только введением высокодисперсных частиц, но и путём химической реакции непосредственно в электролите, например, введением хлорида бария с образованием нерастворимого мелкодисперсного осадка  $\text{BaSO}_4$ .

Перемешивание производится либо воздушным или эжекторным способом, либо с помощью механических мешалок. Кроме того, рекомендуется проводить горизонтальное покачивание катодных штанг. Иногда используют все три способа перемешивания одновременно.

### 7.1. Механизм образования КЭП

В образовании композиционного покрытия при электролизе суспензии следует выделить три важные стадии:

- 1) встреча частиц с катодной поверхностью;
- 2) задержка (адгезия, налипание или адсорбция) частиц на этой поверхности;
- 3) зарастание частиц, оказавшихся на поверхности катода, матрицей.

---

<sup>28</sup> Для получения равномерного по толщине покрытия на деталях сложной конфигурации целесообразно использовать химический метод.

Подвод частиц к катодной поверхности осуществляется в результате перемешивания, электрофоретического переноса, седиментации частиц и др. Первая стадия из-за многообразия и реальности путей её осуществления, как правило, процесс не лимитирует.

Вторая стадия процесса образования КЭП протекает благодаря электростатическим, адсорбционным или гравитационным силам, действующим на частицы, находящиеся на поверхности катода. Адгезия частиц порошка к твёрдой поверхности в растворах электролитов зависит от многих факторов (поверхностного натяжения, смачиваемости частиц, наличия поляризующего тока, концентрации электролита). Из-за большого количества взаимозависимых факторов, влияющих на адгезию частиц к поверхности катода, очень сложно теоретически предсказать поведение частиц на поверхности катода. По этой причине необходимая величина адгезии подбирается экспериментально путём варьирования вышеперечисленных факторов.

Третья стадия - зарастание частиц растущим осадком также зависит от многих факторов. Негативное влияние на зарастание частиц оказывает выравнивающая способность электролита. При высокой выравнивающей способности осадок никеля растёт не только рядом с частицей, но и под частицей, выталкивая её с поверхности электрода. Таким образом, чем хуже выравнивающая способность электролита, тем лучше происходит зарастание частиц растущим осадком. Вместе с тем, необходимо отметить, что при отрицательном выравнивании под частицами могут образовываться непрокрытые полости, заполненные электролитом, что может приводить к коррозионным процессам и его отслаиванию от поверхности.

КЭП на основе никеля условно подразделяют на несколько видов (жаростойкие, износостойкие, покрытия с электропроводными включениями, покрытия с абразивными свойствами, подслои под микропористый хром - сил-никель).

#### *7.1.1. Жаростойкие и износостойкие покрытия*

В качестве второй фазы применяются высокотвёрдые и жаропрочные соединения: SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WC, и многие другие. Композиционные электрохимические покрытия Ni-SiC и Ni-WC применяют вместо хромовых покрытий при изготовлении различных ножей, метчиков и лезвий, при этом срок службы изделий повышается в несколько раз.

#### *7.1.2. Самосмазывающиеся покрытия*

Это КЭП, содержащие частицы твёрдой смазки, способствующие

щие лучшей прирабатываемости сопряжённых деталей и понижению коэффициента трения. В качестве второй фазы в таких покрытиях служат частицы дисульфида молибдена, нитрида бора, фторопласта, слюды.

В последнее время проводятся поисковые работы по использованию в качестве второй фазы наноразмерных частиц фуллерена. Предполагается, что внедрение наноразмерных частиц в металлическую матрицу позволит получать конструкционные материалы, превосходящие по функциональным свойствам существующие аналоги и значительно улучшить их износостойкость и коррозионную стойкость.

Другие углеродные материалы также представляют интерес в качестве дисперсной фазы КЭП. Среди них выделяются графит и его производные (коллоидный графит, бисульфат графита).

### *7.1.3. Покрытия с электропроводными включениями*

Никель, как матрица, широко используется для цементирования порошков металлов и неметаллов, которые невозможно осадить совместно с никелем обычным гальваническим путём (вольфрам, хром, молибден, графит, бор, кремний). Поскольку порошкообразная металлическая фаза способствует образованию шероховатостей и дендритов, металлические порошки предварительно покрывают устойчивой по отношению к электролиту пассивной плёнкой с таким расчётом, чтобы электроосаждение никеля не происходило на поверхности цементируемых металлических порошков. Металлические порошки должны зарастать никелем таким же образом, как и неэлектропроводные частицы.

### *7.1.4. Покрытия с абразивными свойствами*

Такие покрытия применяются для изготовления абразивного инструмента. Наиболее часто в качестве второй фазы применяется алмазный порошок. Размер частиц алмазного порошка составляет от 60 до 200 мкм. Частицы алмаза диспергируют периодическим взмучиванием в концентрированном электролите никелирования при рН 1,7÷2,5 и ведут электролиз при плотностях тока 3÷10 А/дм<sup>2</sup> и температуре 70°С. В результате частицы алмаза зарастают осаждающимся никелем и получается абразивный материал, который можно эксплуатировать до полного износа зёрен алмаза без их выкрашивания.

Шлифовальные круги производят при включении в КЭП частиц карборунда. Покрытия получают в сульфат-хлоридном электролите на горизонтально расположенных катодах. Частицы размером 80÷100

мкм взмучиваются сжатым воздухом в течение 2 минут каждые 12-17 минут электролиза. Концентрация частиц в суспензии 2-4 г/л.

#### *7.1.5. Покрытия для повышения коррозионной стойкости многослойных Ni- Ni(КЭП) – Cr покрытий*

Обычно такие покрытия называют “сил-никель”. Сил-никелирование – это специальный технологический процесс, предназначенный для осаждения на поверхность блестящего никеля второго матричного никелевого слоя, пронизанного непроводящими частицами и являющегося основой для последующего микропористого хромирования с высоким антикоррозионным эффектом<sup>29</sup>. Так же как и другие виды композиционных покрытий сил-никель получается путём совместного осаждения никеля и инертных частиц. В качестве второй фазы используется мелкодисперсный порошок каолина (силикат алюминия -  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ) или другие частицы. Толщина сил-никелевого слоя от 1 до 3 мкм.

Количество пор в хромовом покрытии соответствует количеству частиц, включённых в никелевый осадок. Принято считать, что количество пор в хромовом покрытии должно быть в интервале от 10000 до 50000 пор на  $cm^2$ , а электрохимический потенциал композиционного никелевого покрытия, как правило, должен быть приблизительно на 20 мВ более электроположительным (катодным), по отношению к нижнему блестящему слою никеля (максимум 50 мВ). В современных электролитах в состав вводится специальная добавка, позволяющая корректировать (настраивать) потенциал сил-никеля<sup>30</sup>.

Количество пор регулируется путём изменения концентрации второй фазы в сил-никелевом электролите. Недостаток порошка приводит к уменьшению числа пор в хромовом покрытии, а избыток проявляется в образовании молокообразных и даже шероховатых покрытий, видимых и ощутимых сразу после осаждения сил-никеля.

Электролиты для нанесения сил-никеля аналогичны электролитам блестящего никелирования. В настоящее время отечественными и зарубежными производителями выпускается большое количество специально разработанных электролитов для нанесения сил-никелевых покрытий.

Классический состав одного из таких электролитов приведён ниже.

---

<sup>29</sup> Более подробно механизм антикоррозионного действия многослойных покрытий с сил-никелевым подслоем см. в разделе 1.7.7.

<sup>30</sup> О влиянии добавок на потенциал никеля см. в разделе 1.7.3.

Сульфат никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .....	250 ÷ 300 г/л
Хлорид никеля $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	50 ÷ 60 г/л
Кислота борная $\text{H}_3\text{BO}_3$ .....	25 ÷ 40 г/л
1,4-Бутиндиол (100%-ный) .....	0,12 ÷ 0,2 мл/л
Сахарин .....	1,5 ÷ 2,5 г/л
Каолин КРХС .....	1,0 ÷ 5,0 г/л
Аэросил <sup>31</sup> А-380 .....	0,1 ÷ 0,5 г/л
рН .....	2,8 ÷ 3,4
Температура, °С .....	55 ÷ 65
Плотность тока катодная $i_k$ , А/дм <sup>2</sup> .....	4 ÷ 5

*Условия, приводящие к снижению порообразования в последующем хромовом покрытии:*

1. Низкая концентрация каолина и аэросила.
2. Малая толщина слоя сил-никеля.
3. Низкий рН электролита.
4. Образование мостиковых связей над порами вследствие большой толщины хромового покрытия.
5. Подача воздуха слишком сильная.
6. В ванне имеются застойные, неперемешиваемые зоны, где скапливается каолин и аэросил.
7. Слишком низкая плотность тока.

*Условия, приводящие к молокообразному или матовому осаждению слоя:*

1. Избыток каолина и аэросила.
2. Недостаток блескообразователя.
3. Подача воздуха слишком слабая.

Аноды изготавливаются из электролитического никеля. Применение анодных чехлов не рекомендуется, так как они забиваются частицами, служащими основой для микропористости, в результате чего, чехлы становятся малопроницаемы и вызывают пассивацию никелевых анодов.

В процессе осаждения рекомендуется покачивание катодных штанг в горизонтальном направлении. С целью исключения застойных зон целесообразно применять циркуляционные насосы для обеспечения циркуляции электролита у днища и угловых зон.

Для оптимального поддержания суспензии во взвешенном со-

---

<sup>31</sup> Аэросил представляет собой тонкоизмельчённый порошок белого цвета с размерами частиц 5-40 нм, по химическому составу является чистым диоксидом кремния.

стоянии желателно производить циклическое включение сжатого воздуха. Например, для изделий простой конфигурации: 10 сек «Включено» и 10 сек «Выключено». Для изделий сложной конфигурации необходим цикл: 30 сек «Включено» и 30 сек «Выключено». В некоторых случаях возможно непрерывное нагнетание воздуха. Система нагнетания воздуха должна быть исполнена так, чтобы по всему объему рабочей ванны обеспечивалось равномерное «мягкое» перемешивание. При этом аноды не должны подвергаться прямому обтеканию потоком нагнетаемого воздуха. Для того чтобы не происходило отстаивание инертных добавок в «мертвых» зонах, барботёры желателно выполнять в форме «кольцевого трубопровода» или в несколько линий трубопроводов, для каждого из которых предусмотрено отдельное регулирование («количество воздуха» и «включение / выключение»).

При нанесении сил-никелевых покрытий непрерывное фильтрование недопустимо, так как при этом будут удалены частицы аэросила и каолина.

В качестве ориентировочного показателя необходимости проведения очистки может служить фактор производительности (6-7 м<sup>2</sup> поверхности изделий / л), что примерно соответствует 200 - 220 А·ч/л.

Очистку электролита необходимо проводить следующим образом:

- Многократная фильтрация в режиме циркуляции в специальной отдельной резервной емкости через активированный уголь, намытый на фильтровальную ткань (1-2 г/л объёма ванны). Также очистку электролита можно проводить путём введения активированного угля непосредственно в резервную ёмкость (3-5 г/л объёма ванны) при непрерывном перемешивании в течение 2-4 часов с последующим тщательным фильтрованием после отстаивания активированного угля в течение 3-6 часов. Ориентировочная производительность фильтра должна быть 3 объёма ванны/час с фильтрующей поверхностью 10 см<sup>2</sup>/литр объёма ванны. Тонкость фильтрации зависит от размера инертных частиц и обычно составляет 1÷5 мкм. Для обеспечения необходимой тонкой фильтрации требуется намыв фильтрующей целлюлозы или/и активированного угля.

- Фильтрование электролита с перекачкой из резервной ёмкости в тщательно очищенную рабочую ванну. В электролите не должно оставаться активированного угля!

- Корректировка электролита по блескообразующим добавкам.
- Добавление необходимого количества инертных частиц.
- Определение количества пор и контрольная проверка разно-

сти потенциалов между блестящим никелем и сил-никелем.

· Испытание в ячейке Хулла проводится при 53-60°C с барботажем воздухом. Ток в ячейке составляет 2 А, время выдержки - 10 минут. Осаждение происходит на полированные обезжиренные и активированные в кислоте пластины из листовой латуни или меди, что гарантирует хорошую адгезию осажденного слоя никеля. Осажденный слой никеля должен иметь равномерный блеск и практически не иметь потускнений и прочих дефектов. При изгибании пластины слой никеля должен быть вязким и не должен растрескиваться.

#### ***7.1.6. Приготовление электролита сил-никель***

При тщательном перемешивании растворить последовательно расчётное количество борной кислоты, хлорида никеля и сульфата никеля в глубокообессоленной или умягченной воде при температуре 70 - 80 °С в емкости из коррозионностойкого материала.

При интенсивном перемешивании добавить 4 г/л порошкообразного активированного угля. Время обработки активированным углем должно составлять минимум 30 минут.

Отфильтровать раствор в рабочую емкость (в процессе фильтрации температура раствора должна быть не ниже 50 °С, т.к. в противном случае часть борной кислоты останется в фильтре).

Добавить необходимое количество блескообразователей. Затем ванну дополнить до рабочего объема глубокообессоленной водой и довести до заданной рабочей температуры. Настроить водородный показатель рН на величину 2,8 - 3,4, применяя 10 % по объёму серную кислоту (ч.д.а. или х.ч.). Далее при механическом перемешивании вводятся добавки каолина и аэросила, после чего можно включить барботер.

Содержание инертных добавок зависит от необходимого количества пор в сил-никелевом покрытии и определяется на основании опыта работы и анализа получаемого композиционного покрытия.

## 8. ЧЁРНЫЕ НИКЕЛЕВЫЕ ПОКРЫТИЯ

Чёрные никелевые покрытия применяются для увеличения светопоглощения в оптическом приборостроении и для декоративной отделки. Широкое использование чёрного никеля для декоративной отделки различных изделий обусловлено более высокой твёрдостью и прочностью по сравнению с оксидными плёнками.

Чёрный цвет никеля обусловлен диспергированными в массе металлического никеля гидроксида цинка и сульфидов никеля и цинка. Чёрный цвет аналогичен чёрному фотографическому изображению, образованному частицами серебра, равномерно распределёнными в массе желатина. Чёрное никелирование имеет ряд недостатков - низкие показатели коррозионной стойкости, пластичности и слабое сцепление с основным металлом, особенно при нанесении на сталь. Поэтому при осаждении чёрного никеля применяют предварительное нанесение подслоя меди или матового никеля. Толщина чёрного слоя никеля не превышает  $0,5 \div 1,0$  мкм. Коррозионная стойкость определяется коррозионной стойкостью подслоя, нанесённого под чёрный никель.

В таблице 8.1. приведены типичные составы ванн чёрного никелирования, г/л:

**Таблица 8.1.**

Компоненты электролита	Номер электролита		
	1	2	3
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	75		144
$\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	45		
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	38		
$\text{NaSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	15	15	
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		75	
$\text{NH}_4\text{Cl}$		30	
$\text{ZnCl}_2$		30	
$(\text{NH}_4)_6 \cdot \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$			30
$\text{H}_3\text{BO}_3$			23
pH	$5,6 \div 5,9$	$4,9 \div 5,2$	$4,3 \div 4,7$
Плотность тока катодная $i_k$ , А/дм <sup>2</sup>	$0,1 \div 0,5$	0,2	$0,2 \div 0,5$
Температура, °С	$25 \div 35$	$20 \div 25$	$55 \div 60$

Стабильность работы ванн обеспечивается контролем и регулированием pH посредством  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{NaOH}$ . Получение глубоко чёр-

ного цвета зависит от правильного выбора плотности тока.

В качестве анодов используют никель и нержавеющую сталь типа 12Х18Н9Т. Время нанесения покрытия от 10 до 40 минут.

Для повышения коррозионной стойкости и сопротивления истиранию детали после покрытия чёрным никелем пассивируют в горячем 5% растворе  $K_2Cr_2O_7$  и протирают салфетками, смоченными жидким смазочным маслом, либо покрывают бесцветным лаком.

Удаление некачественного чёрного никелевого покрытия производят в разбавленной (1:1) соляной кислоте при  $18\div 25$  °С в течение 2÷4 минут.

## 9. ПОКРЫТИЯ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИМИ СПЛАВАМИ

### 9.1. Условия совместного осаждения металлов на катоде

В нашей стране разработкой электролитов для получения различных сплавов преимущественно занимались на кафедре технологии электрохимических производств МХТИ им. Менделеева под руководством Н. Т. Кудрявцева и на кафедре технологии электрохимических производств ЛТИ им. Ленсовета под руководством П. М. Вячеславова, А. Л. Ротиняна и Г. К. Буркат.

Условием совместного осаждения металлов на катоде является равенство потенциалов их разряда.

$$E'_o + \frac{RT}{z'F} \cdot \ln \frac{a'_{ox}}{a'_{red}} + \eta' = E''_o + \frac{RT}{z''F} \cdot \ln \frac{a''_{ox}}{a''_{red}} + \eta'' \quad (9.1)$$

где  $E'_o$  и  $E''_o$  – равновесные потенциалы разряжающихся катионов, В;  
 $z'$  и  $z''$  – число электронов, участвующих в реакции;

$a'_{ox}$  и  $a''_{ox}$  – активность ионов, г-ион/л;

$a'_{red}$  и  $a''_{red}$  – активность металла в сплаве;

$\eta'$  и  $\eta''$  – перенапряжение разряжающихся ионов, В;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль;

F – число Фарадея, Кл/г-экв;

T – абсолютная температура, °К.

Из приведённого равенства видно, что потенциал разряда конкретных двух металлов определяется четырьмя переменными:

- активность разряжающихся ионов ( $a'_{ox}$  и  $a''_{ox}$ );
- величина равновесных потенциалов ( $E'_o$  и  $E''_o$ );
- поляризация при их разряде ( $\eta'$  и  $\eta''$ );
- активность металла в сплаве ( $a'_{red}$  и  $a''_{red}$ ).

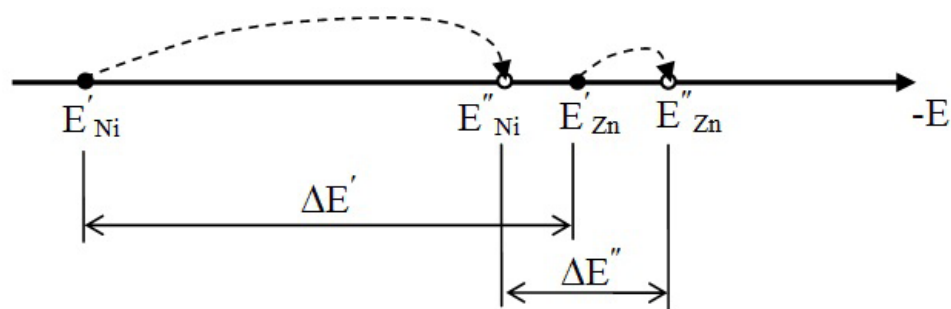
Рассмотрим влияние данных факторов.

Активность разряжающихся ионов определяется величиной концентрации и коэффициентом активности. Из приведённого уравнения следует, что изменение концентрации одновалентных ионов в 10 раз сдвигает потенциал всего на 0,058 В, а двухвалентных – на 0,029 В. Стандартные же потенциалы соосаждаемых металлов могут отличаться более чем на 2 В.

Для сближения потенциалов выделения двух металлов, значительно отличающихся по своим стандартным потенциалам, требуется огромная разница в концентрациях, реализация которой при работе с простыми солями вызывает непреодолимые трудности. Сле-

довательно, изменение концентрации металлов в растворах их простых солей может быть средством сближения потенциалов только для металлов с близкими стандартными потенциалами. В растворах простых солей лишь немногие металлы имеют потенциал близкий к потенциалу никеля (например, кобальт). Таким образом, изменением концентрации разряжающихся ионов невозможно добиться существенного изменения потенциала разряда металла.

Величина равновесных потенциалов. Более эффективным методом сближения потенциалов соосаждаемых металлов является комплексообразование. Успешное применение комплексных электролитов для соосаждения металлов объясняется тем, что равновесные потенциалы электроположительных металлов могут быть значительно сдвинуты в отрицательную сторону. Сдвиг потенциала зависит от природы металла и от лиганда. Величина сдвига потенциала определяется степенью диссоциации комплексного иона: чем выше константа устойчивости комплексного иона, тем ниже концентрация свободных ионов в электролите и тем больше сдвиг потенциала металла. Поэтому для осаждения сплава необходимо, чтобы более электроположительный металл образовывал более устойчивые комплексы. Для комплексных соединений большинства металлов наблюдается именно такая зависимость – чем положительней металл, тем прочнее комплекс. Так, например, константа устойчивости цианидного комплекса никеля равна 1031, а константа устойчивости цианидного комплекса цинка равна 1018. Схема выравнивания равновесных потенциалов никеля и цинка за счёт комплексообразования приведена на рисунке 9.1.



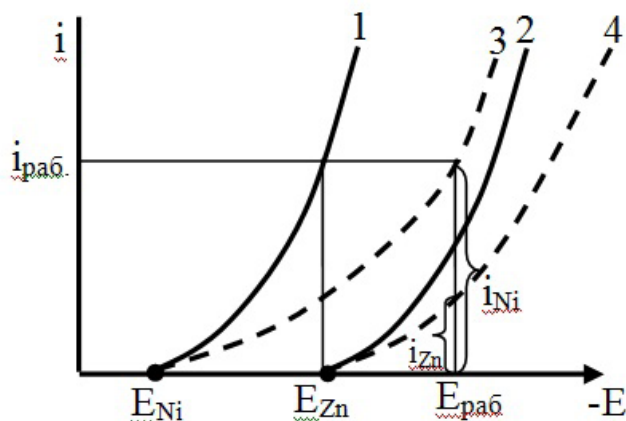
**Рис. 9.1.** Схема, иллюстрирующая изменение равновесных потенциалов никеля и цинка за счёт комплексообразования

$E'_{Ni}$  и  $E'_{Zn}$  – равновесные потенциалы никеля и цинка в простых растворах;  
 $E''_{Ni}$  и  $E''_{Zn}$  – равновесные потенциалы никеля и цинка в комплексных растворах;  
 $\Delta E'$  и  $\Delta E''$  – разность потенциалов никеля и цинка в простых и комплексных растворах

Ещё большего сближения потенциалов можно достичь, если более электроположительный металл заключить в более прочный комплекс, а электроотрицательный в менее прочный комплекс. Напри-

мер, если никель ввести в электролит в виде цианидного комплекса, а цинк в виде цинкатного комплекса. Благодаря меньшей прочности цинкатного комплекса сдвиг потенциала цинка в отрицательную сторону будет меньшим и, таким образом, потенциалы никеля и цинка сблизятся в большей степени.

Поляризация. На рисунке 9.2. приведена схема, показывающая, каким образом увеличение поляризуемости приводит к совместному соосаждению никеля и цинка.



**Рис. 9.2.** Схема, иллюстрирующая влияние поляризации на совместное выделение никеля и цинка: 1 и 2 парциальные поляризационные кривые восстановления никеля и цинка при малой поляризуемости; 3 и 4 парциальные поляризационные кривые восстановления никеля и цинка при более высокой поляризуемости.

Из рисунка видно, что в случае малой поляризуемости при плотности тока  $i_{\text{раб.}}$  на катоде будет выделяться только один никель. При бóльшей поляризуемости (кривые 3 и 4) совместно с никелем будет выделяться цинк. Доля тока, идущая на восстановление никеля, равна  $i_{\text{Ni}}$ , а доля тока, идущая на восстановление цинка, равна  $i_{\text{Zn}}$ .

Повышение катодной поляризации происходит не только за счёт комплексообразования, но и при введении в электролит некоторых ПАВ. Адсорбируясь на поверхности катода ПАВ блокируют отдельные участки или всю поверхность катода. В первом случае разряд катионов происходит на свободных участках катода. Резкое сокращение поверхности катода вызывает увеличение плотности тока и повышение поляризации. Во втором случае разряд осуществляется через сплошную плёнку ПАВ, вызывающую торможение катодного процесса и, соответственно, повышение поляризации.

Кроме адсорбционной теории, объясняющей действие ПАВ при осаждении сплавов, существует теория комплексообразования. По этой теории ПАВ коллоидного типа образуют с катионами металлов комплексы – металлоколлоиды. Благодаря прочной связи между ио-

нами металла и ПАВ образующиеся комплексы замедляют процесс осаждения и повышают поляризацию.

*Активность металла в сплаве.* В случае, когда соосаждающиеся металлы способны образовывать твёрдый раствор или химическое соединение, активность восстановленной формы ( $a'_{red}$  и  $a''_{red}$ ) не будет равна единице, как это бывает при осаждении индивидуально одного металла. Снижение активности восстановленной формы приведёт к сдвигу равновесного потенциала в положительную сторону. Вследствие этого можно ожидать некоторого облагораживания потенциала разряда ионов (см. уравнение 9.1). Однако облагораживание потенциала происходит как в отношении одного, так и в отношении другого компонента сплава. Сближение потенциалов при этом может возникнуть, если облагораживание потенциала при образовании сплава окажется бóльшим для электроотрицательного компонента.

Изменение потенциала металла  $\Delta E_1$  за счёт энергии сплавообразования можно рассчитать по уравнению:

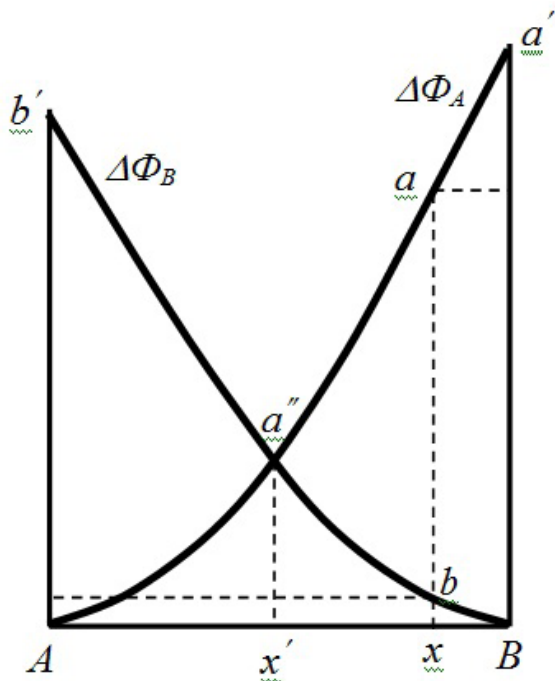
$$\Delta E_1 = - \frac{\Delta \Phi_1}{z \cdot F}, \quad (9.2)$$

где  $\Delta \Phi_1$  – изменение парциальной молярной свободной энергии компонента при его вхождении в сплав;  
 $z$  – валентность металла;  
 $F$  – число Фарадея.

Подобный сдвиг равновесного потенциала металла за счёт взаимодействия компонентов возможен не только в случае одновременного разряда ионов этих металлов, но и при разряде ионов одного металла на поверхности другого. Удобнее всего рассмотреть связь между сближением потенциалов и смещением потенциалов осаждения металлов за счёт энергии взаимодействия на примере сплавов, относящихся к числу систем, компоненты которых образуют непрерывный ряд твёрдых растворов.

На рисунке 9.3. схематически представлена зависимость парциальных молярных свободных энергий  $\Delta \Phi_A$  и  $\Delta \Phi_B$  соответственно для компонентов  $A$  и  $B$  от состава сплава. Кривая  $Aa'$  представляет собой изменение парциальной молярной свободной энергии компонента  $A$ , а кривая  $Bb'$  – то же для компонента  $B$ .

Предположим, что компонент  $A$  более электроотрицателен, чем компонент  $B$ , и ионы обоих компонентов одновалентны в данном растворе. В этом случае металл  $A$  начинает выделяться на ранее начавший осаждаться металл  $B$  при потенциале более положительном, чем его равновесный потенциал на величину



**Рис. 9.3.** Зависимость интегральной и парциальной свободных энергий компонентов от концентрации сплава

компонента *B* (точка *x*). Величина изменения парциальной молярной свободной энергии для компонента *A* будет равна  $xa$ , а для компонента *B* составит  $xb$ .

Сближение потенциалов осаждения будет пропорционально величине  $(xa - xb)$ .

Нетрудно заметить, что разность  $(xa - xb)$ , а следовательно, и величина сближения потенциалов осаждения уменьшаются с увеличением концентрации компонента *A*. При составе сплава 50% *A* и 50% *B* разность  $(xa - xb)$  становится равной нулю, и поэтому сближения потенциалов не будет, хотя энергия сплавообразования для сплава этого состава может быть весьма значительна. Если концентрация электроотрицательного компонента *A* больше 50%, то, как это видно из приведённой схемы, сдвиг потенциала для электроположительного металла *B* окажется большим, чем для электроотрицательного компонента *A*, и будет наблюдаться увеличение разности потенциалов выделения.

Всё сказанное относилось к разряду одновалентных ионов металлов, но будет справедливо и для тех случаев, если ионы компонентов *A* и *B* имеют любую, но одинаковую валентность. Если валентность различна, то эффект сближения может быть большим или наоборот меньшим.

Термохимические расчёты сближения потенциалов металлов при образовании твёрдых растворов показывают, что для одновалентных

$$\frac{\Delta\Phi_A}{F} = \frac{Ba'}{F} \quad (9.3)$$

Сближение потенциалов осаждения оказывается при этом предельным. Когда в сплаве уже содержится компонент *A*, потенциал осаждения компонента *B* оказывается также смещённым в положительную сторону на величину, пропорциональную изменению парциальной молярной свободной энергии компонента *B* и равную величине  $\Delta\Phi_B$ , соответствующей сплаву данного состава.

На рисунке 9.3. рассмотрен также случай соосаждения сплава, содержащего 20% атомных компонента *A* и 80% атомных ком-

металлов при малой атомной доле электроотрицательного металла сближение потенциалов может достигать 300 мВ, но для двухвалентных металлов сближение, как правило, не превышает 200 мВ.

### **9.2. Структура и свойства сплавов**

Сплавы, полученные при электроосаждении, обычно имеют мелкокристаллическую структуру, размеры зёрен колеблются в пределах  $10^{-5} \div 10^{-6}$  мкм, что на несколько порядков ниже, чем у металлургических сплавов. Часто сплавы имеют слоистое строение. После термической обработки слоистость пропадает и образуется структура, характерная для литых и отожжённых сплавов.

Диаграммы состояний некоторых электролитических сплавов (например, Ni-Co) аналогичны диаграммам состояния металлургических сплавов. Однако у некоторых сплавов фазовый состав отличается от соответствующих металлургических сплавов. Сплавы эвтектического типа могут образовывать пересыщенные твёрдые растворы. Сплавы, которые должны давать непрерывный ряд твёрдых растворов, представляют механическую смесь твёрдого раствора и одного из компонентов.

Несоответствие диаграмм состояний электроосаждённых и металлургических сплавов объясняется особенностями электрокристаллизации, и, в первую очередь, влиянием катодной поляризации и скорости осаждения ионов. Отличие структуры у электроосаждённых сплавов отражается и на их свойствах. Твёрдость и удельное сопротивление у них всегда выше. Антикоррозионная стойкость у электроосаждённых сплавов также выше, так как они не имеют примесей других металлов.

Во многих случаях сплавы, полученные путём электролиза, обладают свойствами, которых нет у металлургических сплавов, имеющих тот же химический состав. Например, можно получать сплавы с особыми магнитными свойствами (Ni-Fe, Ni-Fe-Co, Ni-Co, Co-Ni-P, Ni-Co Re), с высокой твёрдостью (Ni-P, Ni-In).

Разнообразные требования, предъявляемые в настоящее время к поверхностным свойствам конструкционных материалов, вызывают повышенный интерес к проблеме электрохимического получения сплавов. Этот способ позволяет получать новые комбинации сплавов и, изменяя условия осаждения, влиять на состав сплава, его структуру и свойства.

### **9.3. Анодный процесс при осаждении сплавов**

Анодный процесс при осаждении сплавов отличается от анодных процессов, которые имеют место при осаждении индивидуальных металлов, так как электролит должен пополняться катионами двух и

более металлов. При электроосаждении применяют следующие виды анодов.

1. Аноды, изготовленные из сплава, состав которого не отличается от состава получаемого сплава. Анодное растворение сплава может протекать с более интенсивным растворением более электроотрицательного металла, что может привести к выкрашиванию более положительного металла и, соответственно, к его потере.

2. Аноды отдельные, изготовленные из отдельных металлов, входящих в состав получаемого сплава. Этот способ позволяет поддерживать концентрацию катионов металла на заданном уровне, отдельно подавая на каждый анод ток определённой силы и напряжения. При использовании отдельных анодов они растворяются равномерно с заданной скоростью и вероятность шламообразования существенно снижается. Для отдельных анодов желательно использовать выпрямители с двумя submodule, работающими независимо.

3. Аноды нерастворимые. Убыль катионов в этом случае восполняется за счёт введения в электролит соответствующих солей.

4. Аноды комбинированные. В некоторых случаях используют комбинацию растворимых и нерастворимых анодов.

Выбор ведения анодного процесса должен происходить с учётом целесообразности изготовления анодов из необходимого сплава, с одной стороны, и трудоёмкости корректирования электролита с другой стороны.

#### **9.4. Покрытие сплавом цинк-никель**

Повышение коррозионной стойкости цинкового покрытия с сохранением его электроотрицательности по отношению к защищаемому металлу (стали) может быть достигнуто путём легирования цинка никелем, образующим с цинком интерметаллическое соединение.

Н. Т. Кудрявцев исследовал коррозионную стойкость цинк-никелевых осадков, содержащих 2% никеля и 13-28% никеля. Было установлено, что цинк-никелевые покрытия с 2% никеля в атмосфере с постоянной влажностью при комнатной температуре и в атмосфере с повышенной влажностью при переменной температуре остаются светлыми более продолжительное время, чем чистые цинковые покрытия. По-видимому, никель придаёт цинковому покрытию некоторую пассивность, так как пассивирование цинк-никелевых покрытий не приводит к существенному повышению коррозионной стойкости.

Наиболее коррозионностойкими оказались покрытия, содержащие 25-28% никеля. Однако на стальных образцах с такими покрытиями выявились очаги продуктов коррозии основного металла. Сле-

довательно, такие покрытия на стали являются катодными.

Результаты измерений стационарных потенциалов, а также результаты коррозионных испытаний указывают, что покрытия с малым содержанием никеля (2%) являются анодными, а с высоким содержанием никеля (25%) – катодными по отношению к стали.

Твёрдость цинк-никелевых покрытий существенно выше цинковых, например, твёрдость сплава Zn-Ni с содержанием 2% никеля примерно в 2 раза выше твёрдости цинка.

Для получения светлых блестящих покрытий, содержащих 2% никеля, рекомендуется следующий состав электролита и режим работы:

Соль цинка (в пересчёте на металл).....	32 г/л
Соль никеля (в пересчёте на металл)....	0,15-0,75 г/л
Цианид натрия NaCN .....	85-100 г/л
Гидроксид натрия NaOH .....	68 г/л
Катодная плотность тока .....	1-3 А/дм <sup>2</sup>
Выход по току .....	96-80%
Температура .....	18-25 °С

В таких электролитах сближение потенциала никеля и цинка происходит за счёт более высокой прочности цианидного комплекса никеля<sup>32</sup>.

Цинк-никелевые покрытия с малым содержанием никеля пассивируют в растворах, предназначенных для пассивации цинковых покрытий. После пассивации цинк-никелевые покрытия приобретают интенсивный блеск и имеют серебристый или другой оттенок в зависимости от вида пассивации.

Для осаждения цинк-никелевого сплава с повышенным содержанием никеля (15-23%) применяют аммиакатные, слабокислые калий-хлоридные и щелочные цианидные и бесцианидные электролиты.

Один из составов аммиакатного электролита приведён ниже:

Оксид цинка ZnO .....	12-15 г/л
Хлорид никеля NiCl <sub>2</sub> .....	35-90 г/л
Хлорид аммония NH <sub>4</sub> Cl .....	230-280 г/л
Борная кислота H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> .....	20-30 г/л
pH .....	6,5-6,8
Катодная плотность тока .....	0,5-2,0 А/дм <sup>2</sup>
Температура .....	30-40°С

---

<sup>32</sup> Константа нестойкости  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  равна  $10^{-31}$ , константа нестойкости цинкового комплекса  $[Zn(CN)_4]^{2-}$  равна  $10^{-19}$ .

Большая концентрация никеля в сплаве обусловлена близостью констант нестойкости аммиакатных комплексов обоих металлов.

Цинк-никелевые сплавы с высоким содержанием никеля пассивации, как правило, не требуют, но такие сплавы нередко пассивируют с декоративной целью.

В настоящее время разработчиками и производителями электролитов и добавок выпускается значительное количество кислых и щелочных нецианидных электролитов, позволяющих получать качественные, стабильные по составу цинк-никелевые покрытия. Как правило, концентрация никеля в цинк-никелевых сплавах составляет 12÷15 %.

В современных щелочных электролитах цинк вводится в электролит в виде цинкатного комплекса, а никель в виде цианидного комплекса. Благодаря более высокой прочности цианидного комплекса потенциалы цинка и никеля сближаются настолько, что становится возможным совместное выделение обоих металлов одновременно. Щелочные электролиты не содержат свободного цианида и поэтому в достаточно щелочных средах они относительно безопасны и с точки зрения безопасности считаются нецианидными. Аноды, как правило, нерастворимые. Корректировка по цинку чаще проводится с помощью генератора цинка, а корректировка по никелю путём введения цианидного никелевого концентрата. Использование растворимых никелевых анодов невозможно, так как для их растворения требуется свободный цианид, а это делает электролит высокотоксичным. Использование растворимых цинковых анодов также нежелательно, так как это приводит либо к пересыщению электролита по цинку, либо к их пассивации в случае повышения анодной плотности тока или недостатка щёлочи.

Несмотря на постоянно совершенствующиеся технологии, нанесение сплава цинк-никель из щелочных нецианидных электролитов остаётся одним из наиболее высоко технологичных процессов в гальванотехнике, требующих высокой культуры производства, достаточно высокой квалификации и опыта работы. Существующие технологии получения таких покрытий предъявляют высокие и жёсткие требования к оборудованию и к точности соблюдения параметров процесса. В частности, наблюдается сильная зависимость состава сплава от температуры электролита. Температура электролита также оказывает влияние на цвет формирующейся пассивной плёнки. Различия цвета наблюдается не только от партии к партии, но даже от загрузки к загрузке. В связи с этим разработчиками электролитов настоятельно рекомендуется поддерживать температуру электро-

лита с высокой точностью.

Предварительная подготовка влияет на процесс осаждения сплава не только в традиционном понимании (плохое сцепление покрытия с основой при некачественном удалении с поверхности масло-жировых загрязнений, окалины, ржавчины и т.п.). Нарушение технологической схемы может приводить к осаждению покрытий с пониженной толщиной и даже к полному отсутствию покрытия. Особенно сильно этот эффект наблюдается в барабанных установках. Можно полагать, что резкое снижение выхода по току может быть обусловлено более высокой температурой внутри барабана. Очень важным является наличие в технологической схеме электрохимического анодного обезжиривания. Анодная обработка в щелочных растворах непосредственно перед операцией нанесения покрытия позволяет существенно повысить выход по току<sup>33</sup>.

### **9.5. Покрытие сплавом олово-никель**

Сплав Sn-Ni с содержанием 35-40% никеля является катодным покрытием по отношению к стали, но, несмотря на это, может применяться в качестве защитного покрытия, так как имеет высокую химическую стойкость в условиях повышенной влажности и в среде, содержащей сернистые соединения. Микротвёрдость покрытия составляет 5-7 ГПа. Износостойкость их в несколько раз выше, чем никеля. Олово-никелевые покрытия могут эксплуатироваться в сухом воздухе при температуре до 300 – 350 °С, устойчивы в слабых растворах соляной, серной и азотной кислот. В концентрированной соляной и серной кислотах разрушаются довольно быстро.

Декоративное хромирование с подслоем меди и никеля может быть заменено сплавом Sn-Ni с одним медным подслоем, который необходим, так как олово-никелевый сплав имеет много пор.

По внешнему виду это покрытие в отличие от голубоватого оттенка хрома и желтоватого оттенка никеля имеет бледно-розовый оттенок.

Сплав Sn-Ni можно применять взамен лужения под пайку, когда к покрытию предъявляются требования более высоких механических свойств, чем у оловянного покрытия. Применяют сплав и в

---

<sup>33</sup> При цинковании чугуна, цементированных и высокоуглеродистых сталей в цинкатоных электролитах также рекомендуется анодная обработка непосредственно перед операцией цинкования. При такой подготовке выделяющийся на аноде атомарный кислород окисляет поверхностный углерод, благодаря чему повышается перенапряжение выделения водорода и, соответственно, увеличивается выход по току цинка.

ювелирном деле в качестве подслоя под драгоценные металлы, так как золото не диффундирует в сплав. Весьма эффективным оказалось применение сплава для покрытия арматуры различных неразъёмных контактов, запрессованных в пластмассу, а также колпачков гальванических элементов.

Нормальные потенциалы олова и никеля отличаются приблизительно на 0,1 В, поэтому сближение потенциалов разряда возможно в растворах хлоридов олова и никеля при добавлении фторидов натрия и аммония. На качество осадка эти соли оказывают различное влияние. В присутствии фторида натрия осадки получают матовыми и эластичными, а в присутствии фторида аммония – блестящими и хрупкими. Однако одновременное введение этих солей позволяет получать блестящие и довольно эластичные покрытия.

Состав катодного осадка мало зависит от концентрации олова и никеля в электролите и сохраняется постоянным при изменении плотности тока от 0,5 до 4 А/дм<sup>2</sup> и при температуре 45÷70 °С. Перемешивание электролита увеличивает допустимую плотность тока до 6 А/дм<sup>2</sup> без какого либо изменения внешнего вида осадка. Кислотность электролита оказывает заметное влияние на внешний вид осадков сплава. При рН 2÷2,5 и температуре 50÷70 °С получают блестящие покрытия, а при рН 4,5 осадки имеют блеск только при более низких температурах – 45÷50 °С. Для осаждения сплава, содержащего 65% олова и 35% никеля, наиболее пригодным является следующий раствор и режимы осаждения:

Хлорид никеля NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O .....	250÷300 г/л
Хлорид олова SnCl <sub>2</sub> .....	40÷50 г/л
Хлорид аммония NH <sub>4</sub> Cl .....	90÷110 г/л
Фторид аммония NH <sub>4</sub> F .....	55÷65 г/л
рН .....	2,5÷3,5
Температура .....	50÷60 °С
Катодная плотность тока .....	0,5÷3,0 А/дм <sup>2</sup>
Анодная плотность тока .....	0,5÷1,0 А/дм <sup>2</sup>
Выход по току .....	96÷98%

Аноды – отдельные с индивидуальным подводом тока, причём площадь оловянных анодов должна быть в пять раз меньше никелевых. Можно применять и аноды из сплава, содержащего 30% никеля и 70% олова. Для приготовления электролита фторид аммония растворяют в горячей воде, а затем добавляют остальные компоненты и подкисляют раствор до указанного значения рН.

### 9.6. Покрытие сплавом никель-кобальт

Потенциалы осаждения никеля и кобальта в растворах простых солей незначительно отличаются друг от друга, поэтому с электрохимической точки зрения вполне возможно совместное выделение на катоде никеля и кобальта. Осаждение этого сплава возможно из сульфатного, хлоридного, сульфатно-хлоридного, фторборатного и сульфаматного электролитов.

Никель-кобальтовые покрытия применяются в основном в качестве магнитотвёрдых<sup>34</sup> покрытий для записи информации в элементах памяти, записи звука, в целях защиты от внешних магнитных полей и изготовления магнитопроводов. В гальванопластике электролитические никель-кобальтовые сплавы применяются при получении матриц для литья и прессования изделий из пластмасс.

Магнитотвёрдые покрытия сплавом никель-кобальт по величине максимальной коэрцитивной<sup>35</sup> силы  $H_c$  располагаются в следующем порядке. Из сульфаматных электролитов получают покрытия с коэрцитивной силой до  $40 \cdot 10^3$  А/м, из сернокислых – до  $24 \cdot 10^3$  А/м, из хлоридных –  $17 \cdot 10^3$  А/м, из фторборатных  $16 \cdot 10^3$  А/м.

Состав сплава и режимы осаждения оказывает значительное влияние на величину коэрцитивной силы. Максимальное значение коэрцитивной силы наблюдается у сплавов с содержанием никеля 30%.

Состав электролита в значительной мере определяет состав сплава и, следовательно, его магнитные характеристики. С увеличением  $Ni^{2+}/Co^{2+}$  в электролите от 1:1 до 5:1 содержание никеля в сплаве никель-кобальт увеличивается от 5 до 40%.

Для осаждения магнитного сплава Ni-Co из сернокислого электролита рекомендуется следующий состав электролита и режимы работы.

---

<sup>34</sup> К магнитотвёрдым сплавам (коэрцитивная сила более 4000 А/м) относятся никелевые сплавы с высоким содержанием кобальта. Применяются в качестве носителей информации в магнитных дисках и проволоке. К магнитомягким сплавам (коэрцитивная сила менее 1000 А/м) относятся железоникелевые сплавы. Применяются для магнитной защиты от внешних полей, в магнитных головках видеозаписи)

<sup>35</sup> Коэрцитивная сила — такое размагничивающее внешнее магнитное поле напряжённостью  $H$ , которое необходимо приложить к ферромагнетнику, предварительно намагниченному до насыщения, чтобы довести до нуля его намагниченность  $I$  или индукцию магнитного поля  $B$ .

Сульфат никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .....	130÷140 г/л
Сульфат кобальта $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .....	110÷120 г/л
Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$ .....	20÷30 г/л
Хлорид калия $\text{KCl}$ .....	10÷15 г/л
рН .....	4÷5
Плотность тока .....	1÷2 А/дм <sup>2</sup>
Температура .....	40÷50 °С
Сплав .....	86÷65% Со и 14÷35% Ni

Постоянство состава электролита, а тем самым и состава никель-кобальтового сплава, осуществляется применением отдельных анодов из никеля и кобальта и индивидуальным питанием их током. Сила тока, проходящего через никелевые и кобальтовые аноды, устанавливается с учётом состава получаемого сплава. Так, для того, чтобы получить сплав с 30% никеля, необходимо через никелевые аноды пропустить 30% всей силы тока, так как электрохимические эквиваленты никеля и кобальта близки.

### 9.7 Покрытие сплавом никель-железо

В качестве магнитомягкого материала используется сплав никель-железо. Для получения никель-железных покрытий применяются сульфатные, хлористые и сульфаматные электролиты.

Состав сплава оказывает определяющее влияние на его магнитные свойства, особенно в случае электроосаждения очень тонких плёнок. Коэрцитивная сила минимальна при содержании 80% никеля в сплаве. Для получения сплава с содержанием никеля 80% и 20% железа можно использовать электролит:

Сульфат никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .....	60 г/л
Сульфат железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .....	2 г/л
Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$ .....	25 г/л
Сахарин .....	0,8 г/л
рН .....	1,8-2,5
Плотность тока .....	0,25÷2 А/дм <sup>2</sup>
Температура .....	50÷60 °С

В последнее время всё более часто применяют сульфаматные и фторборатные электролиты, покрытия из которых отличаются более низкими внутренними напряжениями, что важно для наращивания сплавов большой толщины (200–300 мкм).

Фторборатный электролит, отличающийся высокой стабильностью, имеет следующий состав:

Фторборат никеля $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ .....	180÷200 г/л
Фторборат железа $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ .....	10÷30 г/л
Борфтористоводородная кислота $\text{HBF}_4$ .....	180÷200 г/л
Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$ .....	2÷8 г/л
Сахарин .....	0,4 г/л
pH .....	1,6÷1,9
Температура .....	20÷25 °С
Катодная плотность тока .....	0,5÷5,0 А/дм <sup>2</sup>

Для получения магнитных сердечников рекомендуется электролит состава:

Сульфамат никеля $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ (в пересчёте на $\text{Ni}^{+2}$ ) .....	87÷90 г/л
Сульфамат железа $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ (в пересчёте на $\text{Fe}^{+2}$ ) .....	1,0÷1,5 г/л
Сахарин .....	1,0÷3,0 г/л
Сегнетова соль .....	15÷20 г/л
pH .....	2,5÷2,7
Температура .....	25÷28 °С
Катодная плотность тока .....	1,0÷3,0 А/дм <sup>2</sup>

Аноды отдельные с индивидуальным питанием на никелевые и железные аноды. С целью предупреждения попадания шлама в катодное пространство рекомендуется разделение анодного и катодного пространства диафрагмой. При этом обязательна фильтрация анолита при подаче его в катодное пространство.

Кроме сплавов никель-железо в качестве магнитомягких сплавов используют также сплавы никель-железо-фосфор, никель-железо-молибден.

### **9.8. Электрохимическое осаждение сплава никель-фосфор**

Сплавы никеля с фосфором обладают высокой твёрдостью, причём твёрдость сплавов возрастает с увеличением содержания фосфора. Последующая термообработка при температуре 400÷600 °С позволяет повысить твёрдость в 2-2,5 раза, при этом твёрдость сплава не уступает твёрдости хромовых покрытий.

Основным преимуществом электрохимического осаждения сплава никель-фосфор является возможность скоростного наращивания сплава в отличие от химического осаждения, где скорость весьма невелика (10-16 мкм/ч).

Электрохимическое осаждение сплава никель-фосфор может про-

изводиться из разных электролитов. За рубежом применяют электролиты, приготовленные на основе фосфорной и фосфористой кислот. Так для осаждения сплава никеля с высоким содержанием фосфора (12-15%) рекомендуется следующий состав электролита и режим работы:

Сульфат никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .....	150 г/л
Хлорид никеля $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	60 г/л
Кислота ортофосфорная $\text{H}_3\text{PO}_4$ (100%-ная) .....	50 г/л
Кислота фосфористая $\text{H}_3\text{PO}_3$ (100%-ная) .....	40 г/л
pH .....	0,5÷1,0
Плотность тока .....	5,0÷40 А/дм <sup>2</sup>
Температура .....	75÷95 °С
Выход по току .....	50%

В зависимости от состава электролита и режима электролиза могут быть получены осадки никеля с различным содержанием фосфора. Так при изменении концентрации фосфористой кислоты с 1 до 40 г/л содержание фосфора в осадке изменяется от 2 до 15%, при этом выход по току уменьшается от 75 до 50%.

Большое значение для получения блестящих осадков имеет поддержание соответствующей величины pH, которая должна быть около 1. При понижении pH выход по току падает; при более высоких pH трудно получить однородные блестящие осадки.

Температура электролита является одним из важнейших факторов при осаждении никель-фосфорного покрытия. Осадки, полученные при комнатной температуре, обладают большими напряжениями и самопроизвольно растрескиваются. Выход по току с понижением температуры резко падает. Оптимальная температура должна быть 75 °С. Увеличение температуры выше 75 °С положительно сказывается на качестве осадков, но сопровождается сильным испарением электролита.

При осаждении покрытий из этого электролита могут быть применены высокие плотности тока (до 40 А/дм<sup>2</sup>). Повышение плотности тока почти не влияет на выход по току, но заметно сказывается на содержании фосфора в осадке.

Так если при плотности тока 5 А/дм<sup>2</sup> содержание фосфора в осадке составляет 15%, то в тех же условиях при плотности тока 40 А/дм<sup>2</sup> содержание фосфора уменьшается до 8,5 %.

К недостаткам этого электролита следует отнести дефицитность фосфористой кислоты. Вместо электролита с дефицитной фосфористой кислотой предложен электролит с добавкой гипофосфита натрия.

Для осаждения сплава, содержащего 10-15% фосфора, можно рекомендовать следующий состав электролита и режим процесса:

Сульфат никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .....	150÷200 г/л
Хлорид натрия $\text{NaCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	20 г/л
Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$ .....	20 г/л
Гипофосфит натрия $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	20÷30 г/л
Кислота ортофосфорная $\text{H}_3\text{PO}_4$ (100 %-ная) ....	40÷50 г/л
pH .....	2,0÷2,5
Катодная плотность тока .....	10÷15 А/дм <sup>2</sup>
Температура .....	70÷80 °С
Выход по току .....	60÷80%

В этом электролите наиболее сильное влияние на содержание фосфора в осадке и, соответственно, на твёрдость покрытия оказывают концентрация гипофосфита натрия, кислотность электролита и плотность тока. Содержание фосфора в осадке заметно уменьшается с повышением кислотности и плотности тока, а также при снижении концентрации гипофосфита натрия ниже 10 г/л.

Осадки, полученные при низких температурах, растрескиваются и шелушатся уже в процессе электролиза. Поэтому рекомендуется вести осаждение при температуре не ниже 70 °С.

Микротвёрдость покрытия, полученного в этих условиях, составляет 4,9-5,4 ГПа. Термообработка при температуре 600 °С в течение 30 мин. повышает микротвёрдость до 1,7-12,7 ГПа.

Никель-фосфорное покрытие, подвергнутое термообработке, практически не меняет своей твёрдости при работе в условиях высоких температур, в отличие от хромового покрытия, твёрдость которого заметно снижается при температурах более 400 °С.

Покрyтия, содержащие 10% фосфора и больше, имеют устойчивый блеск и гладкую поверхность даже при толщине 0,2÷0,3 мм. При содержании фосфора меньше 5% покрытие теряет блеск и становится матовым. По мере работы электролита концентрация гипофосфита снижается. Поэтому для поддержания постоянства концентрации фосфора в покрытии необходимо периодически корректировать электролит гипофосфитом натрия.

Сопоставление процесса осаждения сплава Ni-P и процесса хромирования показывает, что:

1. Твёрдость никель-фосфорных покрытий не уступает твёрдости хромовых покрытий и не снижается с повышением температуры, как это бывает у хромовых покрытий;

2. Скорость осаждения никель-фосфорных покрытий составляет 0,07÷0,1 мм/ч, в то время как для хромовых покрытий она обычно равна 0,02÷0,05 мм/ч, а при химическом никелировании – 0,015 мм/ч;

3. Рассеивающая способность электролита для твёрдого никелирования значительно выше рассеивающей способности хромового электролита;

4. Катодный выход по току в электролите для твёрдого никелирования составляет 60÷80%, в то время как при хромировании он колеблется в пределах 12÷20%.

Таким образом, никель-фосфорные покрытия могут быть использованы взамен хромовых и, прежде всего, для покрытия сложно-профилированных деталей, работающих при высоких температурах.

В последние годы на кафедре ТЭП РХТУ им. Менделеева разработаны высокоэффективные скоростные электролиты на основе карбоновых соли никеля. Исследованы физико-химические свойства осадков сплава никель-фосфор, полученных из ацетатно-хлоридных и сульфатно-сукцинатно-хлоридных электролитов. Показано, что они имеют ряд преимуществ перед осадками, полученными из традиционных электролитов с борной кислотой, а именно: повышенные значения микротвёрдости, износостойкости, предела прочности, относительного удлинения, пластичности, защитной способности, а также – пониженные внутренние напряжения и удельное электросопротивление. Никель-фосфорные покрытия из исследованных электролитов внедрены в промышленность, в том числе взамен хромовых. Пример одного из ацетатно-хлоридных электролитов приведён ниже:

Ацетат никеля $\text{NiAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .....	0,725М
Хлорид никеля $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	0,125М
Гипофосфит натрия $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	0,1М
рН .....	3,0 - 5,5
Температура .....	50 °С
Допустимая плотность тока $i_k =$ до 50 А/дм <sup>2</sup>	

### **9.9. Покрытия сплавом медь-никель**

Гальванические медно-никелевые покрытия применяются как защитные и декоративные покрытия. Содержание никеля в сплаве находится в очень широком диапазоне (20-80%). Высоконикелевые сплавы называются «монель металл», а низконикелевые – «мельхиор». Увеличивая содержание никеля в осадке, можно получать покрытия разного цвета – от розового до светло-серого.

Наиболее часто медно-никелевые сплавы получают из пиррофосфатных электролитов. Состав сплава в основном зависит от относительной концентрации меди и никеля в электролите.

Для получения сплавов, содержащих 60-70% никеля, предложен электролит следующего состава:

Сульфат никеля (в пересчёте на металл) .....	100 г/л
Сульфат меди (в пересчёте на металл) .....	6,5 г/л
Калий пирофосфорнокислый $K_4P_2O_7$ .....	66 г/л
Сегнетова соль $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ .....	25÷30 г/л
Катодная плотность тока .....	0,5÷1,0 А/дм <sup>2</sup>
рН .....	9,2÷9,6
Температура .....	60 °С

Для получения сплавов, содержащих 20% никеля, меняется соотношение ионов никеля и меди в электролите:

Сульфат никеля (в пересчёте на металл) .....	67 г/л
Сульфат меди (в пересчёте на металл) .....	35 г/л
Калий пирофосфорнокислый $K_4P_2O_7$ .....	66 г/л
Сегнетова соль $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ .....	25÷30 г/л
Катодная плотность тока .....	0,5÷1,0 А/дм <sup>2</sup>
рН .....	9,2÷9,6
Температура .....	60 °С

Для приготовления электролитов используют пирофосфат калия, который растворяется значительно лучше пирофосфата натрия. Это позволяет готовить более концентрированные растворы комплексных солей.

К насыщенному раствору пирофосфата постепенно при перемешивании добавляют тёплый раствор сернокислой соли меди и никеля.

Медно-никелевые сплавы можно получать, применяя аноды из аналогичного сплава. Однако такие аноды, как и никелевые склонны к пассивации. Для активации анодов в раствор вводят сегнетову соль. При концентрации 25÷30 г/л сегнетовой соли и соотношении поверхностей анода и катода 1:1 анодный выход по току составляет 100%. Таким образом, введение сегнетовой соли позволяет работать с анодами состава, соответствующего составу катодного сплава.

### **9.10. Покрытия сплавом золото-никель**

Сплав золото-никель в зависимости от содержания никеля в сплаве носит название «белого» или «жёлтого» золота. Большие количества никеля в осадке (более 10%) приводят к образованию светлых и даже белых осадков. Даже очень малые количества никеля резко увеличивают твёрдость осадков. Сплавы золото-никель, содержащие доли процента никеля могут быть использованы в качестве износостойких защитно-декоративных покрытий.

Золотые покрытия наиболее часто применяются для снижения

переходного сопротивления контактов. К недостаткам золотых покрытий следует отнести их низкую твердость и износостойкость. Кроме того, золото может свариваться уже в холодном состоянии, что может вызвать залипание контактов.

Сплавы золота с никелем обладают высокой износостойкостью и могут использоваться в слаботочных контактах, стойких к свариванию и мостиковому переносу. При повышении содержания никеля в сплаве до 15% микротвердость увеличивается в 2,5 раза, а износостойкость в 10 раз по сравнению с чистым золотом. Введение в сплав даже 5% никеля позволяет повысить износостойкость в 5-7 раз, при этом электросопротивление возрастает только на 30%. Сплав имеет высокие антикоррозионные свойства и стойкость к высоким температурам.

В качестве электролита для получения сплавов с малым содержанием никеля (десятые доли процента) можно предложить цитратный электролит следующего состава:

Золото в виде дицианаурата $K[Au(CN)_2]$	
в пересчёте на металл .....	5÷7 г/л
Никель в виде основной углекислой соли $NiCO_3 \cdot nNi(OH)_2 \cdot mH_2O$	
в пересчёте на металл.....	0,75÷1,0 г/л
Лимонная кислота .....	20÷40 г/л
Лимоннокислый натрий .....	40 г/л
pH .....	4,3÷4,5
Катодная плотность тока	
при перемешивании .....	0,7 А/дм <sup>2</sup>
Температура .....	25÷30 °С
Аноды нерастворимые (платинированный титан, сталь 12Х18Н10Т)	

Сплавы с содержанием никеля до 15% рекомендуется получать из пирофосфатно-цианидного электролита следующего состава:

Золото в виде дицианаурата $K[Au(CN)_2]$	
в пересчёте на металл .....	3,0÷3,5 г/л
Никель в виде пирофосфата $K_6[NiP_2O_7]_2$	
в пересчёте на металл .....	0,6÷0,8 г/л
Пирофосфорнокислый калий $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$ .....	50÷60 г/л
Сегнетова соль $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ .....	50÷60 г/л
pH .....	7÷8
Катодная плотность тока .....	0,25÷0,5 А/дм <sup>2</sup>
Температура .....	50÷60 °С
Аноды нерастворимые (платинированный титан, сталь 12Х18Н10Т)	

## 10. ОСОБЕННОСТИ НАНЕСЕНИЯ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ В БАРАБАНАХ

Никелевые покрытия на мелкие изделия наносят, как правило, в насыпном виде в ваннах барабанного типа. Технология нанесения покрытий в барабанах характеризуется значительно меньшей трудоёмкостью по сравнению с осаждением на подвесных приспособлениях, так как в этом случае отсутствует самый трудоёмкий процесс – монтаж деталей на подвески.

Условия формирования покрытия на деталях во вращающихся перфорированных барабанах существенно отличаются от условий электроосаждения на подвесках.

Основное отличие заключается в том, что при покрытии деталей насыпью в барабанах большая доля тока приходится на детали, находящиеся на поверхности загрузки и на те, которые находятся вблизи перфорированных стенок. На детали, находящиеся в глубине загрузки, ток попадает в меньшей степени, так как они экранированы поверхностными деталями.

Нетрудно представить, что чем больше толщина слоя загрузки, тем будет меньше доля деталей, находящихся на поверхности, и тем выше плотность тока, приходящаяся на поверхностные детали.

В барабанах средняя расчетная плотность тока значительно ниже, чем плотность тока, рекомендуемая для покрытия деталей на подвесках. Как правило, плотности тока в барабанах ниже подвесочных в 2-3 раза. Расчетная средняя плотность тока в барабанах обычно не превышает  $0,5 \div 1,0$  А/дм<sup>2</sup>. Но даже при таких низких средних плотностях тока реальная плотность тока на поверхностных деталях может достигать значительно больших величин, чем в случае покрытия деталей на подвесках.

При покрытии деталей в барабанах, вследствие их пересыпания и экранирования друг другом каждая конкретная деталь покрывается в режиме импульсного тока. В те моменты, когда деталь выходит на поверхность, плотность тока на этой детали максимальна. Когда деталь засыпается другими деталями и уходит вглубь загрузки, плотность тока на этой детали минимальна. Таким образом, плотность тока на детали зависит от её положения внутри загрузки в каждый конкретный момент времени.

Частота импульсов тока зависит от частоты выхода детали на поверхность, которая, в свою очередь, зависит от скорости враще-

ния барабана, и величины загрузки. Чем больше объём загрузки, тем реже деталь выходит на поверхность.

Состав электролита, используемый в барабанных ваннах, идентичен составу электролита в подвесочных ваннах, но концентрация ионов осаждаемого металла может быть значительно ниже, чем в подвесочных ваннах. Низкие концентрации никелевой соли в барабанных ваннах вполне допустимы, так как при интенсивном перемешивании и коротких импульсах тока низкая концентрация разряжающихся ионов не приводит к диффузионным ограничениям, в то время как эффект от снижения уноса солей металла с деталями из разбавленных растворов получается довольно существенный.

В то же время концентрацию компонентов, обеспечивающих высокую электропроводность при составлении электролитов для барабанных ванн стараются увеличить. Повышение электропроводности электролита желательно, так как это позволяет уменьшить падение напряжения в электролите и в перфорации барабана.

Еще одной особенностью покрытия деталей в барабанах является истирание наносимого на детали покрытия вследствие трения их друг о друга. Для учёта этого явления при расчете времени покрытия вводится коэффициент, увеличивающий расчетное время на 5÷30 %. Для мягких покрытий (олово, цинк) коэффициент истирания принимается максимальным  $K_{\text{истир.}} = 1,3$ . Для износостойких покрытий (хром, никель) коэффициент истирания либо не вводят, либо принимают минимальное значение  $K_{\text{истир.}} = 1,05$ .

Коэффициент истирания зависит не только от износостойкости покрытия, но и от массы загрузки, определяющей прижим деталей друг к другу. Кроме того, истирание зависит от наличия острых кромок, способствующих истиранию. Величина коэффициента истирания принимается различной в каждом конкретном случае и на практике может быть определена по фактической толщине покрытия.

Вследствие коррозионно-механического изнашивания покрываемых деталей имеет место повышенное загрязнение электролита примесями металла основы и, как результат, ухудшение качества покрытий. В каждом рабочем цикле барабанной ванны загрязнение электролита может идти в два этапа: относительно медленное бестоковое взаимодействие деталей с электролитом с момента погружения барабана в ванну и последующее интенсивное коррозионно-механическое взаимодействие при вращении барабана, постепенно уменьшаемое по мере прокрытия деталей.

Обычно эффект истирания рассматривается как нежелательное явление, но в нём есть и положительная сторона. Дело в том, что исти-

рание покрытия происходит только на выступающих частях деталей, т.е. как раз там, где толщина покрытия за счёт низкой рассеивающей способности электролитов получается наибольшая. Таким образом, истирание способствует выравниванию покрытия по толщине. Кроме того, при трении деталей происходит галтовка, в результате которой покрытие становится более гладким и плотным.

Следующей особенностью покрытия деталей в барабанах является трудность покрытия тонкостенных плоских деталей и деталей типа витых пружин. Тонкостенные плоские детали нередко слипаются и в результате этого внутренняя поверхность слипшихся деталей не покрывается. Иногда для разбивки слипшихся деталей к ним добавляют более тяжелые детали другой формы.

Витые пружины и детали, имеющие отверстия, крючки или другие зацепы, сцепляются между собой в единый комок, в котором внутренние детали не покрываются. Кроме того, после покрытия их бывает очень трудно расцепить.

#### *Определение величины единичной загрузки*<sup>36</sup>

В литературе встречаются указания, что максимальная равномерность покрытия достигается при загрузке барабана на 40 % от его объёма.

На практике такие рекомендации соблюдаются очень редко.

При определении величины единичной загрузки лучше исходить не из степени заполнения барабана деталями, а из реальной поверхности загружаемых деталей. Этот фактор имеет большое значение, когда удельная поверхность деталей (поверхность деталей на единицу их объёма или массы,  $\text{м}^2/\text{дм}^3$ ,  $\text{м}^2/\text{кг}$ ) велика. Высокая удельная поверхность характерна для мелких, плотно укладываемых деталей с резьбой (гайки, винты, шурупы и др.).

Как правило, при 40%-ной объёмной загрузке барабана мелкими деталями, обладающими высокой удельной поверхностью, токовая нагрузка и напряжение становятся слишком велики, что может привести к перегреву электролита и пассивации анодов. Кроме того, чрезмерная загрузка барабана мелкими деталями, как было показано ранее, приводит к слишком большой плотности тока на поверхностных деталях.

Большее значение имеет не процентное заполнение барабана, а абсолютная толщина слоя деталей в барабане. Поэтому в барабанах малого диаметра процентный объёмный коэффициент загрузки мо-

---

<sup>36</sup> Под термином «единичная загрузка» понимается суммарная величина поверхности деталей, одновременно загружаемых на подвеску или в барабан.

жет быть значительно выше и действительно достигать 40 %. В больших промышленных барабанах объёмный коэффициент загрузки, как правило, не превышает 30%, а при покрытии мелких гаек и болтов 20÷25%.

При определении единичной загрузки следует учитывать также и механическую прочность барабана. Этот фактор учитывается при определении единичной загрузки для деталей с высокой удельной насыпной массой, кг/дм<sup>3</sup>.

При покрытии деталей в электролитах, в которых аноды склонны к пассивации, необходимо учитывать трудности размещения в ванне анодов с поверхностью, соответствующей высокой площади единичной загрузки. В этом случае рекомендуется либо снижать единичную загрузку, либо применять насыпные аноды.

Следует иметь в виду, что чрезмерно высокая единичная загрузка барабана не приведёт к увеличению производительности. Дело в том, что увеличение единичной загрузки не приводит к существенному увеличению количества одновременно покрываемых поверхностных деталей. При этом частота очередного выхода деталей из глубины загрузки на поверхность в зону покрытия будет снижаться, а токовые импульсы будут слишком редкие и сильные. Таким образом, по сути, чрезмерное увеличение единичной загрузки идентично чрезмерному увеличению плотности тока.

#### Степень перфорации стенок барабана

Степень перфорации стенок барабана (отношение общей площади отверстий к площади стенки) оказывает влияние на циркуляцию раствора через стенки барабана и сопротивление прохождению тока от анода до деталей. С целью снижения падения напряжения в перфорации барабана и улучшения циркуляции раствора перфорацию стенок барабана целесообразно делать пирамидальной или конической как показано на рисунке 10.1.



**Рис. 10.1.** Конфигурация отверстий стенок барабана

При этом оптимальной степенью перфорации внутренней поверхности барабана считается перфорация 20-25%, а на внешней поверхности степень перфорации может достигать 70%.

Увеличение степени перфорации сказывается на механической прочности барабана. При снижении степени перфорации увеличивается плотность тока в отверстиях стенок барабана и, соответственно, увеличивается падение напряжения в перфорации и на ванне в целом. Размеры отверстий также имеют большое значение и зависят от размеров деталей. Наибольшую трудность вызывает покрытие деталей, которые могут застревать в отверстиях стенок барабана, например, мелкие гвозди<sup>37</sup>.

#### Частота вращения барабана

Оптимальная частота вращения барабана составляет 5÷15 об/мин. При более низкой частоте вращения перемешивание ухудшается, а длительность импульса тока увеличивается, поэтому на поверхностных деталях могут возникать диффузионные ограничения. Более высокая скорость вращения приводит к увеличению истирания как покрытия, так и внутренней поверхности барабана.

#### Число граней барабана

Оптимальным числом граней барабана считается шесть. При меньшем числе граней происходит не пересыпание деталей, а опрокидывание единичной загрузки, в результате детали менее равномерно перемешиваются, и происходят резкие удары при обрушении всей массы деталей на очередную грань. В некоторых случаях четырёхгранные барабаны можно использовать для покрытия плоских слипающихся деталей, так как при резких падениях слипшиеся детали лучше разбиваются.

При числе граней больше шести поверхность барабана приближается к цилиндрической, в результате детали скользят, не пересыпаясь.

---

<sup>37</sup> Мелкие гвозди целесообразно покрывать в специальных корзинах с вибрационной установкой и шнековым рыхлителем, а также в наливных колоколах или в барабанах, изготовленных из вспененного полипропилена.

## **11. ТЕХНОЛОГИЯ НИКЕЛИРОВАНИЯ**

### *11.1. Подготовка поверхности*

Требования к поверхности деталей, предназначенных для нанесения никелевых покрытий, определяются назначением покрытия.

На поверхности деталей, подлежащих защитно-декоративному никелированию, не допускается наличие забоин, вмятин, расслоений, глубоких рисок, царапин, задиров, гофр, пористости металла, искажения конфигурации, острых кромок и заусенец, заваливания углов и рёбер.

Изготовление деталей методом штамповки, подлежащих никелированию, проводится преимущественно из холоднокатаного листа. Поверхность листа при штамповке деталей под никелирование должна быть светлая, гладкая, без посторонних включений, следов коррозии, цветов побежалости.

На поверхности деталей, изготовленных из цинковых или магниевых сплавов методом литья под давлением, не должно быть шлаковых включений, газовых и усадочных раковин, спаев и недоливов, трещин, узорчатой поверхности, и «мороза», грубой зачистки облоя.

В технологическом процессе никелирования не существует второстепенных операций. Некачественная подготовка поверхности может свести на «нет» все усилия по организации непосредственно самого процесса никелирования.

Хорошее сцепление покрытия с основой возможно только в том случае, если на поверхности детали отсутствуют даже малейшие следы жировых и оксидных загрязнений, а кристаллическая структура металла основы выявлена путём лёгкого кислотного травления (активации).

Никелевые электролиты не обладают ни очищающими, ни активирующими свойствами, что предъявляет высокие требования к проведению подготовительных операций.

### *11.2. Механическая подготовка*

Никелевые покрытия наряду с защитной функцией всегда несут и декоративную функцию. По этой причине требования к исходному состоянию поверхности перед нанесением никелевых покрытий предъявляются значительно выше, чем, например, при нанесении защитных покрытий.

Если на исходной матовой поверхности незначительные дефек-

ты поверхности (риски, царапины) практически не заметны, то после нанесения блестящего никеля все макро-дефекты отчётливо проявляются. Причём, чем выше блеск покрытия, тем царапины и риски проявляются в большей степени. Вследствие этого некачественно подготовленные детали после нанесения блестящего никеля могут выглядеть хуже, чем до нанесения блестящего никелевого покрытия.

Вид механической подготовки зависит от исходного состояния поверхности детали и требований, предъявляемых к никелированной поверхности. Например, для получения блестящей или зеркально блестящей поверхности никелевого покрытия заключительной операцией механической подготовки является операция шлифования или полирования, соответственно.

Сущность процесса шлифования заключается в том, что зёрна абразива острыми гранями наподобие резцов снимают неровности. Шлифование обычно проводят в несколько переходов с изменением угла прохода и постепенным уменьшением размера абразивного зерна. Последний заключительный переход рекомендуется проводить вдоль длинной стороны детали. На шлифованной детали не должно быть перекрещивающихся штрихов, остающихся от абразивного материала предыдущего перехода, так как это снижает декоративные качества никелированной поверхности<sup>38</sup>.

Шлифование деталей, изготовленных из легких сплавов методом литья, нужно проводить с особой осторожностью, чтобы не удалить литейную корку. Дело в том, что в процессе принудительного охлаждения деталей, отливаемых на литевых автоматах, первоначально кристаллизуется поверхностный слой металла, в результате чего на поверхности образуется беспористая корочка. При дальнейшей кристаллизации глубинных слоёв в результате термической усадки под плотной поверхностной коркой образуется пористый металл. Удаление литейной корки обнажает пористую основу детали, что неизбежно приводит к проникновению коррозионно-агрессивного электролита в поры металла при гальванохимической обработке. В дальнейшем вследствие коррозионных процессов водород, выделяющийся внутри пор, развивает очень высокие давления, что приводит к образованию вздутий на никелевом покрытии.

Технология полирования аналогична шлифованию, но сущность процесса другая. При полировании выравнивание достигается раздавливанием отдельных неровностей металла и заполнением ими углубле-

---

<sup>38</sup> Иногда штрихи, имеющие регулярный характер, придают дополнительный декоративный эффект.

ний. Структура полированного металла представляет вид деформированных зёрен, что свидетельствует об отсутствии процесса резания.

При использовании полировальных паст на основе стеарина, парафина и технического жира возникают серьёзные проблемы при удалении с поверхности деталей остатков таких паст при последующем обезжиривании. Причина трудностей обезжиривания механически полированных деталей заключается в том, что за счёт вращения полировального круга вектор усилия направлен не перпендикулярно, а под небольшим углом к поверхности (ближе к касательной), в результате чего микровыступы металла сминаются также под углом и образуют микроскладки, в которых может оставаться полировальная паста. Полировальная паста как бы закатывается под микроскладки металла. Иллюстрация данного эффекта приведена на рисунке 11.1.

На рисунке видно, что полное удаление закатанной в складки



**Рис. 11.1.** Схема закатывания полировальной пасты в микроскладки металла:  
а) микрорельеф поверхности после механической обработки до полирования  
б) состояние поверхности после полирования  
1 – металл, 2 – полировальная паста

металла полировальной пасты может представлять значительные трудности.

Полирование деталей, поступающих на гальванопокрытие, желательно проводить с использованием полировальных паст на основе водорастворимых связующих, например, на основе хозяйственного мыла.

Детали с большой кривизной поверхности могут быть обработаны как пескоструйным или дробеструйным методом, так и методом крацевания, но при этих способах обработки фактура исходной поверхности после нанесения блестящего никелевого покрытия остаётся заметной.

Мелкие детали могут быть обработаны методом сухого или мокрого галтования в барабанах или на вибрационных установках.

Более высокая чистота поверхности деталей сложной конфигурации может быть достигнута путём центробежной<sup>39</sup> или гидроабра-

<sup>39</sup> Обработка проводится во вращающемся барабане. Абразивная среда за счёт центробежных сил прижимается к боковым стенкам барабана. Детали вводятся в абразивную среду через верхнее центральное отверстие барабана. Абразивная среда равномерно «омывает» поверхность деталей сложной формы.

зивной обработки.

Необходимо также отметить, что любая механическая обработка, связанная с приложением механических усилий, создаёт в поверхностном слое металла дополнительные напряжения, которые оказывают существенное влияние на структуру и свойства электроосаждённого металла. Если кристаллы поверхностного слоя сильно деформированы, то их следует удалять. Снятие деформированного напряжённого поверхностного слоя металла можно осуществить без приложения механических усилий химическим или электрохимическим методом.

### **11.3. Обезжиривание**

Наличие на поверхности никелируемого металла тончайшей, даже мономолекулярной, плёнки жировых загрязнений недопустимо, так как приводит к следующим негативным последствиям:

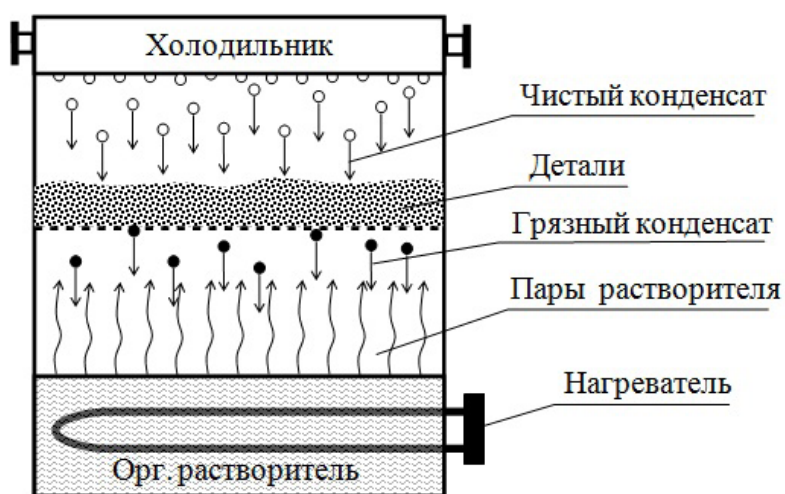
- резкое снижение прочности сцепления;
- недостаточное смачивание поверхности и, как следствие, – интенсивный питтинг;
- загрязнение электролита жирами, частично удаляемыми с поверхности грязных деталей в процессе электроосаждения. Загрязнение электролита, в свою очередь, потребует очистки с помощью активированного угля, при которой теряется значительная часть блескообразующих добавок.

#### **11.3.1. Обезжиривание в органических растворителях**

Для очистки сильно загрязнённых поверхностей применяют предварительную очистку в органических растворителях (трихлорэтилен, тетрахлорэтилен, перхлорэтилен и др.) или в водных растворах моющих средств. Хлорированные углеводороды являются высокоэффективными негорючими растворителями с невысокой температурой кипения ( $87\div 121^\circ\text{C}$ ) и сравнительно низкой теплотой испарения. Растворяющая способность паров по отношению к маслам и смазкам примерно в 40 раз выше, чем у бензина. Однако они токсичны и могут разлагаться при перегреве. Для повышения стабильности к хлорированным углеводородам добавляют стабилизаторы в количестве  $0,01\div 0,02\%$ . Лучшими стабилизаторами считаются органические амины, например, дифениламин, монобутиламин и анилин. Продолжительность обезжиривания составляет от 1 до 5 минут.

Так как хлорированные углеводороды токсичны, их используют только в герметичных установках. Обезжиривание непосредственно в самом растворителе приводит к быстрому его загрязнению, по-

этому, как правило, детали обезжиривают не методом погружения в растворитель, а в его конденсирующихся парах. Схема установки приведена на рисунке 11.2.



**Рис. 11.2.** Схема устройства установки для промывки деталей в парах органического растворителя

Принцип работы установки заключается в следующем. Органический растворитель, находящийся в нижней части установки, нагревается и испаряется. Пары растворителя, поднимаясь вверх, проходят сквозь холодные детали и конденсируются на них. Конденсат смывает жировые загрязнения с деталей и стекает обратно в нижнюю часть установки, где вновь испаряется. Несконденсировавшиеся на деталях пары растворителя конденсируются на охлаждаемой поверхности холодильника в верхней части аппарата.

Чистый конденсат капает на загрязнённые детали и также промывает их. При накоплении большого количества жиров в нижней части аппарата загрязнённый растворитель дистиллируется путём его нагрева без деталей и сбора конденсата с поверхности холодильника в отдельную ёмкость. Оставшиеся на дне жиры утилизируются, а чистый дистиллят возвращается обратно (на рисунке не показано).

### **11.3.2. Химическое обезжиривание**

Для очистки деталей от жировых загрязнений средней степени загрязнённости применяется химическое обезжиривание в водных растворах в ваннах гальванической линии или в отдельных стационарных ваннах с последующим электрохимическим обезжириванием.

При крупносерийном производстве мелкие детали обезжиривают в специальных моечных машинах. Наиболее часто применяют шнековые машины, представляющие собой наклонную трубу со шнеком, подающим детали вверх. Грязные детали подаются в ниж-

нюю часть шнека, подхватываются им и, пересыпаясь, движутся вверх. Тёплый моющий раствор через форсунки подаётся из сборника внутрь трубы на движущиеся и пересыпающиеся детали и стекает по наклонной трубе обратно в сборник. Чистые детали в верхней части трубы через лоток высыпаются в контейнер. Установка может работать в непрерывном режиме.

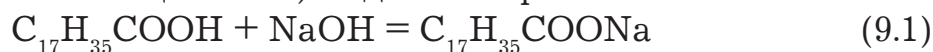
Детали с незначительными загрязнениями и предварительно промытые детали обезжириваются в щелочных растворах непосредственно в гальванической линии в ваннах химического или электрохимического обезжиривания.

Щелочные моющие композиции должны удовлетворять следующим требованиям: хорошо растворяться в воде и смачивать очищаемую поверхность; омылять масла и жиры растительного и животного происхождения; эмульгировать и суспензировать минеральные масла и твёрдые частицы загрязнений; смягчать воду и предотвращать образование нерастворимых мыл; легко смываться водой; обладать ингибирующим действием; обеспечивать удаление загрязнений с достаточной скоростью.

В состав щелочных растворов входят гидроксид натрия и кальцинированная сода, фосфаты, силикаты и поверхностно-активные вещества (ПАВ).

#### Назначение компонентов:

*Гидроксид натрия (NaOH)* – основной поставщик ионов OH<sup>-</sup>. При взаимодействии с NaOH жиры растительного и животного происхождения гидролизуются и превращаются в водорастворимые мыла. Ниже приведена реакция взаимодействия стеариновой кислоты (одной из составляющих сала) с едким натром:



Получающаяся в результате этой реакции натриевая соль стеариновой кислоты (стеарат натрия или мыло) довольно легко растворяется в воде и образует коллоидный раствор.

Щёлочи не омыляют минеральные масла, но в присутствии эмульгаторов они способствуют снижению поверхностного натяжения, образованию эмульсии и более лёгкому отделению любых жиров от поверхности металла.

Диапазон концентраций гидроксида натрия довольно широкий – от 8 до 40 г/л. Низкие концентрации применяются для обезжиривания магниевых сплавов. В растворы для обезжиривания алюминия едкая щёлочь, как правило, не вводится.

Повышать эффективность раствора обезжиривания введением большего количества щёлочи нельзя, так как при высоком значении

pH снижается заряд частичек загрязнения и уменьшаются отталкивающие силы, поддерживающие частицы эмульсии и дисперсии, в результате чего увеличивается вероятность агломерации. Кроме того, в очень концентрированных растворах едкого натра мыла почти не растворяются и могут осесть на поверхности детали, образуя трудносмываемую плёнку.

*Карбонат натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).* Оптимальная концентрация карбоната натрия составляет 10÷15 г/л. Его действие аналогично действию едкого натра. В сравнении с едким натром карбонат натрия является более мягким щелочным агентом и не всегда является обязательным компонентом раствора обезжиривания, так как в результате процесса карбонизации едкого натра углекислым газом воздуха в обезжиривающем растворе карбонат натрия накапливается самопроизвольно. Тем не менее, один карбонат натрия не может создать необходимую щёлочность и высокую электропроводность раствора, необходимые для химического и электрохимического обезжиривания стальных деталей.

Однако достоинство карбоната натрия сравнительно с едким натром состоит в большей химической устойчивости и, что очень важно, он значительно дешевле.

*Фосфаты натрия  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ .* Фосфаты и, прежде всего, полифосфаты образуют комплексы с солями кальция и магния, снижают жёсткость воды, умягчая её. Умягчающее действие фосфатов очень важно, так как, связывая соли кальция и магния, они предотвращают образование нерастворимых форм мыла. Кроме того, они создают щелочную среду (в результате гидролиза), обладают поверхностно-активными свойствами, пептизируют<sup>40</sup> загрязнения. Оптимальная концентрация фосфатов 10÷40 г/л.

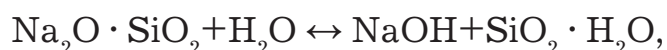
*Силикат натрия  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .* Силикат натрия применяют обычно в виде жидкого стекла, представляющего собой водный раствор переменного состава  $m\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ . Силикаты классифицируют по величине отношения  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ , называемого модулем. Он может меняться, и в связи с этим меняются и свойства силиката. Для очистки поверхности металлов большое значение имеет ортосиликат натрия (2:1), метасиликат натрия (1:1) и жидкие силикаты натрия (жидкое стекло) в отношениях от 1:2 до 1:3,2.

Водные растворы силиката натрия гидролизуются по уравне-

---

<sup>40</sup> Пептизация представляет собой явление обратное коагуляции. Пептизация – процесс разрушения и повышения дисперсности скоагулированных твёрдых загрязнений. Предупреждает повторные отложения в виде серого налёта на чистых поверхностях деталей.

нию:



вследствие чего их растворы имеют щелочную реакцию. Наиболее щелочными является метасиликат натрия  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

С понижением относительной щелочности силикаты принимают более коллоидную форму, усиливается их ингибирующее и противокоррозионное действие. Наряду с гидроксильными ионами при гидролизе силикатов щелочных металлов образуется кремниевая кислота в коллоидном состоянии. Установлено, что коллоидная кремниевая кислота обладает эффективной диспергирующей способностью ко всем видам загрязнений, а также стабилизирует их в объёме раствора. Обладая эмульгирующими свойствами силикат натрия препятствуют слиянию маленьких частичек масла, способствуют удержанию их в взвешенном состоянии и этим препятствуют отстаиванию масла и всплыванию его на поверхность электролита.

Не менее важным является действие силикатов на металл как ингибиторов коррозии. Присутствие силикатов в моющем растворе предохраняет от разъедания щелочами алюминия, цинка, меди, бронзы и других металлов. Это свойство является настолько важным, что практически все растворы синтетических моющих средств, применяемые для очистки металлических поверхностей, и особенно из цветных металлов, содержат силикаты с целью предохранения от коррозионного разъедания и потемнения. Силикат натрия не очень хорошо смывается водой и может оставлять на поверхности металлов тонкую плёнку, которая с одной стороны, предохраняет металл, а, с другой стороны, при нанесении гальванопокрытий может препятствовать сцеплению покрытия с основой.

Оптимальная концентрация силиката натрия для обезжиривания стальных деталей составляет 25÷40 г/л, для обезжиривания алюминиевых и цинковых сплавов - 10÷15 г/л. Введение большего количества силиката натрия в обезжиривающе-травящие растворы алюминия нежелательно, так как плохо смываемая плёнка силиката натрия препятствует сцеплению никелевых покрытий с алюминиевой основой. После обезжиривания алюминия в растворе, содержащем силикат натрия необходима тщательная промывка изделий в нейтральной или в слегка щелочной воде, так как в кислой среде образуется нерастворимая кремниевая кислота, трудно удаляемая с поверхности изделий.

Необходимо отметить, что применять концентрированные обезжиривающие растворы нецелесообразно, так как независимо от концентрации существует предел допустимого количества загрязне-

ний в данном объёме, при достижении которого раствор становится непригодным, несмотря на избыток обезжиривающих веществ. Для увеличения срока службы обезжиривающих растворов целесообразно применять ванны со специальным карманом – отстойником жировых загрязнений, в который с поверхности обезжиривающего раствора сливаются жировые загрязнения, отстоявшиеся на поверхности раствора в нерабочее время. Для очистки обезжиривающих растворов от механических загрязнений ванны обезжиривания оборудуют фильтровальной установкой.

*Поверхностно-активные вещества (ПАВ).* Установлено, что скорость омыления растительных и животных жиров в щелочных растворах незначительна, и моющее действие щелочных растворов обусловлено главным образом не омылением жиров, а снижением межфазного натяжения на границе водной и масляной фаз. Эффективность щелочных обезжиривающих растворов значительно повышается при введении в них ПАВ.

ПАВ принято делить на три класса: анионоактивные, катионоактивные, амфолитные и неионогенные.

Анионоактивные ПАВ при растворении в воде диссоциируют на два иона – небольшой инактивный катион и крупный поверхностно-активный анион. Например:



К анионоактивным веществам относят большинство современных синтетических моющих средств, в том числе и жировое мыло.

В зависимости от строения гидрофильной части анионоактивные вещества можно разделить на 4 группы.

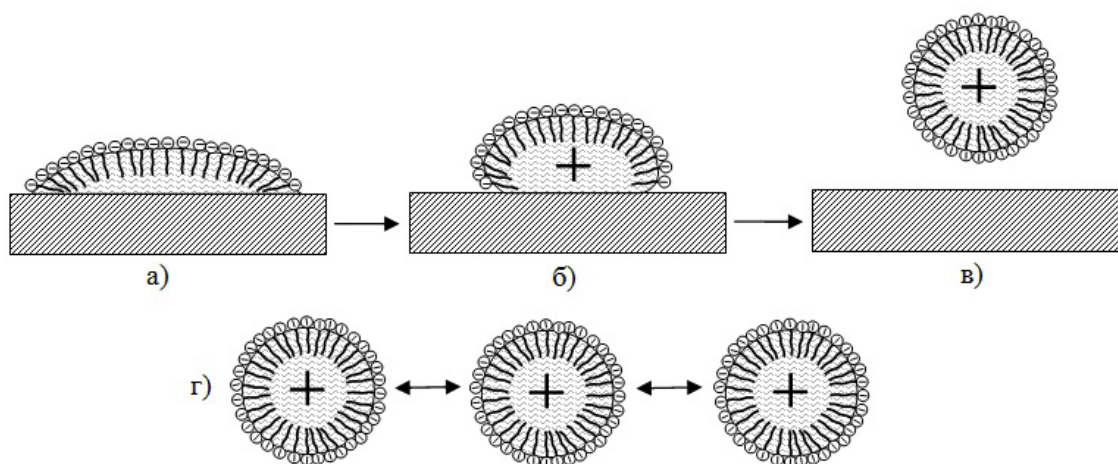
- 1) карбоновые кислоты и их соли ( $RCOONa$ );
- 2) алкилсульфоокислоты, алкилсульфаты и алкил сульфонаты  $ROSO_3Na$ ;
- 3) алкил- и алкиларилсульфонаты  $R-SO_3Na$ , сульфанола НП-1, НП-3;
- 4) соединения с другими гидрофильными группами – фосфаты, фосфонаты, тиосульфаты, сульфамиды и др.

Наиболее важными являются алкилсульфаты (натриевые или калиевые соли сульфоэфиров высших жирных спиртов) и алкилсульфонаты (натриевые или калиевые соли сульфоокислот).

На рисунке 11.3. показано строение поверхностно-активного аниона стеариновой кислоты.

Катионоактивные ПАВ. Поверхностно-активными свойствами обладают катионы. К этому типу ПАВ относятся соли первичных, вторичных и третичных аминов, четвертичные аммониевые основа-





**Рис. 11.4.** Схема действия анионоактивных ПАВ в процессе химического обезжиривания

зом, поверхность жировой плёнки становится гидрофильной и втягивается в воду (рисунок 11.4. а,б,в). В результате жировая плёнка отрывается от поверхности детали, а оторвавшиеся капельки жира, за счёт электростатического отталкивания частиц с одноимённо заряженной поверхностью, образуют достаточно устойчивую эмульсию (рисунок 11.4. г).

Влияние перемешивания. Любое механическое воздействие способствует разрыву сплошной жировой плёнки на поверхности металла, и существенно помогает работе ПАВ по отрыву жировых загрязнений. Для ускорения процесса обезжиривания рекомендуется применять: перемешивание сжатым воздухом; ультразвуковую вибрацию; эжекторное перемешивание; катодную или анодную поляризацию с целью выделения на поверхности пузырьков водорода или кислорода.

При наличии ПАВ перемешивание сжатым воздухом приводит к пенообразованию и поэтому не рекомендуется. С целью снижения пенообразования в состав раствора вводят пеногасители.

Наибольшую эффективность по разрыву жировой плёнки на поверхности деталей и её отрыву оказывает интенсивное выделение пузырьков водорода и или кислорода при электрохимическом обезжиривании. При электрохимическом обезжиривании практически отпадает необходимость в использовании ПАВ.

Влияние температуры. Повышенная температура является очень важным фактором, положительно влияющим на эффективность и скорость удаления жиров с поверхности загрязнённых деталей, так как ускоряет реакцию омыления жиров, создаёт благоприятные условия для циркуляции раствора, ускоряет процесс

эмульгирования масел. С увеличением температуры происходит снижение вязкости масел, облегчается разрыв жировой плёнки с образованием отдельных капель масла и отрыв их от поверхности металла. С точки зрения эффективности процесса, оптимальной температурой считается температура  $60\div 80^{\circ}\text{C}$ . Высокая стоимость теплоносителя существенно удорожает процесс обезжиривания. В связи с разработкой новых высокоэффективных ПАВ становится возможным проведение процесса обезжиривания при цеховых температурах ( $20\div 40^{\circ}\text{C}$ ). Тем не менее, даже при использовании высокоэффективных ПАВ повышенная температура необходима при наличии на поверхности остатков полировальных паст и других очень вязких жировых загрязнений.

### **11.3.3. Электрохимическое обезжиривание**

Электрохимическое обезжиривание является самым эффективным способом очистки деталей от жировых загрязнений. Обычно его применяют для чистовой окончательной очистки поверхности от жировых загрязнений после химического обезжиривания. И только в редких случаях, когда на поверхности имеются лишь незначительные омыляемые жировые загрязнения (следы от захвата руками), электрохимическое обезжиривание применяется индивидуально без химической очистки.

Электрохимическое обезжиривание деталей осуществляют на катоде или на аноде, либо комбинированным методом – последовательным переключением полярности (реверс тока), причём анодный период более кратковременный. При наличии современных выпрямительных агрегатов реверс тока можно регулировать не только изменением длительности катодного и анодного периодов, но и изменением амплитуды тока в катодном и анодном периодах.

В качестве противоположного электрода применяют обычную малоуглеродистую сталь или малоуглеродистую никелированную сталь. Никелирование стальных противоэлектродов проводится из-за склонности стальных электродов к ржавлению после извлечения их из ванны.

Нередко при проведении процесса электрохимического обезжиривания возникает проблема электрического контакта между штангой, крючками и электродами. Ухудшение контакта происходит из-за образования довольно толстой плёнки солей, кристаллизующихся из высыхающих капелек тумана электролита. Для преодоления этой проблемы рекомендуется применять штанги погружного типа (рисунок 11.5). Погружные штанги и крючки в этом случае должны изго-

тавливаться из простой малоуглеродистой стали<sup>41</sup>.

Применение нержавеющей стали нежелательно, так как в анодный период возможно растворение хрома, входящего в состав нержавеющей стали.

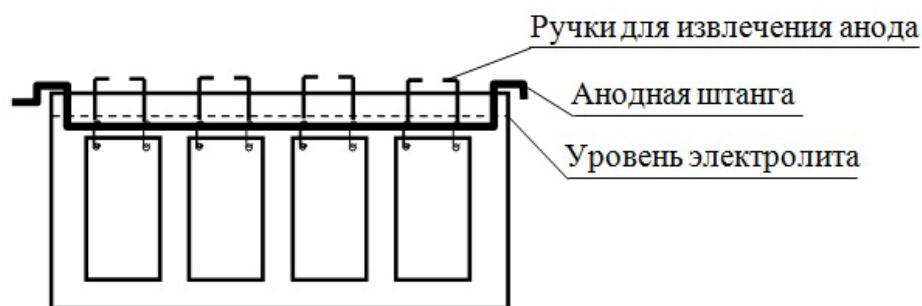


Рис. 11.5. Схема ванны с штангами погружного типа

Для электрохимического обезжиривания применяют щелочные растворы, аналогичные по составу растворам для химического обезжиривания. С целью снижения пенообразования в растворы электрохимического обезжиривания вводится уменьшенное количество эмульгаторов и ПАВ. При электрохимическом обезжиривании основная роль ПАВ заключается в повышении устойчивости эмульсии.

Плотность тока находится в диапазоне  $3 \div 10$  А/дм<sup>2</sup>. Увеличение плотности тока интенсифицирует процесс, но работа при плотностях тока выше 10 А/дм<sup>2</sup> нежелательна, так как при этом увеличивается напряжение на ванне и увеличивается количество тумана, выносимого из электролита выделяющимися пузырьками водорода и кислорода.

Выделяющиеся на загрязнённой детали газы в течение первых же секунд разрывают жировую плёнку и способствуют отрыву капелек масла от поверхности детали. При катодной или анодной поляризации кроме механического воздействия пузырьков газа имеет место эффект снижения поверхностного натяжения на границе масло-раствор. Благодаря снижению поверхностного натяжения улучшается смачивание поверхности металла раствором, что также способствует отрыву капелек масла от поверхности.

Катодное обезжиривание значительно эффективнее анодного. Высокая эффективность катодного обезжиривания обусловлена тем, что количество выделяющегося водорода на катоде вдвое больше, чем количество кислорода - на аноде. Кроме того, размер пузырьков водорода значительно меньше, чем кислорода, поэтому их количе-

---

<sup>41</sup> Анодные штанги погружного типа удобно применять также и для цинковых анодов в цинккатоде электролите цинкования.

ство значительно больше.

Вместе с тем, катодное обезжиривание имеет два серьёзных недостатка:

- Выделяющийся водород частично диффундирует вглубь металла, что может вызвать водородное охрупчивание. По этой причине для высокопрочных термообработанных сталей применяют только химическое и анодное обезжиривание;

- При катодном обезжиривании возможно осаждение на поверхности деталей ионов цинка, олова и даже меди, попадающих в раствор при анодной поляризации бронзовых, медных и латунных деталей. По этой причине процесс обезжиривания необходимо заканчивать на анодном периоде. Современные программируемые выпрямители позволяют легко это сделать.

При анодной поляризации происходит ионизация водорода, адсорбированного на поверхности при проведении предыдущего катодного периода, что способствует снижению вероятности наводороживания.

#### ***11.3.4. Контроль качества обезжиривания***

Контроль качества очистки поверхности деталей от загрязнений можно проводить различными способами в зависимости от требуемой чувствительности контроля. На производстве наиболее распространён способ, основанный на определении полноты смачивания поверхности водой. При наличии на ней частиц загрязнений или жировой пленки происходит нарушение сплошности водяного слоя. Следует учитывать, что сплошная водяная пленка может иногда образоваться и на загрязненных участках поверхности, если они недостаточно тщательно промыты от следов ПАВ, содержащихся в обезжиривающем растворе. Поэтому, применяя такой метод контроля, необходимо сочетать его с тщательным визуальным осмотром поверхности деталей. Чувствительность его может быть повышена в десятки раз, если водяной слой наносить на детали не погружением их в воду, а распылением воды. В случае напыления воды наблюдают не разрыв водяной плёнки, а наоборот – слияние отдельных капель.

Дальнейшее заметное повышение чувствительности достигается распылением воды, содержащей красители. В этом случае облегчается выявление недостаточно хорошо очищенных участков поверхности металла.

Иногда применяют более простой метод проверки качества обезжиривания путём погружения деталей в раствор медного купороса. Равномерность осаждённой плёнки контактной меди свидетельствует о качестве обезжиривания.

#### **11.4. Химическое травление и активация чёрных металлов**

Химическое травление предназначено для удаления с поверхности деталей довольно толстых слоёв окалины и ржавчины.

Травление стальных деталей проводят в растворах серной и соляной кислот. Известно, что в соляной кислоте скорость растворения оксидов выше, чем скорость растворения железа, а в серной кислоте наоборот – скорость растворения металла выше, чем скорость растворения оксидов. Оптимальным ходом процесса травления считается такой, когда преимущественно растворяется оксидная плёнка, а растравливание металлической основы минимально. Из вышесказанного следует, что травление в растворах соляной кислоты более предпочтительно, несмотря на её коррозионную агрессивность и высокую летучесть при нагреве.

Оксидная плёнка на различных участках детали обычно бывает неодинакова по толщине. Наиболее ярким примером являются гайки, изготовленные токарным методом из горячекатаного шестигранника. На гранях таких гаек имеется толстый слой окалины, а на торцевой поверхности, обработанной резанием, и на резьбе оксидная плёнка практически отсутствует. Удаление окалины с поверхности граней требует довольно длительной выдержки в травильном растворе. В процессе длительного травления таких деталей чистая торцевая поверхность и резьба сильно растравливаются. С целью снижения растравливания металлической основы в растворы травления вводят специальные поверхностно-активные добавки – ингибиторы травления. Принцип действия ингибиторов заключается в преимущественной адсорбции ПАВ на чистом металле. По мере освобождения поверхности деталей от оксидной плёнки на оголённой поверхности металла адсорбируются поверхностно-активные молекулы ингибитора и этим препятствуют её дальнейшему растравливанию (ингибируют).

Вместе тем, необходимо отметить, что процесс травления применительно к подготовительным операциям перед блестящим никелированием не очень актуален, так как на никелирование, как правило, поступают детали либо после механической подготовки, либо изготовленные методом штамповки из чистого холоднокатаного листа и не должны иметь на своей поверхности ни окалины, ни ржавчины.

Активация является наиболее важной и обязательной операцией перед нанесением никелевых покрытий. Задачей активации является удаление с поверхности деталей тонких естественных оксидных плёнок и выявление кристаллической структуры металла. Даже самые тончайшие оксидные плёнки могут служить разделительным слоем между металлом и покрытием, поэтому достичь качественного

сцепления можно только при условии полного отсутствия оксидных плёнок на поверхности металла.

Ранее уже было сказано, что после любой механической обработки поверхностные слои металла имеют искажённую, деформированную кристаллическую решётку, которая является причиной высоких внутренних напряжений в наносимом никелевом покрытии. Удаление поверхностного наклёпанного слоя возможно только без приложения механических усилий, т.е. путём его химического растворения. Именно эту функцию и выполняет операция активации.

Активацию стальных деталей, как правило, проводят в растворе соляной кислоты не очень высокой концентрации ( $\approx 100\div 150$  г/л 35% соляной кислоты). Время активации обычно составляет 30-60 секунд и зависит от толщины оксидной плёнки, марки стали и её коррозионной стойкости.

Введение ингибиторов травления в растворы активации категорически противопоказано по двум причинам:

1. При ингибирующем эффекте 98-99% поверхностный слой металла в присутствии ингибитора растворяться практически не будет, а это значит, что не будет выявляться кристаллическая структура металла.

2. Ингибирующие ПАВ плохо смываются при последующей промывке и, оставаясь в адсорбированном виде на деталях, препятствуют адсорбции блескообразующих и выравнивающих добавок при проведении процесса никелирования. В результате этого блеск никелевого покрытия понижается.

### ***11.5. Химическое травление и активация цветных металлов***

Особенность травления меди заключается в том, что вследствие электроположительности её потенциала медь не может окисляться с водородной деполяризацией. По этой причине в чистой серной и соляной кислотах преимущественно растворяются только оксиды меди. Для удаления окалина, образующейся на меди в процессе высокотемпературного проката или отжига, применяют серную кислоту.

В окисляющей азотной кислоте медь растворяется очень интенсивно. В разбавленных растворах азотной кислоты происходит растравливание поверхности меди, при этом качество поверхности ухудшается. В концентрированных растворах азотной кислоты интенсивность растворения меди чрезвычайно высока, при этом наблюдается эффект полирования.

Обработку деталей проводят обычно двумя способами в зависимости от назначения процесса и вида оксидов на металле. Для уда-

ления окалины, образующейся на меди в процессе прокатки или отжига, применяют серную кислоту. Серная кислота практически не действует на металл, при этом растворяются только оксиды меди. При обработке готовых изделий из меди и медных сплавов проводят глянецовое травление в смеси концентрированных серной и азотной кислот с добавлением соляной кислоты или хлористого натрия. Хорошие результаты даёт раствор следующего состава:

Кислота серная концентрированная .....	900÷920 г/л
Кислота азотная концентрированная .....	410÷430 г/л
Натрий хлористый или кислота соляная ...	5÷10 г/л
Температура .....	15-30 °С
Время обработки .....	до 10 с.

Обработку в этом растворе рекомендуется проводить дважды с промежуточной промывкой.

При травлении латуни в растворах азотной кислоты преимущественно растворяется медь. С увеличением концентрации азотной кислоты скорость растворения меди резко увеличивается, а скорость растворения цинка изменяется незначительно. При травлении в серной или в соляной кислоте преимущественно растворяется цинк, а скорость растворения меди очень мала.

Таким образом, чрезмерно высокая концентрация азотной кислоты при травлении латуни ведёт к вытравливанию меди, и сплав приобретает бледно-желтый цвет. При повышении концентрации соляной или серной кислоты преимущественно вытравливается цинк и латунные детали приобретают красноватый оттенок. В связи с тем, что повышение температуры также приводит к преимущественному растворению меди, травление латуни, как и других медных сплавов, в смеси кислот проводится без нагрева при цеховой температуре.

Травление меди и сплавов сопровождается интенсивным выделением вредных оксидов азота и аэрозолей кислот, поэтому процесс травления должен проводиться в ваннах с очень хорошей вытяжной вентиляцией или в вытяжных шкафах.

Так как для травления используют концентрированные растворы, то, во избежание разбавления растворов, перед травлением детали желательно высушить.

Время травления в высококонцентрированных растворах составляет всего несколько секунд. Реализовать такую длительность обработки в автоматических линиях очень сложно. Причина сложности заключается в том, что время обработки сопоставимо с временем погружения подвесных приспособлений в ванну. Таким образом,

вследствие того, что нижние детали на подвеске будут находиться в растворе значительно дольше, чем верхние, нижние детали перетравливаются. Для решения этой проблемы рекомендуется применять следующий приём:

Вначале детали на 20÷30 секунд погружают в раствор азотно-кислого аммония или азотнокислого натрия с концентрацией 600÷800 г/л. В этом растворе детали смачиваются раствором окислителя; никаких заметных реакций на поверхности детали не происходит.

После смачивания деталей раствором окислителя (нитрата) детали без промывки переносятся в ванну с раствором фосфорной кислоты с концентрацией 1300÷1500 г/л. Интенсивное травление детали происходит только в первые секунды после погружения деталей (пока не израсходуется тонкий слой окислителя на поверхности детали).

Таким образом, двухстадийное травление исключает возможность перетравливания деталей. Этот приём можно использовать для активации полированных медных, латунных и бронзовых изделий перед нанесением блестящего никеля.

Применение фосфорной кислоты позволяет получить минимальный съём металла, что важно при травлении деталей с точными размерами. Замена фосфорной кислоты на серную с концентрацией 500÷800 г/л возможна, но это несколько увеличивает съём металла.

### ***11.6. Межоперационная промывка деталей***

В связи с чрезвычайно высокой чувствительностью электролитов никелирования к различного рода загрязнениям межоперационная промывка в техпроцессе никелирования имеет очень важное значение. Наибольшее внимание следует уделять промывке, предшествующей операции никелирования и последующей после никелирования. Качество промывки перед никелированием во многом определяет качество никелевых покрытий. Каждый квадратный метр поверхности деталей переносит, как минимум, 200 мл электролита или промывной воды.

Особое внимание следует уделять качеству промывной воды. Промывку деталей непосредственно перед никелированием настоятельно рекомендуется проводить с использованием деионизированной или дистиллированной воды, либо конденсата. Данное требование наиболее актуально для районов, где питьевая вода имеет повышенную жёсткость. Использование для промывки деталей водопроводной воды питьевого качества неизбежно приводит к заносу в ванну никелирования солей жёсткости, которые в сернокислом электролите

образуют нерастворимые сульфаты кальция и магния, приводящие к шероховатости никелевых покрытий. Кроме того, содержащиеся в питьевой воде соли тяжёлых металлов, также заносятся в ванну никелирования и могут вызывать различного рода дефекты.

Для снижения количества промывной воды, заносимой в ванну никелирования, желательно увеличивать время выдержки деталей над ванной промывки для более полного стекания промывной воды. С другой стороны, недопустимо высыхание деталей, приводящее к появлению оксидной плёнки. Для проведения финишной промывки перед сушкой необходимо также использовать либо деионизированную воду, либо дистиллированную воду, либо конденсат. Использование для финишной промывки питьевой воды приводит к появлению на блестящей никелевой поверхности трудноудаляемый солевой налёт в виде белесых разводов и потёков на нижней части деталей.

Для проведения промывных операций перед и после операции никелирования рекомендуется деминерализованная вода или конденсат с удельной электропроводностью до 20 мкСм/см.

Длительность промывки должна быть не менее 2 минут. Исследования показывают, что полное выравнивание концентраций на поверхности деталей и в объёме раствора при отсутствии перемешивания составляет около 10 минут!

С целью снижения расхода воды на промывку необходимо использовать двух или трёх ступенчатые каскадные промывки.

Учитывая высокую стоимость никеля экономически целесообразно регенерировать никель, уносимый с промывной водой. Возможные схемы регенерации никеля представлены в приложении.

### ***11.7. Термооксидирование никелевых покрытий на черных и цветных металлах***

Обычно беспористость гальванических, в частности никелевых покрытий, достигается путем нанесения многослойных покрытий типа медь никель-хром с общей толщиной до 30 мкм.

Термооксидный способ повышения защитных свойств никелевого покрытия заключается в том, что поверхность деталей сначала покрывается слоем гальванического никеля толщиной 10÷15 мкм из любого электролита. Электроосаждённый слой никеля весьма порист и, являясь катодным покрытием, обладает низкими защитными свойствами. Для превращения его в беспористое покрытие, обладающее при малой толщине слоя электроизоляционными и высокими антикоррозионными свойствами, а также высокой прочностью сцепления со стальной основой, никелированные детали подвергают термиче-

ской обработке в воздушной среде при 900 °С в течение 1÷2 ч. При этой операции на поверхности образуется слой закиси никеля NiO (бунзенита) сине-зеленого цвета толщиной 5-7 мкм. Этот слой обладает жаростойкостью до 1980 °С и плотностью 7,45 г/см<sup>3</sup>.

Так как удельный объём NiO значительно выше, чем объём металла, из которого он образовался, происходит объемное увеличение поверхностного слоя как с поверхности, так и внутри пор, что приводит к заполнению каналов сквозных и несквозных пор закисью никеля, и покрытие становится беспористым. При длительной выдержке при температурах порядка 900°С происходит процесс взаимной диффузии никеля в сталь и стали в никель, приводящий к срачиванию покрытия со сталью.

Процесс термического воздействия сам по себе является весьма надежной контрольной операцией отбраковывания никелевых покрытий по плохой подготовке поверхности деталей к покрытию. Критерием низкого качества является отслаивание покрытия в процессе нагрева. Таким образом, процесс образования закиси никеля и диффузии никеля в сталь приводит к полному исчезновению пористости гальванически осажденного никеля.

Помимо описанных свойств термооксидированное никелевое покрытие обладает и определенными электроизоляционными свойствами за счет наружного слоя закиси никеля. Эти свойства возрастают прямо пропорционально температуре и продолжительности нагревания. Так, например, оксидная пленка, полученная в условиях часовой выдержки при 900°С, имеет в ненагруженном состоянии пробивное напряжение порядка 10-15 В, что благоприятно сказывается на торможении коррозионных процессов.

Оксидная пленка имеет коэффициент черноты 0,60 и микротвердость 3,2÷3,3 ГПа. Электрическое сопротивление составляет 100÷150 кОм.

Необходимо отметить, что применимость данного способа весьма ограничена.

### ***11.8. Неполадки в работе электролитов никелирования и способы их устранения***

В таблице 11.1 приведены основные неполадки в работе ванн никелирования. В зависимости от специфики производства могут быть и другие причины некачественных покрытий, вызванные случайными факторами. Устранение неполадок заключается в устранении их причин.

**Таблица 11.1.**

Наблюдаемые неполадки	Причина неполадок
1	2
Покрытие имеет слабый блеск на всей поверхности.	Недостаточное количество блескообразователей. Отклонение от оптимальной плотности тока и рН электролита.
Блестящее покрытие с лёгкой дымкой	Велико значение рН электролита. Дымка обусловлена образованием на поверхности гелеобразного гидроксида никеля
Покрытие темно-серое с пузырями	Электролит загрязнён медью и кадмием ( $Cd, Cu > 0,02$ г/л)
Покрытие тёмное полосчатое, растрескивающееся	Электролит загрязнён свинцом, медью или цинком ( $Zn > 0,01$ г/л)
Хрупкий осадок	Наличие примесей железа в электролите
	Загрязнение электролита органическими примесями
	Повышенная катодная плотность тока
	Высокое значение рН электролита
	Низкая температура электролита
	Высокие внутренние напряжения в никелевых осадках. <i>а) Низкое содержание слабых блескообразователей (сахарина, хлорамин, либо других добавок аналогичного действия)</i> <i>б) Завышенное количество сильных блескообразователей (1,4 бутиндиола или др..)</i>
Питтинг	Загрязнение электролита органическими примесями
	Некачественное обезжиривание деталей
	Наличие масла в сжатом воздухе
	Заниженное значение рН
	Занижена концентрация борной кислоты
	Низкая температура электролита
	Слабое перемешивание
	Недостаточное количество смачивателя (антипиттинговой добавки)
Загрязнение примесями железа	
Образование тёмного чешуйчатого осыпающегося осадка	Электролит загрязнён свинцом ( $Pb > 0,001$ г/л)
Покрытие шелушащееся	Перерывы тока во время электролиза
	Большие внутренние напряжения
	Электролит загрязнён алюминием ( $Al > 0,2$ г/л), свинцом

1	2
Покрытие шелушащееся, местами отсутствует	Электролит загрязнён хромом ( $\text{Cr(VI)} > 0.05 \text{ г/л}$ )
Покрытие полосчатое, шероховатое, с трещинами и питтингом	Электролит загрязнён железом ( $\text{Fe} > 0,2 \text{ г/л}$ )
Осадки желтого цвета	Завышенное значение pH электролита
Отслаивание покрытия от основы	Плохая подготовка перед никелированием
	Большие внутренние напряжения осадков
Расслаивание никелевого покрытия	Перерывы электрического тока во время электролиза
Никель на деталях не осаждается, интенсивно выделяется водород	Заниженная величина pH.
Пригоревшие края покрываемых изделий	Плохие контакты
	Загрязнение электролита органическими примесями
Пригорают крайние детали на подвеске	Габариты анодов больше габаритов подвески
По краям детали дендриты	Завышенная плотность тока.
	Слишком большое расстояние между деталями на подвеске
Шероховатое покрытие	Наличие в электролите взвешенных частиц
	Загрязнение электролита алюминием
Шероховатый осадок, «пригорание» осадка на выступающих участках	Высокая плотность тока
	Повышенное значение pH
Никель не осаждается, газовыделения нет	Отсутствие контактов, неисправен выпрямитель
Никель не осаждается, обильное газовыделение	Низкое значение pH электролита и температуры
	Электролит загрязнён хромом $\text{Cr(VI)} > 0,1 \text{ г/л}$
Дендриты, наросты	Высокая местная плотность тока на отдельных участках детали, неправильное расположение деталей.
	Плохая фильтрация
	Рваные анодные чехлы
	Низкая концентрация соли никеля
	Завышенная плотность тока
Электролит приобрёл оттенок болотной зелени	Большой избыток железа
Пассивирование анодов. Заметное газовыделение на анодах	Высокая анодная плотность тока
	Недостаток в электролите ионов хлора

1	2
Серый оттенок покрытия. Аноды покрыты розовым налётом	Наличие в электролите меди
Анодные чехлы с красно-коричневым налётом	Избыток примеси железа в электролите

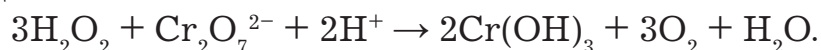
### 11.9. Очистка сульфатного электролита никелирования

Полная (комплексная) очистка электролита никелирования проводится в несколько этапов.

*Первый этап:* Предварительно перед селективной очисткой проводят очистку электролита от железа путём окисления его до 3-х валентного состояния пероксидом водорода. Для этого в раствор вводят 30% раствор пероксида водорода из расчёта 1 мл на 1 литр раствора.

При рабочем рН ионы 3-х валентного железа гидролизуются и выпадают в осадок в виде  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Введение в электролит пероксида водорода позволяет совместно с железом произвести очистку от хрома. При наличии шестивалентного хрома пероксид водорода действует на шестивалентный хром не как окислитель, а как восстановитель. При этом сам пероксид водорода, восстанавливая шестивалентный хром, окисляется до кислорода по реакции.



Для ускорения процесса восстановления хрома желательно электролит подкислить до рН=3.

Далее с помощью углекислого никеля рН доводят до значения 6,0. При наличии в электролите алюминия, последний при рН=6,0 будет гидролизироваться и отфильтровываться совместно с железом и восстановленным хромом.

Процесс окисления и гидролиза железа происходит не мгновенно, поэтому фильтрацию необходимо проводить не ранее чем через 8–16 часов после введения пероксида водорода. Это необходимо ещё и для того, чтобы избыток пероксида успел разложиться. Для разложения избытков пероксида водорода иногда ванну прогревают до 70°C в течение 30 минут.

Необходимо отметить, что при обработке раствора пероксидом водорода возможно частичное окисление органических примесей и блескообразующих добавок. Окисление органических примесей желательно, т.к. некоторые окисленные органические загрязнения лучше удаляются активированным углем. Окисление добавок нежелательно, поэтому после очистки электролита требуется корректировка по добавкам.

*Второй этап:* После фильтрации и удаления гидроксидов железа и хрома рН электролита доводят до рабочего значения, а при необходимости селективной очистки вновь подкисляют до  $\text{pH} \approx 3$ <sup>42</sup>. Подкисление проводится для того, чтобы в процессе дальнейшей селективной очистки от ионов меди и цинка выход по току никеля на гофрированном катоде был как можно ниже, что необходимо для снижения потерь никеля при очистке. Подкисление практически никак не повлияет на выход по току меди и цинка, так как и тот и другой металл выделяются на катоде из кислых растворов с довольно высоким выходом по току.

Плотность тока выбирается в зависимости от степени загрязнения электролита и, как правило, не превышает  $0,1 \div 0,2 \text{ А/дм}^2$ . Увеличение плотности тока не приводит к увеличению скорости очистки, т.к. скорость осаждения примесей на катоде, из-за их малой концентрации, зависит только от скорости подвода ионов примеси к катоду. Поэтому, для увеличения скорости очистки необходимо создавать условия для более быстрого подвода ионов примеси из глубины раствора к поверхности катода (интенсивное перемешивание, нагрев, увеличение поверхности катода).

Для увеличения поверхности катод делают гофрированным (гармошкой). Желательно гофры делать более крупные, с таким расчётом, чтобы по ширине гофрированный катод занимал не менее 20-30 % пространства между анодами. Угол перегиба нужно сделать не менее 90 градусов, а лучше 60 или даже 45. При такой конструкции катода он будет напоминать катод в ячейке Хулла.

На выступающих частях катода (ближних к аноду) плотность тока будет наибольшей и здесь может быть достигнут потенциал восстановления всех примесей, включая потенциал электроотрицательного цинка. Во впадинах плотность тока минимальна – там возможно восстановление только ионов меди.

Первоначально на гофрированном катоде осадок имеет грязно-серый цвет и содержит большое количество примесей. По мере очистки электролита осадок светлеет. Процесс очистки нужно проводить до получения светлых осадков на всей поверхности гофрированного катода.

В зависимости от степени загрязнённости электролита очистка может длиться от нескольких часов до нескольких суток. Перемешивание обязательно!

---

<sup>42</sup> После фильтрации очищаемого электролита необходимо удалять осадок с фильтровальных чехлов фильтра. Невыполнение этого правила приведёт к обратному растворению гидроксидов железа при последующей фильтрации более кислого электролита.

*Третий этап:* После окончания селективной очистки рН электролита необходимо довести до нормы. Подщелачивание электролита растворами щелочей сопряжено с опасностью выпадения гидроксидов никеля и их потерей при последующем фильтровании. Лучше подщелачивание проводить углекислым никелем или кальцинированной содой. Для снижения гидратообразования углекислый никель и кальцинированную соду предварительно нужно замочить в воде и растолочь для того, чтобы не было комочков. Далее раствор кальцинированной соды или пульпу углекислого никеля нужно вливать тонкой струйкой в электролит никелирования при интенсивном перемешивании. Тем не менее, даже при таком способе подщелачивания электролита вероятность гидратообразования не исключается и раствор может потерять свою прозрачность.

При последующей выдержке электролита образовавшиеся гидроксиды частично растворяются, что приведет к увеличению рН. Поэтому в случае помутнения раствора в процессе подщелачивания необходимо заканчивать подщелачивание до значения рН на  $0,1 \div 0,2$  единицы меньше оптимального значения.

Растворение выпадающих гидроксидов никеля в слабокислом электролите никелирования происходит очень медленно, поэтому перед фильтрацией необходимо выдержать электролит в течение нескольких часов.

Иногда для того, чтобы снять проблемы, связанные с доведением рН раствора, перед селективной очисткой раствор не подкисляют, но в этом случае потеря никеля за счёт соосаждения его на гофрированном катоде совместно с примесями неизбежна.

*Четвёртый этап:* Очистка электролита от органических примесей. Проводится путём обработки активированным углем. Обработку лучше проводить в отдельной ванне, так как рабочую ванну потом очень трудно отмыть от мелкой угольной пыли. Очищенный от органики электролит перекачивают в рабочую ванну через фильтр со свежим углем.

Перед применением свежего активированного угля его необходимо обработать 0,1 Н раствором HCl, поскольку уголь имеет щелочную реакцию и при контакте с электролитом никелирования происходит моментальное заполнение пор активированного угля гидроксидами никеля. В результате уголь полностью теряет адсорбционную способность.

Как уже было сказано, чистый сернокислый электролит должен быть идеально прозрачен и иметь изумрудно-зелёный цвет. Никелевые электролиты наиболее чувствительны к загрязнениям и поэтому требования к их чистоте предъявляются очень высокие.

### 11.10. Эксплуатация и обслуживание электролитов никелирования

Электролиты никелирования очень чувствительны к отклонениям от принятого состава, режимов электролиза и наличия посторонних примесей, поэтому эксплуатация электролитов никелирования требует высокой технологической культуры. В технологическом цикле процесса никелирования, начиная с механической подготовки, не существует второстепенных операций. Любая операция, включая межоперационную промывку, может оказывать существенное, а иногда и решающее влияние, на качество покрытий и стабильность работы всей линии никелирования.

Для обеспечения стабильно высокого качества и долговременной безупречной работы ванны никелирования необходимо безусловно выполнять все нижеперечисленные рекомендации и правила.

- Все подготовительные операции должны проводиться с особой тщательностью. При блестящем никелировании следует особое внимание уделять механической подготовке. Любые, на первый взгляд даже незначительные царапины, забоины или другие дефекты, после никелирования будут заметны на блестящей никелированной поверхности.

- Монтаж деталей на подвесное приспособление и их конструкция должны обеспечить расположение деталей, учитывающее невысокую рассеивающую способность электролитов никелирования, а также необходимость обеспечения надёжного контакта в условиях интенсивного перемешивания. Не допускается использование в ваннах никелирования подвесных приспособлений, применяемых для других покрытий.

- При монтаже крупных деталей путём последовательной вязки на проволоку её диаметр должен быть достаточно большим для прохождения соответствующих токов. Использование слишком тонкой проволоки приводит к существенному понижению плотности тока на дальних от катодной штанги деталях.

- Габариты анодов должны соответствовать габаритам подвески. Несоблюдение этого правила приводит либо к пригарам на крайних деталях, либо к их непокровлению.

- Анодные чехлы изготавливаются из полипропиленовой ткани, они должны быть выше уровня электролита, чтобы исключить свободный обмен электролита из чехлов в ванну при колебании его уровня.

- Особое внимание следует уделять обработке пустотелых деталей и деталей сложного профиля, с тем, чтобы полностью была исключена возможность взаимного загрязнения технологических ванн за счёт переноса раствора из ванны в ванну во внутренних полостях

детали. Завешивание деталей на подвесные приспособления нужно проводить таким образом, чтобы при извлечении деталей из ванны растворы и промывная вода полностью выливались из внутренних полостей детали. Кроме того, детали необходимо завешивать таким образом, чтобы в процессе барботажа сжатым воздухом или за счёт выделяющегося на деталях водорода не образовывалось газовых «мешков», которые будут препятствовать осаждению металла.

- Сжатый воздух, применяемый для перемешивания электролитов, необходимо тщательно очищать от следов компрессорного масла и механических загрязнений из системы воздухопровода. Установки для очистки воздуха необходимо устанавливать вблизи от гальванических ванн с тем, чтобы избежать подачи уже очищенного воздуха по металлическим трубопроводам. Целесообразно отказаться от использования сжатого воздуха, получаемого с помощью компрессоров из общезаводской системы и использовать воздуходувки мембранного или центробежного типа, которые не используют компрессионные масла.

Конструкция барботёров должна обеспечивать равномерное перемешивание электролитов не только вблизи покрываемых деталей, но и вблизи анодов, что важно для предупреждения их солевой пассивации.

Эжекторное перемешивание ванн никелирования более предпочтительно, так как не создаёт пузырей, снижает вынос электролита в систему бортовой вентиляции.

- Металлические нагревающие змеевики нельзя завешивать поперёк ванны (перпендикулярно анодам и катоду), так как в этом случае змеевики могут работать биполярно. Участки змеевика, расположенные ближе к катоду, будут работать как анод и растворяться. При этом крайние детали со стороны змеевика будут пригорать, так как плотность тока, приходящаяся на эти детали, будет значительно выше, чем на деталях, расположенных в середине подвески. В то же время, на змеевиках со стороны анодов может катодно осаждаться металл.

Во избежание загрязнения электролита железом и хромом использование змеевиков из нержавеющей стали нежелательно. Нагревающие змеевики рекомендуется использовать из титана или фторопласта.

- Качество сцепления никелевых покрытий с основой в решающей степени зависит от операций обезжиривания, травления и активации. В гальванических линиях никелирования двухстадийное обезжиривание, включающее электрохимическую стадию, как правило, обязательно.

Недопустимо растворы обезжиривания, травления и активации,

предназначенные для обработки стальных деталей, использовать для деталей, изготовленных из других металлов. Например, при травлении медных и стальных деталей в одном растворе неизбежно осаждение рыхлой контактной меди на поверхности стальных деталей, что приведёт к резкому снижению качества сцепления.

- В ванне обезжиривания с использованием реверса нельзя обезжиривать детали из различных металлов, так как многие цветные металлы, растворяющиеся в анодном периоде<sup>43</sup>, будут осаждаться на других деталях в катодном периоде. По этой причине электрохимическое обезжиривание с реверсом необходимо заканчивать обязательно на анодном периоде. Второй причиной завершения процесса обезжиривания на анодном периоде является необходимость ионизации атомарного водорода, выделяющегося в катодном периоде и адсорбированного на поверхности деталей. Невыполнение этого требования приведёт к проникновению водорода вглубь металла, возможности его молизации в дефектах кристаллической решётки и возникновению высоких давлений, приводящих к водородному охрупчиванию.

- Ванну никелирования желательнее изготавливать из полипропилена. В случае эксплуатации стальных футерованных ванн необходимо тщательно контролировать целостность футеровки ванны, так как в случае разрушения футеровки ванна загрязняется ионами железа, образующимися вследствие коррозии корпуса ванны. Контроль целостности футеровки удобно осуществлять с помощью контрольного дренажного патрубка с краном в стальном днище ванны. В случае нарушения футеровки из дренажного отверстия будет вытекать электролит.

- Сернокислый электролит в ванне никелирования должен быть всегда изумрудно-зелёного цвета и кристально прозрачным. В идеальном варианте ванны никелирования должны непрерывно фильтроваться со скоростью 1-2 объёма в час. При больших размерах ванн никелирования скорость фильтрации можно снизить, но при этом фильтрация не выключается даже в нерабочее время.

При наличии непрерывной фильтрации селективную очистку электролита никелирования также удобно проводить непрерывно. Для этого ванна селективной очистки устанавливается последовательно с фильтровальной установкой. Иногда в конструкции ванны никелирования предусматривается отсек для селективной очистки никелевого электролита.

---

<sup>43</sup> Например, медь при анодном обезжиривании в щелочном растворе довольно интенсивно растворяется, что хорошо заметно по голубому цвету пены вблизи медных деталей.

- При невозможности организации непрерывной фильтрации и селективной очистки эти операции проводятся периодически, но не реже 1 раза в неделю<sup>44</sup>. Периодичность фильтрации определяется качеством получаемых никелевых покрытий и зависит от интенсивность работы ванны никелирования.

- Частота удаления осадка с фильтровальных чехлов определяется по увеличению гидравлического сопротивления. Необходимо иметь в виду, по мере накопления осадка на фильтрующих элементах, давление на фильтре повышается, качество фильтрации улучшается, но скорость фильтрации при этом падает вплоть до полной остановки. Обычно рабочие параметры фильтра – давление и скорость потока – регламентируются его изготовителем.

- Во избежание обратного растворения ранее отфильтрованного осадка фильтрация электролита, подкисленного до  $\text{pH} \approx 3$ , не допускается. В случае необходимости фильтрации подкисленного электролита фильтровальные чехлы должны быть хорошо простираны либо фильтровальные картриджи заменены на новые.

- Химическую очистку ванн никелирования необходимо проводить не реже одного раза в месяц. Химическая очистка электролита никелирования должна проводиться в отдельной запасной ёмкости<sup>45</sup>. После освобождения ванны от электролита проводится диагностика состояния ванны: удаляются упавшие на дно ванны детали<sup>46</sup>, проверяется целостность футеровки, зачищаются анодные крючки и штанги, ванна промывается.

- Аноды не реже одного раза в неделю должны осторожно извлекаться из ванны. Анодные чехлы снимаются и стираются (желательно в соляной кислоте). Аноды зачищаются стальными щётками и также промываются в растворе соляной кислоты. После обработки в соляной кислоте промывка анодных чехлов и анодов обязательна.

- Не реже одного раза в неделю должна контролироваться площадь поверхности анодов. При уменьшении этой площади (за счёт растворения анодов) необходимо добавить некоторое количество новых анодов с тем, чтобы довести площадь анодной поверхности до первоначальной.

- Анодные крючки желательно изготавливать из титана. В слу-

---

<sup>44</sup> Фильтровальная установка, предназначенная для фильтрации электролита никелирования, (как зубная щётка) должна быть строго индивидуальна и не может быть использована ни для каких других целей и ни для каких других ванн.

<sup>45</sup> Технологию химической очистки см. в разделе 11.9.

<sup>46</sup> В процессе работы между операциями химической очистки стальные упавшие детали можно удалять с помощью магнита. Донные змеевики мешают проведению этой операции.

чае использования стальных или медных крючков, последние должны располагаться значительно выше уровня электролита (минимум 50 мм) с учётом повышения уровня при барботаже и при погружении подвесок и барабанов.

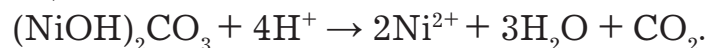
- Систему перемешивания сжатым воздухом необходимо включать заранее, так как первый воздушный пузырь обычно бывает очень сильный и может сбросить детали с контактных крючков.

- Начало перемешивания электролита без надлежащего фильтрования всегда сопровождается взвешиванием механических загрязнений, до того покоящихся на дне, и браком покрытия.

- Недопустимо касание руками обезжиренных и активированных деталей, так как это может привести к ухудшению сцепления, а также к появлению пятен на покрытых деталях.

- Недопустимо оставлять детали в ванне никелирования без тока в обеденный перерыв и извлекать детали из ванны для осмотра в период электролиза, так как и то и другое может привести к расслаиванию никелевого покрытия из-за пассивации никеля во время отсутствия тока.

- Запрещается производить корректировку рН во время электролиза в сторону повышения, так как в момент введения в электролит щелочных компонентов образуются гидроксиды, приводящие к шероховатости покрытия. Для повышения рН раствора лучше использовать основной карбонат никеля в виде водной суспензии с последующей фильтрацией электролита. Он нейтрализует ионы водорода по следующей схеме:



При взаимодействии образуются ионы никеля и вода, углекислый газ улетучивается, а в электролит не поступает никаких посторонних ионов.

- Нежелательно проводить корректировку электролита концентрированной серной кислотой, так как это негативно сказывается на блескообразующих добавках.

- Во избежание загрязнения растворов никелирования уровень воды во всех ваннах промывки должен быть выше уровня электролита в ванне никелирования (с учётом колебания уровня при барботаже и при погружении деталей в ванну).

- Для финишной промывки деталей до и после никелирования желательно применять деионизированную воду или конденсат, так как использование обычной воды питьевого качества перед никелированием приводит к заносу в электролит солей жёсткости и растворённого хлора, а на никелированных деталях после сушки остаются белые разводы от кристаллизующихся солей жесткости.

## 12. ПРИЛОЖЕНИЯ

### 12.1. Обозначение покрытий

В технической документации никелевые и сопрягаемые с никелем покрытия обозначаются согласно ГОСТ 9.306.

#### Обозначение медных, никелевых и хромовых покрытий

Наименование покрытия	Обозначение	
	сокращенное	полное
Медное матовое, получаемое из электролитов без добавок	-	Мм
Медное, получаемое из электролитов с блескообразующими добавками	-	Мб
Никелевое матовое, получаемое из электролитов без добавок	-	Нм
Никелевое, получаемое блестящим из электролита с блескообразующими добавками, содержащее более 0,04% серы	-	Нб
Никелевое матовое или полублестящее, содержащее менее 0,05% серы; относительное удлинение при испытании на растяжение не менее 8%	-	Нпб
Никелевое, содержащее 0,12-0,20% серы	-	Нс
Никелевое двухслойное (дуплекс)	Нд	Нпб. Нб
Никелевое трехслойное (триплекс)	Нт	Нпб. Нс. Нб
Никелевое двухслойное композиционное – никель-сил*	Нсил	Нб. Нз
Никелевое двухслойное композиционное	Ндз	Нпб. Нз
Никелевое трехслойное композиционное	Нтз	Нпб. Нс. Нз
Хромовое обычное	-	Х
Хромовое пористое	-	Хп
Хромовое микротрещинное	-	Хмт
Хромовое микропористое	-	Хмп
Хромовое «молочное»	-	Хмол
Хромовое двухслойное	Хд	Хмол. Х. тв

### Декоративные свойства покрытий

Наименование декоративного свойства	Декоративный признак покрытия	Обозначение
Блеск	Зеркальное	зк
	Блестящее	б
	Полублестящее	пб
Шероховатость	Матовое	м
	Гладкое	гл
	Слегка шероховатое	сш
	Шероховатое	ш
Рисунчатость	Весьма шероховатое	вш
	Рисунчатое	рсч
	Кристаллическое	кр
Текстура	Слоистое	сл
	-	Наименование цвета

Цвет покрытия обозначают полным наименованием, за исключением черного покрытия, обозначаемого буквой «ч».

### Примеры записи обозначений покрытий

Покрытие	Обозначение
Никелевое толщиной 15 мкм, блестящее, получаемое из электролита с блескообразователем	Нб. 15
Хромовое толщиной 0,5-1 мкм, блестящее, с подслоем сил – никеля толщиной 9 мкм	Нсил9. Х. б
Хромовое толщиной 0,5-1 мкм, с подслоем полублестящего никеля толщиной 12 мкм, получаемое на сатинированной поверхности	стн. Нпб12.Х
Хромовое толщиной 0,5-1 мкм, блестящее с подслоем меди толщиной 24 мм и двухслойного никеля толщиной 15 мкм	М24. Нд15. Х. б
Хромовое толщиной 0,5-1 мкм, блестящее, с подслоем меди толщиной 30 мкм и трехслойного никеля толщиной 15 мкм	М30.Нт15. Х. б
Хромовое толщиной 0,5-1 мкм, блестящее с подслоем двухслойного никелевого композиционного покрытия толщиной 18 мкм	Ндз 18. Х. б
Химическое никелевое толщиной 9 мкм, гидрофобизированное	Хим. Н9. гфж
Серебряное толщиной 9 мкм, с подслоем химического никелевого покрытия толщиной 3 мкм	Хим. Н3. Ср9

## Обозначение покрытий по международным стандартам

Наименование покрытия	Обозначение
1. Хромовое обычное	Crr
2. Хромовое без трещин	Crf
3. Хромовое микротрещинное	Crmc
4. Хромовое микропористое	Crmp
5. Никелевое блестящее	Nib
6. Никелевое матовое или полублестящее, требующее полировки	Nip
7. Никелевое матовое или полублестящее, которое не следует полировать механическим способом	Nis
8. Никелевое двухслойное или трехслойное	Nid
9. Микротрещинное хромовое покрытие толщиной до 1 мкм, по блестящему никелю толщиной 25 мкм	Ni25bCrmc

### 12.2. Приготовление электролитов

Вследствие очень высокой чувствительности электролитов никелирования к загрязнениям, для их приготовления желательно использовать дистиллированную или деионизированную воду и реактивы квалификации не ниже марки «ч» (предпочтительно «ч.д.а» или «х.ч.». Первоначальное приготовление электролита никелирования проводится в следующем порядке:

1. Отдельную ванну на 2/3 объёма наполняют деминерализованной или деионизированной водой. Воду подогревают до температуры не ниже 70 °С. При перемешивании сначала растворяют борную кислоту, потом последовательно серноокислый никель и хлорид никеля. Перемешивание продолжают до полного растворения всех компонентов. Далее раствор доводят до рабочего объёма и при перемешивании подкисляют до рН (2,0-2,5) разбавленным раствором серной кислоты.

2. Для удаления ионов меди, цинка и железа проводят проработку электролита током (селективная очистка). Для этого в ванну завешивают небольшое количество незачехлённых анодов и как можно большее количество вертикально гофрированных катодов из листовой стали, предварительно покрытых никелем.

Селективная очистка проводится при интенсивном воздушном перемешивании, при температуре 60-70 °С и плотности тока 0,1-0,3 А/дм<sup>2</sup>. Время электролиза зависит от чистоты исходных химикатов. Процесс заканчивают тогда, когда на всей поверхности гофрированного катода покрытие будет светло-серого цвета. Ориентировочное

время селективной очистки составляет от 8 до 24 часов.

3. По окончании селективной очистки электроды извлекают из ванны и карбонатом никеля доводят рН раствора до рабочего значения.

4. Химическая очистка. Для проведения химической очистки в нагретый до 70 °С электролит добавляют 30% раствор пероксида водорода в количестве 1,0 - 2,0 мл/дм<sup>3</sup>. Вместо пероксида водорода допускается применение марганцовокислого калия из расчёта 1-2 г/дм<sup>3</sup>, растворённого в небольшом количестве воды. Раствор перемешивают сжатым воздухом в течение 1-2 часов. В процессе химической очистки происходит окисление и гидролиз железа, а также окисление органических примесей. Окисление органических примесей необходимо для более эффективной их последующей адсорбции активированным углем.

Для удаления избытка пероксида водорода никелевый электролит желательно выдерживать в нагретом состоянии и при перемешивании в течение нескольких часов.

5. Для удаления органических примесей в электролит добавляют активированный уголь марки БАУ по ГОСТ 6217 или марки ОУ-Э по ТУ 6-16-2408 (или другие марки, подходящие для этой цели) – не менее 3 г/дм<sup>3</sup> и перемешивают в течение 2 часов.

Перед применением уголь несколько часов выдерживают в 1-5 % растворе соляной кислоты для его нейтрализации и тщательно промывают дистиллированной или деминерализованной водой, после чего добавляют в электролит никелирования.

После двухчасового перемешивания раствор выдерживают без перемешивания не менее 8 часов для того, чтобы уголь и другие механические загрязнения осели на дно.

6. Отстоявшийся раствор перекачивают через фильтровальную установку в чистую рабочую ванну. Перед фильтрацией раствор необходимо нагреть до температуры не ниже 60 °С, в противном случае значительная часть борной кислоты останется на фильтре. Перекачивание ведут осторожно, чтобы не взмучивать осевший на дно шлам. После фильтрации необходимо обязательно очистить от осадка и заменить фильтры или сменить картридж.

7. В приготовленный таким образом электролит вводят блескообразующие и другие добавки.

8. После введения добавок электролит тестируют на ячейке Хулла.

### **12.3. Корректирование электролитов никелирования**

В процессе эксплуатации электролит контролируется с помощью химического анализа на никель, хлориды и борную кислоту. По

результатам анализа электролит корректируют по перечисленным компонентам (обычно один раз в неделю).

Кислотность электролита проверяется и корректируется каждую смену и при её занижении корректируется 10%-ным раствором чистой серной кислоты. Раствор кислоты добавляется небольшими порциями при перемешивании.

Блескообразующие добавки вводятся автоматически или вручную каждую смену, исходя из количества пропущенных ампер-часов в соответствии с инструкцией поставщика и производителя добавок. Удельный расход конкретных блескообразующих добавок должен указываться в инструкциях разработчиков электролитов. Более точную корректировку по блескообразующим добавкам проводят по результатам исследования электролита на ячейке Хулла. Корректировку по добавкам, снижающим внутренние напряжения (сахарин и хлорамин и добавки аналогичного действия), проводят на основании тестов по методу гибкого катода. Текущий контроль и корректировка могут проводиться по внешнему виду и блеску получаемых покрытий.

При наличии в заводской лаборатории соответствующего аналитического оборудования более точную корректировку электролита по блескообразующим добавкам проводят на основании аналитического контроля или приборным методом.

#### **12.4. Аналитический контроль электролитов никелирования**

##### **12.4.1. Отбор проб**

Перед отбором проб электролит в ванне никелирования необходимо подогреть до рабочей температуры и тщательно перемешать сжатым воздухом. Нагрев и перемешивание электролита перед отбором пробы необходимы для того, чтобы растворились борная кислота и сульфат никеля, кристаллизующиеся иногда на дне и стенках холодной ванны.

##### **12.4.2. Определение содержания никеля**

Содержание никеля можно определять тремя методами.

Комплексонометрический способ.

Необходимые реактивы, растворы и приборы:

Аммиак водный х.ч., раствор 1:1;

Индикаторная смесь мурексида с хлоридом натрия (в сухом виде измельченная в пылеобразное состояние) в соотношении 1:100;

Этилендиаминтетрауксусной кислоты динатриевая соль (трилон-Б) для объёмного анализа, 0,1 Н раствор;

Вода дистиллированная;

Мешалка магнитная.

Проведение анализа: 2,0 мл раствора из ванны никелирования поместить в коническую колбу вместимостью 200 мл, добавляют 20 мл дистиллированной воды, 5 мл аммиака и 2 дозы на кончике шпателя индикаторной смеси.

Полученный раствор при перемешивании магнитной мешалкой титруют раствором трилона-Б до изменения цвета раствора с золотисто-желтого на темно-фиолетовый. К концу титрования раствор трилона-Б нужно добавлять осторожно, т.к. процесс изменения цвета наступает с замедлением.

Число израсходованных миллилитров 0,1N раствора трилона-Б, умноженное на 1,47, - показывает содержание никеля в ванне в г/л.

Содержание никеля (X) вычисляют по формуле:

$$X=1,47 \cdot V, \quad (12.1)$$

где V – объём 0,1 N раствора трилона Б, израсходованного на титрование, мл.

#### Гравиметрическое определение содержания никеля с применением диметилглиоксима.

Необходимые реактивы:

Аммиак водный х.ч., раствор 1:1;

Калиево-натриевый тартрат;

Спиртовый раствор диметилглиоксима, 1 % - ный.

Проведение анализа: 10,0 мл раствора из ванны никелирования поместить в 100 мл - мерную колбу и заполнить до отметки дистиллированной водой.

10,0 мл (1,0 мл оригинального раствора) из этого разбавленного раствора поместить в 250 мл - химический стакан и еще раз разбавить 100 миллилитрами дистиллированной воды.

Добавить аммиак до появления светло-синей окраски. Так как ванны никелирования всегда содержат некоторое количество железа, то перед добавлением аммиака рекомендуется добавить 2 дозы на кончике шпателя калиево-натриевого тартрата, чтобы держать железо в растворенном состоянии.

Нагрев аммиачный раствор примерно до 70 °С, нужно добавлять раствор диметилглиоксима до тех пор пока еще образуется красный осадок, но необходимо избегать большого избытка добавки диметилглиоксима.

Осадок отфильтровать, промыть горячей водой, просушить в сушильном шкафу при 100 °С примерно в течение 2 часов и взвесить.

Произведение массы осадка, умноженной на коэффициент 203.2, показывает содержание никеля в ванне в г/л.

### Электроаналитическое определение содержания никеля

#### Необходимые реактивы:

Аммиак водный х.ч., раствор 1:1;

Сульфат аммония

Спиртовый раствор диметилглиоксима, 1 % - ный.

Проведение анализа: 10,0 мл раствора из ванны никелирования поместить в 100 мл - мерную колбу и заполнить до отметки дистиллированной водой.

Из этого разбавленного раствора поместить 20,0 мл в 150 мл - химический стакан и разбавить 25 миллилитрами дистиллированной воды, 35 миллилитрами аммиака и растворить 7,5 г сульфата аммония.

Далее проводят электролиз в течение одного часа с плотностью тока 0,1 А/дм<sup>2</sup> с применением в качестве катода сетки из платиновой проволоки.

Для контроля полноты осаждения никеля, отбирают 2 мл электролита и добавляют в него 5 мл раствора диметилглиоксима. В результате не должно быть образования красного осадка. В противном случае необходимо продолжать проведение электролиза. После полного осаждения никеля платиновый электрод промывают в дистиллированной воде, затем просушивают в спирте и в сушильном шкафу при 100 °С, а затем взвешивают.

Вес осажденного никеля умножают на 500 - в результате получается содержание никеля в ванне в г/л.

### **12.4.3. Определение содержания ионов хлора методом объемного титрования**

#### Необходимые реактивы:

Раствор хромата калия, насыщенный;

0,1 N раствор нитрата серебра для объемного анализа;

#### Проведение анализа:

Из ванны никелирования отбирают 5,0 мл электролита и смешивают в колбе, объемом 300 мл, с 100 мл дистиллированной воды. Добавив к разбавленному таким образом электролиту несколько капель насыщенного раствора хромата калия, проводят титрование с 0,1 N раствором нитрата серебра для объемного анализа. Конечная точка титрования считается достигнутой, если сначала белый осадок окрашивается в коричневатый цвет и эта окраска сохраняется при встряхивании раствора.

Число израсходованных миллилитров 0,1 N раствора нитрата серебра для объемного анализа умножают на 0,709 и в результате получается содержание ионов хлорида в ванне в г /л.

Пример: При титровании 5,0 мл раствора ванны никелирования было израсходовано: 18,9 мл 0,1 N раствора нитрата серебра для объемного анализа.

Вычисление:  $18,9 \cdot 0,709 = 13,4$  г/л ионов хлорида.

Экспресс-способ определения содержания ионов хлора методом «Газета»

Способ основан на изменении оптических свойств электролита при введении в него нитрата серебра. Для его проведения потребуются два стакана объемом 100 мл и диаметром 50 мм.

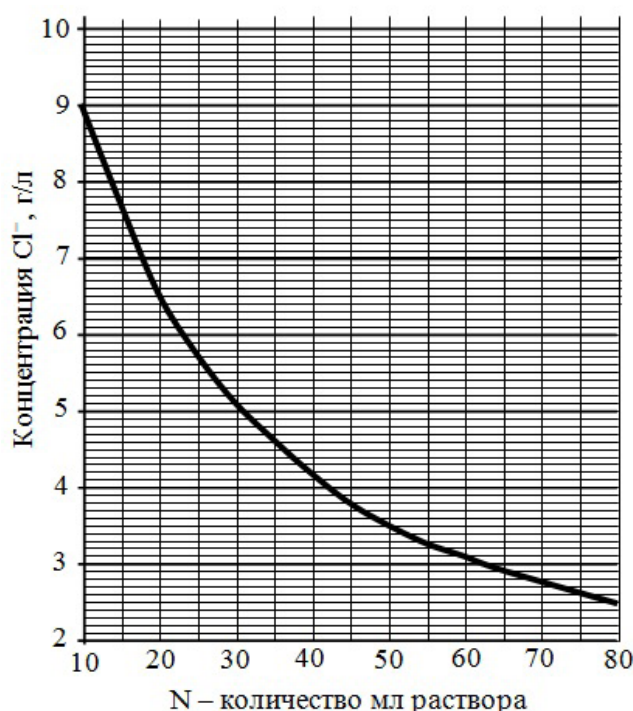
1. В один стакан ввести 1мл анализируемого раствора и разбавить дистиллированной водой до 100 мл.

2. Прилить в него 2 мл 0,1N раствора нитрата серебра.

3. Перемешать раствор в течение 15 секунд – путём многократного переливания из одного стакана в другой и обратно.

4. Поставить пустой цилиндрический стакан на газетный лист бумаги и медленно приливать в него анализируемый раствор до тех пор, пока текст газетного листа под стаканом нельзя будет прочесть (текст будет виден, но будет расплывчатым).

5. Замерить количество N мл раствора в стакане, стоящем на газете, и по графику определить концентрацию хлорид-ионов в растворе<sup>47</sup> (рис. 12.1).



**Рис. 12.1.** График для определения концентрации хлорид-ионов

<sup>47</sup> Данный метод позволяет получить только ориентировочные результаты.

#### **12.4.4. Определение содержания борной кислоты**

##### Необходимые реактивы, растворы и приборы:

Натрия гидроксид х.ч., 0,1 N раствор;

Глицерино-оксалатный раствор; готовят следующим образом: в смесь равных объёмов насыщенного раствора 1-водного щавелево-кислого калия с глицерином, вводят растворённый в этиловом спирте фенолфталеин с таким расчётом, чтобы его концентрация в полученном растворе составляла около 0,02 %. Прибавляя по каплям 0,1 N раствор гидроксида натрия, раствор нейтрализуют до появления слабозеленоватого оттенка.

Магнитная мешалка.

##### Проведение анализа:

В коническую колбу вводят 1 мл электролита, добавляют 10 мл дистиллированной воды и 10 мл глицерино-оксалатного раствора. При сильном перемешивании магнитной мешалкой раствор титруют 0,1N раствором гидроксида натрия до изменения бледно-зелёной окраски на отчётливую зелёно-фиолетовую. В связи с тем, что раствор вязкий, его необходимо постоянно хорошо перемешивать, т.к. при попадании каждой капли едкого натра происходит образование красного цвета, который исчезает только при хорошем перемешивании.

##### Обработка результатов:

Содержание борной кислоты (XЗ) в г/л вычисляют по формуле:

$$XЗ = V2 \cdot 6.18, \quad (12.2)$$

где V2 – объём 0,1N раствора гидроксида натрия, израсходованного на титрование, мл.

#### **12.5. Определение рассеивающей способности**

Качество гальванических покрытий в значительной мере определяется равномерностью распределения металла на поверхности покрываемых деталей. Практика показывает, что на деталях сложной конфигурации толщина покрытия распределяется крайне неравномерно. На углах и выступах толщина металла оказывается обычно больше, чем во впадинах и отверстиях, а в узких углублениях и отверстиях покрытие может вообще отсутствовать. Это отрицательно сказывается на антикоррозионных, защитных, механических и других свойствах покрытия.

В гальванотехнике для характеристики электролита используют термины «*рассеивающая способность*» и «*кроющая способность*».

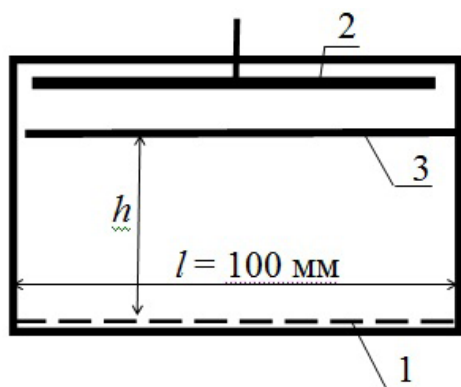
*Рассеивающая способность электролита* это способность электролита улучшать первичное распределение тока.

Рассеивающая способность выражается в процентах и показы-

вает, на сколько процентов действительное распределение выше или ниже, чем первичное.

**Кроющая способность электролита.** Это качественная характеристика электролита. Кроющая способность электролита характеризуется минимальной плотностью тока, при которой начинается электроосаждение металла. Чем меньше плотность тока, при которой начинается электроосаждение металла из данного электролита, например, в углублениях детали, тем лучше его кроющая способность.

Измерение рассеивающей способности проводится с помощью щелевой ячейки Молера. Сущность метода определения рассеивающей способности заключается в измерении распределения толщины покрытия в электролитической ячейке, изображённой на рисунке 12.2, и расчёте степени отклонения распределения толщины покрытия от первичного распределения тока. Конструкция щелевой ячейки показана на рисунке 12.2.



**Рис. 12.2.** Щелевая ячейка Молера: 1 – катод; 2 – анод; 3 – токонепроводящая перегородка.  $h$  – расстояние от катода до перегородки;  $l$  – длина катода

Ячейка представляет собой прямоугольный сосуд, вдоль одной из стенок которого (длиной  $l$ ) располагается разборный катод, состоящий из 10 секций. Силовые линии от анода проходят через щель (шириной от 1 до 2% длины катода) между боковой стенкой и перегородкой, расположенной на расстоянии  $h$  от катода. Преимущество щелевой ячейки перед другими ячейками в том, что катодное распределение тока в ней не зависит ни от формы, ни от расположения находящегося за щелью реального анода. Кроме того, щель, являющаяся в данном случае неполяризуемым анодом, не вызывает концентрационных изменений в растворе. Изменяя геометрические размеры ячейки ( $h$  и  $l$ ), можно получить любое распределение плотностей тока на поверхности катода. Наиболее удобной для исследования является ячейка с  $l/h = 2,35$  ( $l=10$  см и  $h=4,25$  см), в которой  $i_{max}/i_{min} = 10$ , что соответствует изделиям довольно сложного профиля и вместе с тем позволяет проводить исследования в достаточно широком интервале плотностей тока. Преимущества щелевой ячейки послужили основанием для использования ее в стандартном методе определения рассеивающей способности электролита.

Формула для расчета рассеивающей способности электролита:

$$PC = \left(1 - \frac{K_2}{K_1}\right) \cdot 100 = \left[1 - \frac{|b_1 - l| + |b_2 - l| + \dots + |b_{10} - l|}{6,37}\right] \cdot 100, \quad (12.3)$$

где  $b_n = \frac{\Delta m_n}{\Delta m_{cp}}$ ;

$\Delta m_n$  - привес каждой  $n$ -ой секции катода;

$\Delta m_{cp}$  - средний привес всех десяти секций;

Выражение  $(|b_1 - l| + |b_2 - l| + \dots + |b_{10} - l|)$  представляет собой вторичное распределение металла ( $K_2$ );

6,37 - коэффициент представляет собой первичное распределение ( $K_1$ ), для ячейки с  $l/h = 2,35$ . Данный коэффициент равен числителю дроби ( $K_2$ ), если выражение  $b_n = \frac{\Delta m_n}{\Delta m_{cp}}$  заменить на  $b_n = \frac{l_n}{l_{cp}}$ ,

где  $l_n$  - расстояние каждой  $n$ -ой секции катода от анодной щели;

$l_{cp}$  - среднее расстояние всех десяти секций катода от анодной щели.

Перед проведением эксперимента катодные пластины необходимо зачистить наждачной бумагой, обезжирить и промыть дистиллированной водой, промокнуть фильтровальной бумагой и высушить. Обратную сторону пластин изолировать химически стойким лаком и высушить до постоянного веса. Затем катоды следует взвесить с аналитической точностью.

Подготовленные катоды монтируются в катодном блоке ячейки.

Расчет необходимого тока проводится с учетом суммарной площади катодных пластин.

Время электролиза рассчитывается по закону Фарадея на среднюю толщину покрытия 10 мкм. После проведения эксперимента катоды извлекают из ячейки, промывают дистиллированной водой, излишки воды удаляют фильтровальной бумагой и сушат до постоянного веса. Затем катоды следует взвесить и рассчитать величину привеса (массу осажденного металла). Расчет РС проводят по формуле (12.3).

Распределение металла на катоде получают, строя диаграмму в координатах  $\frac{\Delta m_n}{\Delta m_{cp}} - n$ , где  $n$  - номер секции катода.

Относительная погрешность измерений рассеивающей способности  $\approx 10\%$ .

## 12.6. Технологический контроль электролитов в ячейке Хулла

Качество гальванических покрытий в значительной мере зависит от чистоты электролита и его состава, поэтому лабораторный контроль

производственных ванн является обязательным. Обычно состав электролитов определяется при химическом анализе, однако такой анализ бывает достаточно трудоемким и длительным, поэтому не всегда может быть использован для оперативного контроля. Кроме того, в процессе работы в электролите аккумулируются загрязнения сложного состава (например, продукты разложения ПАВ), обнаружить которые одним химическим анализом очень сложно, а иногда и невозможно.

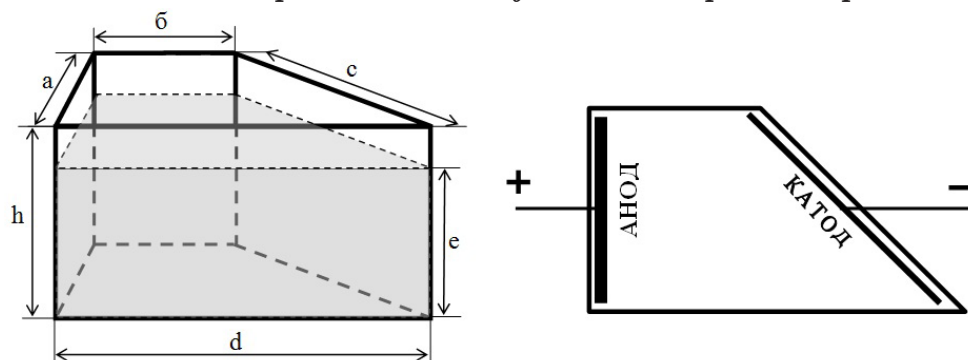
Оперативный контроль работоспособности электролита целесообразно производить с помощью ячейки Хуллы. Ячейка Хуллы является миниатюрной гальванической ванной, на катоде которой реализуется широкий спектр плотностей тока, имеющий место в реальной гальванической ванне. Ячейка Хуллы позволяет моделировать самые разнообразные ситуации, возникающие в практике нанесения гальванических покрытий, с её помощью можно достаточно быстро (за 10-15 минут) получить довольно обширную информацию о качестве электролита в гальванической ванне и его возможностях, в частности:

- о диапазоне плотностей тока, позволяющем получить качественные покрытия;
- о наличии тех или иных примесей;
- о соответствии состава электролита норме;
- об избытке или недостатке органических добавок в электролите, ПАВ;
- о кроющей и рассеивающей способности электролитов.

#### Устройство ячейки Хуллы и принцип определений

Ячейка изготавливается из органического или обычного термостойкого стекла, либо других химически стойких материалов. Схема и размеры ячейки Хуллы представлена на рисунке 12.3.

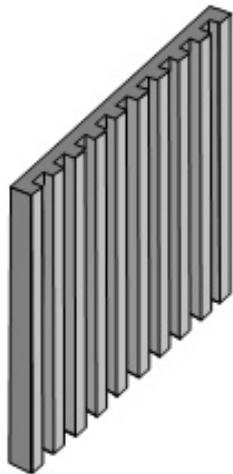
Анодом ячейки является пластина размером (63x70 мм), выполненная из металла, соответствующего исследуемому электролиту. Для увеличения поверхности аноду целесообразно придать пилоо-



**Рис. 12.3.** Размеры ячейки Хуллы объёмом 267 мл, мм:  
 $a = 64, b = 48, c = 102, d = 127, h = 65, e = 50$

бразный профиль при помощи фрезы, как это показано на рис. 12.4.

Катодная пластина (70x100 мм) устанавливается под углом 51о к анодной пластине. По этой причине на разноудаленных от анода участках катода плотность тока различна и зависит как от величины общего тока на ячейке, так и от расстояния до анода.



**Рис. 12.4.** Профиль анодной пластины в ячейке Хуллы

### Техника работы с ячейкой Хуллы

#### Подготовка электродов

Аноды, изготовленные из металла, соответствующего электролиту, тщательно зачистить наждачной бумагой. Эту операцию необходимо выполнять перед каждым испытанием, т.к. вследствие их малого размера при пропуске тока они пассивируются, что приводит к обеднению электролита по ионам металла. Для электролита никелирования рекомендуется анод из никеля марки НПАН.

Катодные пластины (тест-пластинки) должны быть также тщательно зачищены и обезжирены до полного смачивания. Рекомендуется для катодных пластин использовать полированную латунь или сталь. На грубой поверхности катодной пластины будут не видны проблемы с электролитом. При тестировании никелевых электролитов катодные пластинки используются однократно, так как удалить никель не затронув поверхность пластинки проблематично. Пластинки нужного и постоянного качества лучше всего приобретать готовые.

Иногда нерабочую (тыльную) сторону катодной пластины изолируют инертным лаком<sup>48</sup>, но эта операция проводится только в том случае, когда материал катода может корродировать в испытуемом электролите.

#### Подготовка электролита

Электролит, взятый из гальванической ванны, должен быть не отстоявшимся, а в том состоянии, в каком он обычно работает, т.е. при барботировании или при другом виде перемешивания. Если в результате испытаний на покрытии будет выявлена шероховатость, то в следующем эксперименте электролит следует отфильтровать. По нали-

<sup>48</sup> *Изолирующие материалы – лаки, клеящиеся пленки могут загрязнять чувствительный к органике электролит никелирования, искажая результат тестирования.*

чию шероховатости после фильтрации можно судить о ее причинах.

#### Подготовка источника тока

Ячейка Хулла должна питаться стабилизированным сглаженным постоянным током с коэффициентом пульсации не ниже, чем 95÷99%. Многие лабораторные выпрямители старых моделей не оснащены сглаживающими устройствами и поэтому непригодны для питания ячейки Хулла. При необходимости проверить качество выпрямителя можно с помощью осциллографа.

#### Нанесение покрытия

Катодную тест-пластинку помещают в подготовленную ячейку с электролитом и анодом, и подключают к источнику тока. Длительность электролиза должна определяться технологическим временем нанесения покрытия на конкретную деталь. Для экспресс-анализа время часто ограничивают 10 минутами при токе на ячейку 1 или 2 Ампера. Этого достаточно для оценки электролита и покрытия. Можно применять и другие параметры электролиза по времени и току, преследуя какие-то специальные цели, при этом надо учитывать следующее:

- вследствие малого объема ячейки в ней реализуется слишком высокая объемная плотность тока, поэтому в случае пассивации анода происходит быстрое обеднение электролита по разряжающимся ионам;
- при длительном времени электролиза и отсутствии в ячейке терморегулирующего устройства происходит значительное охлаждение электролита никелирования;
- необходимо обеспечить постоянный контроль за температурой электролита, не допуская его охлаждения или перегрева.

#### Приготовление контрольных пластинок с типовыми дефектами покрытий

Предварительно готовят катодные пластинки с эталонными покрытиями. Для этого в ячейку Хулла наливают свежеприготовленный и очищенный электролит и при фиксированной температуре и времени наносят покрытие на катодную пластину. Затем в пробу чистого электролита вводят различные примеси в определённых концентрациях и комбинациях и из этих искусственно загрязнённых электролитов наносят покрытия на катодные пластины. Помимо загрязнённых электролитов испытывают электролиты, приготовленные с отклонениями от нормы по концентрации основных компонентов.

По окончании предварительных экспериментов составляют банк данных (набор катодных пластин или их фото) на дефекты, к которым приводят те или иные примеси или то или иное отклонение состава электролита от нормы.

Далее берут пробу исследуемого электролита и помещают в

ячейку Хулла<sup>49</sup>. Проводят электролиз и сопоставляют дефекты на катодной пластине с информацией в банке данных. На основании проведенного сопоставления делают заключение:

- о диапазоне плотностей тока, позволяющем получать покрытия удовлетворительного качества;
- о присутствии какой-либо примеси и её ориентировочном количестве;
- о недостатке (или избытке) каких-либо компонентов в составе электролита.

Благодаря малому объему ячейки Хулла можно без больших затрат электролита испытывать эффективность тех или иных способов его очистки и корректировки.

По одному внешнему виду покрытия не всегда можно сделать однозначное заключение о причинах неполадок в электролите. Но при накоплении определённого опыта тестирование гальванического электролита в ячейке Хулла позволяет выявлять причины брака при нанесении покрытий с довольно высокой точностью.

При систематической ежедневной проверке электролитов на ячейке Хулла можно заблаговременно обнаружить отклонения от норм, своевременно провести очистку и корректировку электролитов и таким образом предупредить выпуск бракованных покрытий.

В том случае, если по технологии нанесения никелевых покрытий предусмотрено перемешивание электролита (например, сжатым воздухом) и его нагрев, то ячейка Хулла должна быть также оборудована соответствующими устройствами для перемешивания и нагрева электролита. Для работы с нагретым электролитом применяют ячейку Хулла с рубашкой. Для перемешивания электролита сжатым воздухом целесообразно использовать компрессор мембранного типа<sup>50</sup>. Подача воздуха производится после наполнения ячейки электролитом и, начиная с минимальной подачи, устанавливается необходимый расход с контролем по расходомеру.

В том случае, если ячейка Хулла не оборудована устройством подогрева электролита, исследуемый электролит необходимо заливать в ячейку подогретым на 3 – 5 градусов выше рабочей температуры с тем, чтобы после естественного охлаждения электролита от контакта с холодными электродами и стенками ячейки, его температура в про-

---

<sup>49</sup> При необходимости, на основании данных химического анализа, электролит предварительно корректируют по содержанию основных компонентов и по pH.

<sup>50</sup> Небольшие мембранные компрессоры, предназначенные для аквариумов, идеально подходят для перемешивания воздуха в ячейке Хулла.

цессе тестирования была близка к рабочей.

Тестирование электролита никелирования в ячейке Хулла без подогрева и перемешивания приведёт к существенному занижению реально допустимого диапазона плотностей тока.

Определение допустимого диапазона плотностей тока

Допустимый диапазон катодных плотностей тока - это диапазон плотностей тока, в котором осаждаются покрытия, отвечающие предъявляемым требованиям.

Для ячейки объемом 267 мл локальная плотность тока на каждом участке катода ( $i$ , А/дм<sup>2</sup>) может быть определена по формуле:

$$i_k = I \cdot 5,1 \cdot [1 - 0,434 \ln(x/10)], \quad (12.4)$$

где  $I$  - сила тока, подаваемого на ячейку, А;

$x$  - расстояние от конца катодной пластины с наибольшей плотностью тока (от ближнего к аноду конца катода) до точки на катоде, в которой определяется плотность тока, мм.

Локальные плотности тока (А/дм<sup>2</sup>) по длине катода, рассчитанные по формуле 12.4. при токах на ячейку 1А и 2А, приведены в таблице 12.1.

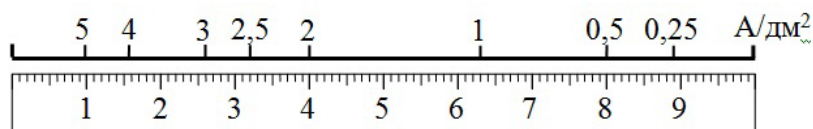
Таблица 12.1

Расстояние «х» от ближнего к аноду конца катода, мм	Локальная плотность тока на катоде, А/дм <sup>2</sup>		Расстояние «х» от ближнего к аноду конца пластинки, мм	Локальная плотность тока на катоде, А/дм <sup>2</sup>	
	1А	2А		1А	2А
1	2	3	4	5	6
2	8,66	17,33	52	1,45	2,90
4	7,13	14,26	54	1,36	2,73
6	6,23	12,46	56	1,28	2,57
8	5,59	11,19	58	1,21	2,41
10	5,10	10,20	60	1,13	2,26
12	4,70	9,39	62	1,06	2,12
14	4,35	8,71	64	0,99	1,98
16	4,06	8,12	66	0,92	1,84
18	3,80	7,60	68	0,85	1,71
20	3,56	7,13	70	0,79	1,58
22	3,35	6,71	72	0,73	1,46
24	3,16	6,32	74	0,67	1,33
26	2,98	5,97	76	0,61	1,22
28	2,82	5,64	78	0,55	1,10
30	2,67	5,33	80	0,49	0,99
32	2,52	5,05	82	0,44	0,88

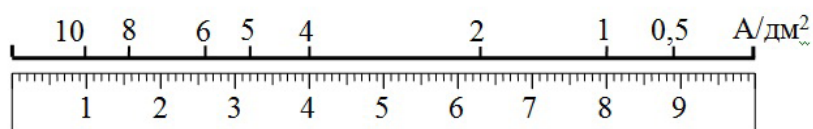
1	2	3	4	5	6
34	2,39	4,78	84	0,39	0,77
36	2,26	4,53	86	0,33	0,67
38	2,14	4,29	88	0,28	0,57
40	2,03	4,06	90	0,23	0,47
42	1,92	3,84	92	0,18	0,37
44	1,82	3,64	94	0,14	0,27
46	1,72	3,44	96	0,09	0,18
48	1,63	3,25	98	0,04	0,09
50	1,54	3,07			

Удобно также пользоваться шкалой распределения плотности тока в ячейке (рис. 12.5), прикладывая к ней катодную тест-пластинку:

**Ток на ячейку 1А**



**Ток на ячейку 2А**



**Рис. 12.5.** Шкалы распределения плотностей тока по длине 100 мм катода в ячейке на 267 мл. при различных токах

Пробу раствора из гальванической ванны заливают в ячейку Хулла и наносят покрытие на катодную пластину. Путем визуального осмотра пластины и с помощью вышеприведенной таблицы или шкалы распределения плотностей тока определяют диапазон плотностей тока, при которых качество осадков отвечает предъявляемым требованиям (внешний вид, цвет, блеск, структура и т.п.).

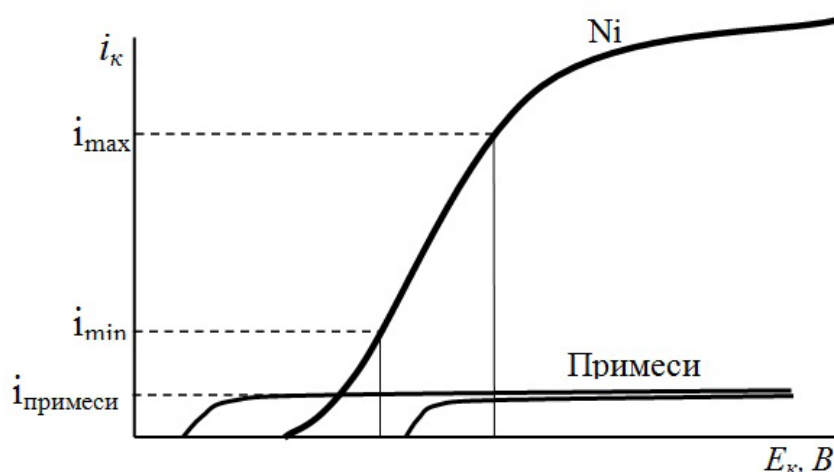
Для нанесения покрытий в гальванической ванне рекомендуется использовать плотности тока, лежащие ближе к середине допустимого диапазона с таким расчетом, чтобы возможные отклонения плотности тока по поверхности покрываемых деталей (особенно сложной формы) не привели к выходу из допустимого диапазона.

В том случае, если область качественных осадков очень узкая, требуется искать причину этого. Как правило, она кроется в чрезмерно сильном загрязнении электролита примесями.

### Определение вида примесей и их концентраций

Благодаря существенной разнице в величинах плотностей тока, а, соответственно и потенциалов, на различных участках поверхности катода совместно с основным металлом возможен разряд катионов примесей различных металлов (см. раздел 4.1.4.6.).

Поскольку примеси на катоде восстанавливаются на предельном токе (рисунок 12.6.), абсолютное количество выделившихся на пластинке Хулла примесей будет одинаковым на всех участках катода, где потенциал восстановления этой примеси был достигнут.



**Рис. 12.6.** Парциальные поляризационные кривые совместного выделения никеля и примесей

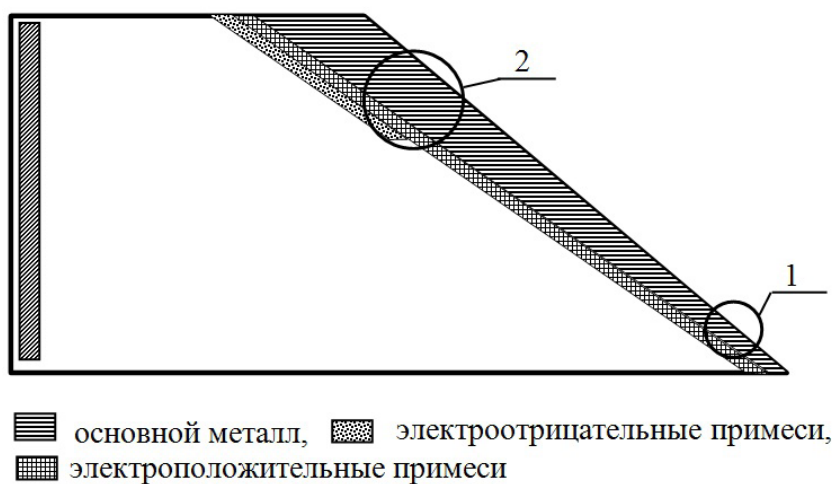
В то же время, в соответствии с законом Фарадея количество осаждённого на катоде никеля будет значительно большим в области высоких плотностей тока, т.е. на ближнем к аноду конце пластинки.

Соответственно, относительное количество примесей металлов, соосаждающихся с никелем, т.е. их доля в покрытии, будет максимальной в области низких плотностей тока и минимальна в области высоких плотностей тока. Таким образом, электроположительные примеси, осаждаясь в одинаковом количестве по всей длине, в большей степени будут проявлять себя в области низких плотностей тока — на дальнем от анода конце катодной пластинки, электроотрицательные — на ближнем конце.

Схематично распределение примесей в покрытии на катодной пластинке в ячейке Хулла показано на рисунке 12.7.

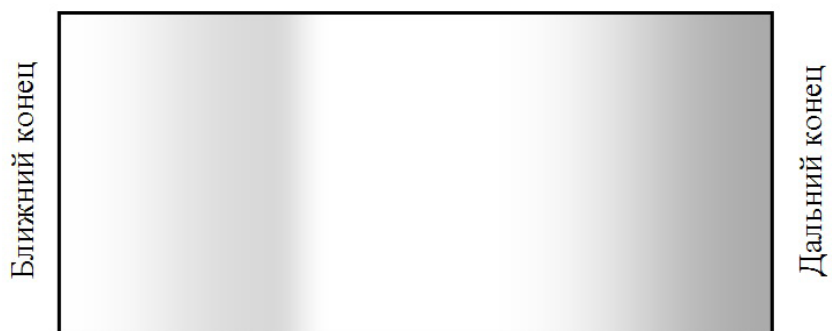
Внешний вид катодной пластины, соответствующий рис. 12.7., показан на рис. 12.8.

При наличии примесей электроотрицательных металлов, в области высоких плотностей тока имеется тенденция к появлению шероховатости, дендритов и «пригаров», поэтому участки катодной пла-



**Рис. 12.7.** Соотношение количеств никеля и металлических примесей, выделяющихся совместно на различных участках катода

1. Зона максимального влияния электроположительных примесей
2. Зона максимального влияния электроотрицательных примесей



**Рис. 12.8.** Внешний вид катодной пластины при наличии в электролите электроположительных и электроотрицательных примесей

стины с высокими плотностями тока указывают на наличие примесей такого рода.

Механические примеси в виде шлама или пыли приводят к появлению шероховатостей (набросов) во всем диапазоне плотностей тока.

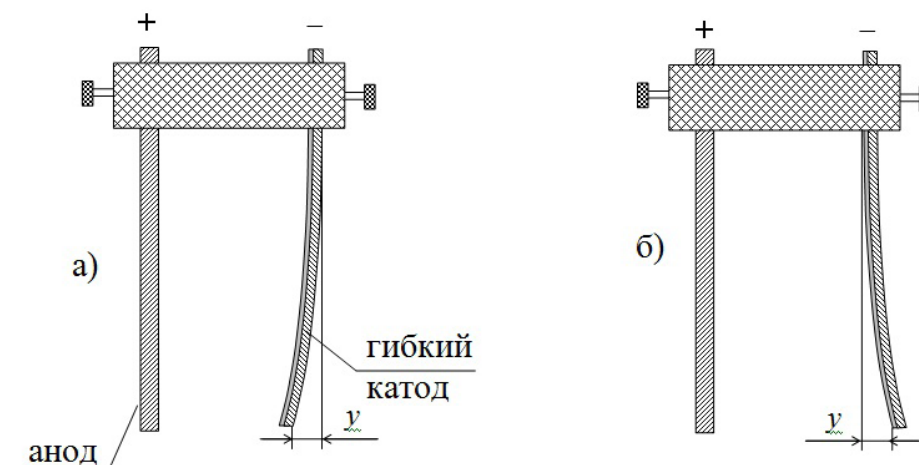
Различного рода потемнения пригары и шелушения на поверхности никелированных деталей, как правило, связаны с загрязнением электролита теми или иными примесями (см. раздел 4.1.4.6).

### **12.7. Измерение внутренних напряжений**

Измерение внутренних напряжений проводится как для контроля напряжённости никелевых осадков, так и с целью корректировки электролита по добавкам, снижающим внутренние напряжения (сахарин, хлорамин Б и другие). Наиболее простым и удобным способом измерения внутренних напряжений является метод деформации гибкого катода. Метод основан на измерении деформации образца в

результате сжатия или растяжения металла при электроосаждении.

В качестве катода берётся тонкая металлическая пластинка длиной в несколько сантиметров, которая неподвижно закрепляется в верхней части, как это показано на рисунке 12.9., в то время как нижний конец пластинки может свободно перемещаться.



**Рис. 12.9.** Схема изгиба катода в зависимости от вида внутренних напряжений:  
а) – напряжение растяжения, б) – напряжения сжатия

В качестве анода применяется никелевая пластинка такого же размера, которая закрепляется параллельно катоду. Для того чтобы никель осаждался на гибком катоде только с одной стороны, тыльная сторона катода покрывается тонким слоем изолирующего материала (например, лака).

По мере осаждения металла под действием возникающих в осадке внутренних напряжений происходит изгиб катодной пластинки. При наличии напряжений растяжения катодная пластинка становится вогнутой со стороны анода (рис. 12.9. а), а при напряжениях сжатия - становится выпуклой (рис. 12.9. б).

Для того чтобы определить величину изгиба, обычно отсчёт проводится при помощи горизонтального микроскопа с микрометрической шкалой. Для отсчёта нуля шкалы устанавливают на нижний конец катода. Наблюдение за прогибом катода производится в течение всего процесса электролиза.

Исходя из величины смещения конца катода, можно рассчитать значение внутреннего напряжения в осадке по формуле

$$\sigma = \frac{1}{3} \cdot \frac{E \cdot h_{\text{к}}^2 \cdot y}{h_{\text{ос}} \cdot l^2}, \quad (12.6)$$

где  $\sigma$  - внутренние напряжения в осадке, Па;

$E$  - модуль упругости материала катодной пластинки (для меди

$E = 1,22 \cdot 10^{11}$ , Па);

$h_k$  - толщина катодной пластинки, мм;

$y$  - отклонение конца катода, мм;

$h_{oc}$  - толщина осадка, мм;

$l$  - длина участка катода с покрытием, мм.

Приведённая выше формула справедлива в случае прямой пропорциональности зависимости отклонения катода от времени электролиза.

Значения внутренних напряжений, рассчитанные по данному уравнению, есть величины интегральные, т.е. они являются суммой внутренних напряжений в каждом, последовательно наращиваемом слое осадка. Для выявления факта изменения внутренних напряжений по мере роста осадка необходимо фиксировать отклонение конца катода через малые промежутки времени (1-2 мин) и проводить расчёт для различных толщин осадка.

### 12.8. Контроль пористости никелевых покрытий

Наиболее простыми и распространёнными методами контроля пористости никелевых покрытий являются методы, основанные на взаимодействии основного металла или металла подслоя с реагентом в местах пор с образованием окрашенных соединений. Методы заключаются в том, что для выявления пор испытуемый образец обрабатывают специальным индикаторным раствором, который, не действуя на металл покрытия, реагирует через поры с металлом основы и образует цветные хорошо видимые продукты реакции. Универсальным индикаторным раствором, применяемым для этой цели, является раствор на основе красной кровяной соли:

Феррицианид калия  $K_3Fe(CN)_6$  ..... 3 г/дм<sup>3</sup>;

Натрия хлорид NaCl ..... 10 г/дм<sup>3</sup>

Феррицианид калия (железосинеродистый калий)  $K_3Fe(CN)_6$ , реагируя с ионами железа, образует турнбулеву синь, с ионами меди – железосинеродистую медь (красно-бурый цвет), с ионами никеля – железосинеродистый никель (жёлтый цвет).

Перед проведением контроля пористости никелевых покрытий детали с покрытиями выдерживают до температуры помещения, в котором проводят контроль, и обезжиривают этиловым спиртом или пастой из оксида магния (венской известью). После обезжиривания пастой детали промывают дистиллированной водой и высушивают фильтровальной бумагой или на воздухе.

Пористость определяют методом погружения, методом наложе-

ния фильтровальной бумаги или методом паст и вычисляют по формуле:

$$N_{cp} = \frac{N_{общ}}{S}, \quad (12.7)$$

где  $N_{cp}$  – среднее число пор на одном квадратном сантиметре;  
 $N_{общ}$  – общее число пор на контролируемой поверхности;  
 $S$  – площадь контролируемой поверхности, см<sup>2</sup>.

#### Метод погружения.

При проведении контроля никелированную стальную деталь погружают в индикаторный раствор и выдерживают в течение 5 мин при температуре 18-30 °С. На контролируемой поверхности подсчитывают количество синих точек, соответствующее числу пор.

#### Метод наложения фильтровальной бумаги.

При проведении контроля пористости никелевых покрытий на подготовленную никелированную стальную деталь накладывают фильтровальную бумагу, смоченную индикаторным раствором, таким образом, чтобы между поверхностью детали и бумагой не было пузырьков воздуха. После выдержки в течение 5 мин бумагу с отпечатками пор в виде точек или пятен снимают, промывают струей дистиллированной воды и высушивают на чистом стекле.

При проведении контроля многослойных покрытий (медь-никель-хром) для выявления пор, доходящих до меди и до стали, фильтровальную бумагу с отпечатками пор после промывки накладывают на чистое стекло и наносят на нее раствор железистосинеродистого калия  $K_4Fe(CN)_6$  (40 г/дм<sup>3</sup>). При этой обработке желтые точки (следы никеля) исчезают, затем бумагу промывают струей воды и высушивают на чистом стекле. Оставшиеся на бумаге красно-бурые и синие пятна – следы пор, доходящих до меди и стали, подсчитывают.

Для выявления пор, доходящих до никеля, фильтровальную бумагу с отпечатками пор накладывают на чистое стекло и на нее наносят аммиачный раствор диметилглиоксима (диметилглиоксим – 2 г/дм<sup>3</sup> аммиак 25 %-ный – 500 см<sup>3</sup>/дм<sup>3</sup>). После образования в местах пор точек или пятен ярко-розового цвета, характерного для никеля, фильтровальную бумагу промывают струей воды и высушивают на стекле. При этой обработке следы пор, доходящих до меди и стали, бледнеют и не мешают подсчету пор, доходящих до никеля.

Определение пористости покрытий с верхним слоем хрома проводят не ранее чем через 30 мин после окончания процесса хромирования.

Для подсчета пор на фильтровальную бумагу с отпечатками пор накладывают стекло, разделенное на квадратные сантиметры. Число

пор подсчитывают на каждом квадрате отдельно. Измеряют площадь бумаги, соприкасающейся с деталью, и вычисляют среднее число пор по формуле (12.7).

#### Метод паст.

При проведении контроля на поверхность покрытия наносят пасту, приготовленную добавлением к индикаторному раствору каолина до консистенции кашицы. Пасту наносят равномерным слоем волосяной кистью, погружением или другими способами из расчета  $0,5 \div 1,0$  г/дм<sup>2</sup> выдерживают в течение 5 мин и подсчитывают поры (синие точки). После проведения контроля пасту удаляют промывкой деталей проточной дистиллированной водой, деталь сушат и производят повторное определение на том же участке поверхности.

Применение этого метода наиболее целесообразно для сложнопрофилированных деталей. Для мелких профилированных деталей при определении пор, доходящих до стали, рекомендуют применять метод заливки раствором. Метод заключается в том, что испытываемую деталь заливают раствором, в состав которого кроме железосинеродистого калия (10 г/л) и хлористого натрия (15 г/л) входит желатин (20 г/л).

Раствор готовят следующим образом: 20 г желатина заливают дистиллированной водой до набухания, после чего нагревают в водяной бане до образования коллоидного раствора. Затем к раствору желатина прибавляют раствор из 10 г железосинеродистого калия и 15 г хлористого натрия. Ёмкость с раствором хранят в тёмном месте. Раствором можно пользоваться до тех пор, пока он не начнёт темнеть, что является признаком его разложения и необходимости замены.

Деталь перед испытанием тщательно обезжиривают. После заливки деталь должна находиться в покое 5 минут, после чего её поверхность осматривают и подсчитывают на ней точки.

### **12.9. Контроль защитных свойств никелевых покрытий**

Коррозионные испытания защитных свойств покрытий считаются обязательными при освоении нового производства, внедрении новых процессов и технологий никелирования, сертификационных испытаниях продукции, а также для периодического контроля и подтверждения качества продукции в действующем производстве.

Коррозионно-защитные свойства покрытий определяют как в естественных условиях (натурные испытания), так и в лабораторных (ускоренные испытания). Натурные испытания проводятся в течение очень длительного времени (несколько лет), поэтому их проводят только для фундаментальных исследований.

Для ускорения процесса коррозионных испытаний коррозион-

ную стойкость и защитную способность никелевых покрытий проводят ускоренными методами в искусственных стандартизованных средах с повышенной коррозионной агрессивностью. В международной практике испытания покрытий в атмосфере солевого тумана регламентируются национальными стандартами:

РФ - ГОСТ 9.308.

США - ASTM B-117 (American Society for Testing of Materials),  
ISO (International Organization for Standardization),  
ISO 9227 (Corrosion test in artificial atmospheres).

Германии - DIN 50021 (Deutsches Institut für Normung).

Сущность коррозионных испытаний в камерах солевого тумана заключается в следующем. Испытуемые образцы помещают в стандартизованную атмосферу с солевым туманом и выдерживают в ней до появления продуктов коррозии. Продолжительность теста зависит от коррозионной стойкости покрытия и регламентируется отраслевыми стандартами. Появление на поверхности испытуемых образцов продуктов коррозии служит критерием окончания процесса тестирования.

Тестирование солевым туманом стандартизовано показывает достаточно воспроизводимые результаты и широко применяется в промышленности для оценки коррозионной стойкости поверхностей и изделий с покрытиями.

*Испытания при воздействии нейтрального солевого тумана.* Согласно вышеперечисленным стандартам солевой туман образуется непрерывным распылением 5 % раствора NaCl (рН 6,5÷7,2) при температуре  $35 \pm 2^\circ\text{C}$ . Международное название данной коррозионной среды - NSS (neutral salt spray - нейтральный солевой туман). Результаты тестирования выражают обычно в часах, проведенных в NSS без появления продуктов коррозии (например, 720 час в NSS по ISO 9227).

Вследствие относительно низкой коррозионной агрессивности нейтрального раствора данный метод преимущественно применим для однослойных никелевых покрытий по стали.

*Испытания при воздействии кислого солевого тумана.* Метод применяется для тестирования никелевых, никель-хромовых и медь-никель-хромовых покрытий. Распыляемым раствором является 5% раствор хлорида натрия с добавлением ледяной уксусной кислоты до рН раствора 3,0-3,1. Международное название данной коррозионной среды - ASS (acetic salt spray - уксуснокислый солевой туман).

*Испытания при воздействии кислого солевого тумана с хлоридом меди.* Метод преимущественно применяется для оценки защитного действия декоративных покрытий, например, гальванические

медь-никель-хромовые, медь-никелевые покрытия. Сущность метода заключается в ускорении коррозионного процесса повышением температуры и введением в атмосферу кислого раствора хлористого натрия и двухлористой меди. Распыляемым раствором является 5% раствор хлорида натрия с добавлением ледяной уксусной кислоты до pH раствора 3,1÷3,3 и двухлористой меди до концентрации 0,26±0,2 г/л. Международное название данной коррозионной среды - CASS (copper acetic salt spray - медно-уксуснокислый солевой туман).

Стандарт ISO 9227 не рекомендует проводить в одной и той же камере испытания в разных атмосферах (NSS и ASS или CASS), поскольку полностью очистить камеру при смене типа атмосферы проблематично.

Устройство для тестирования (камера солевого тумана) состоит из герметично закрытой камеры, в которую через сопло распыляют соответствующий раствор соли. Распыление раствора проводится с помощью ультразвуковых или центробежных аэрозольных аппаратов. Поскольку в объеме менее 400 литров равномерную коррозионную атмосферу поддерживать довольно трудно, действующими стандартами ASTM-B-117 и ISO 9227 и отмененным стандартом DIN 50021 в качестве минимально допустимого объема принят именно этот объем, хотя известны камеры размером от 260 до 60000 литров. Большинство коммерчески доступных установок изготавливают размером от 420 до 4500 литров.

Конструкция камеры, процедура и основные параметры тестирования (температура, давление, концентрация раствора, pH) описаны в стандартах ГОСТ 9.308, ASTM B 117 и ISO 9227. Режимы и параметры атмосферы солевого тумана поддерживаются автоматически. Для подтверждения соответствия процедуры тестирования стандарту необходимо ежедневно проверять и фиксировать эти параметры. Ни один из стандартов не указывает требуемой продолжительности тестирования, и не описывает, какие проявления коррозии следует считать допустимыми. Эти требования согласуются между производителем и потребителем. Например, в автомобильной промышленности такие требования указываются в спецификациях. Реальное время тестирования различается для разных видов покрытий. Например, оцинкованная и пассивированная сталь до появления продуктов «белой коррозии» может выдержать 100÷120 часов теста NSS. Изделия с гальваническим цинк-никелевым покрытием выдерживают более 720 часов теста NSS (или 48 часов теста CASS) до появления красной ржавчины. Требования заказчика устанавливают минимальное время пребывания образца в солевом тумане без появления ржавчины.

Оценку коррозионных поражений следует проводить один раз в сутки в одно и то же время визуальным осмотром. Критерием оценки является время до появления продуктов коррозии основы или соответствующего подслоя в случае многослойных покрытий.

### 12.10. Снятие никелевых покрытий

Для того чтобы при снятии никелевых покрытий не повредить основной металл, процесс должен проводиться при таких условиях, когда никель находится в активном состоянии, а материал детали находится в состоянии глубокой пассивации.

Большинство способов снятия никелевых покрытий основано на электрохимическом методе. Электрохимические методы более легко управляемы, так как в меньшей степени зависят от состава электролита и степени его выработки. Кроме того, скорость снятия электрохимическим методом значительно выше, чем химическим способом. При электрохимическом способе легче контролировать окончание процесса (по началу интенсивного выделения кислорода со всей поверхности детали).

Принцип снятия никелевого покрытия заключается в том, что для анодной обработки выбирается такая концентрация электролита (серной кислоты) и такой режим (температура и анодная плотность тока), при которых сталь легко и быстро пассивируется, а никель не пассивируется ни при каких режимах, которые могли быть случайно созданы при снятии никелевого покрытия.

Для снятия никелевого покрытия со стали и меди довольно широкое распространение нашёл способ анодной обработки в растворах серной кислоты.

Кислота серная $H_2SO_4$ ( $\rho = 1,84$ ), г/л ...	720 ( $\rho = 1,63$ )
Глицерин, г/л .....	30÷50
Анодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup> .....	5÷10
Температура, °С.....	15÷25
Напряжение, В .....	≈ 6
Скорость растворения, мкм/ч .....	120
Материал катода .....	Свинец

Электролитом служит серная кислота марки «химически чистая» или «аккумуляторная». Очень важно отсутствие в электролите ионов хлора, так как они способны активировать основу. По этой причине техническая серная кислота для приготовления электролита для снятия никелевых покрытий непригодна.

С целью снижения вероятности растравливания металла осно-

вы в серную кислоту вводят глицерин или этиленгликоль, повышающие вязкость раствора, и ингибиторы (триэтиламин, трибутиламин). Вязкость раствора может снижаться из-за разбавления водой, находящейся на поверхности влажных деталей, поэтому для предотвращения разбавления электролита рекомендуется детали загружать в ванну снятия никеля сухими.

Температура раствора должна быть комнатной ( $18 \div 20$  °С), допустимо превышение до 30 °С. При более высоких температурах железо не пассивируется, что приводит к растравливанию основы.

В химически чистой кислоте плотность тока должна быть не ниже  $5 \div 7$  А/дм<sup>2</sup>, а в аккумуляторной кислоте - не ниже  $10 \div 15$  А/дм<sup>2</sup>. Верхний предел плотности тока ограничен опасностью разогрева электролита за счёт выделения джоулева тепла (объемная плотность тока не должна превышать  $0,5 \div 0,75$  А/л).

По мере того как никелевое покрытие снимается и обнажается железо, оголенные стальные участки пассивируются и на них начинается выделение кислорода, поэтому перетравливания детали, как правило, не происходит. Определить полноту снятия никеля по интенсивности газовыделения затруднительно, по этой причине приходится периодически вынимать детали для осмотра, что, как правило, никаких существенных нарушений процесса не вызывает. Оголенные участки стальной основы и оставшееся на поверхности детали никелевое покрытие имеют различные оттенки (поверхность запасированной стали обычно более темная).

Иногда процесс снятия никеля ведут не при постоянной плотности тока, а при постоянном напряжении. В этом случае окончание процесса снятия определяют не по началу выделения кислорода, а по снижению величины тока.

Подвешивать детали можно на железной или медной подвеске, удобнее каждое изделие завешивать отдельно. Дело в том, что при пользовании подвесочными приспособлениями, вмещающими несколько деталей, нет возможности извлекать отдельные детали по мере их готовности. Опыт показывает, что даже значительные передержки готовых деталей под током (несколько минут) вполне допустимы.

С меди и медного подслоя никель снимается тем же способом, который описан для его снятия со стали. Необходимо иметь в виду, что медь на аноде в серной кислоте пассивируется при значительно более высокой плотности тока. При работе в аккумуляторной серной кислоте плотность тока должна быть не меньше  $30 \div 35$  А/дм<sup>2</sup>.

В настоящее время для анодного снятия никелевых покрытий промышленностью выпускаются готовые слабокислые композиции в

виде концентратов на основе азотнокислого аммония.

Промышленностью также выпускаются составы для снятия никеля химическим способом. Такие растворы, как правило, имеют щелочную реакцию и содержат комплексообразователь. Растворение никеля происходит за счёт образования растворимых никелевых комплексов.

### 12.11. Способы регенерации и утилизации никеля из ванн улавливания, промывки и с подвесных приспособлений

При никелировании деталей на подвесных приспособлениях потери никеля в промывные воды составляют от 12 до 15 г/м<sup>2</sup> покрываемой поверхности. При покрытии мелких деталей в барабанах потери никеля могут быть более высокими и достигать 20 г/м<sup>2</sup> покрываемой поверхности.

На современном рынке химикатов цены на никелевые аноды и никель сернокислый семиводный ориентировочно составляют 1000 руб/кг и 250 руб/кг, соответственно. Несложные расчёты показывают, что даже при не очень высокой производственной программе (20.000 м<sup>2</sup>/год) ежедневные потери в денежном выражении составят более 1100 рублей (0,3 млн. рублей в год). Помимо прямых потерь существуют и косвенные потери, связанные с затратами на нейтрализацию никельсодержащих сточных вод на очистных сооружениях. Таким образом, экономическая целесообразность извлечения никеля из промывных вод вполне оправдана.

В промышленности применяются различные методы снижения потерь никеля, связанные с уносом электролита в промывные воды. Самый простой и широко применяемый способ возврата никелевых солей в ванну никелирования заключается в применении ванны улавливания. Схема возврата электролита с помощью ванны улавливания представлена на рисунке 12.10.

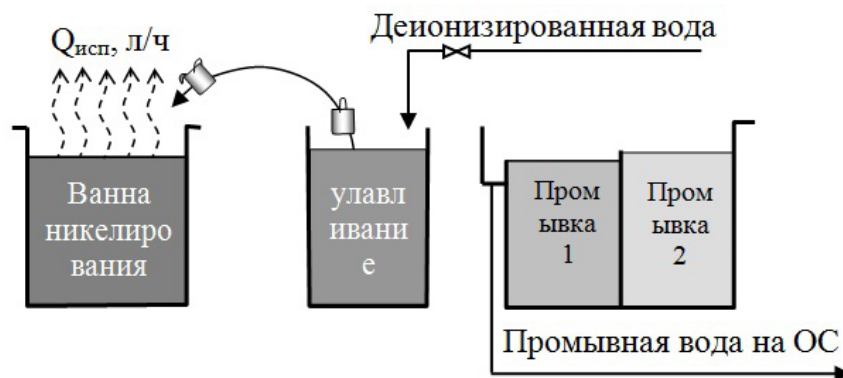


Рис. 12.10. Схема возврата электролита никелирования с помощью ванны улавливания

Уловленный электролит частично используется для пополнения ванн никелирования в счёт компенсации убыли электролита вследствие его испарения. Перенос электролита из ванны улавливания производится периодически 1-2 раза в смену по мере понижения уровня в ванне никелирования. Перенос электролита осуществляется либо с помощью насоса, либо вручную, как показано на рисунке.

Количество солей, возвращаемых в ванну никелирования, зависит от концентрации электролита в ванне улавливания и от количества испаряющейся воды, которое, в свою очередь, зависит от количества ванн никелирования в гальванической линии.

Коэффициент использования уловленного электролита при применении такого способа довольно низкий и, как правило, не превышает 50%. Низкий коэффициент использования обусловлен тем, что количество улавливаемого электролита существенно превышает количество испаряющейся воды в ваннах никелирования. Таким образом, значительная часть уловленного электролита остаётся неиспользованной. Кроме того, если в ваннах никелирования отсутствует постоянная, непрерывная очистка электролита, перенос большого количества электролита из ванны улавливания в ванну никелирования может сопровождаться снижением качества никелевых покрытий, что, по-видимому, связано с несколькими причинами:

- совместно с никелевыми солями в ванну никелирования возвращаются все нежелательные примеси;
- смываемый с поверхности деталей электролит может иметь состав, отличный от состава в объёме раствора, так как приэлектродный слой может содержать повышенное количество продуктов восстановления блескообразующих добавок;
- снижение температуры и увеличение рН электролита в ванне никелирования в результате введения порции холодного нейтрального раствора из ванны улавливания.

Достоинства способа с использованием ванны улавливания:

- простота способа;
- малая трудоёмкость;
- в ванну никелирования возвращается не только никель, но и все другие компоненты электролита никелирования.

Недостатки способа с использованием ванны улавливания:

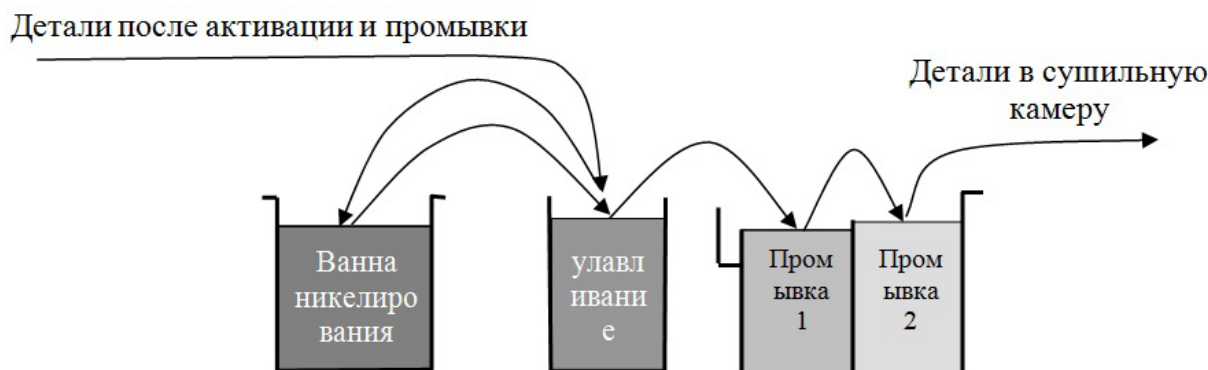
- относительно низкий коэффициент возврата никеля в технологический процесс;
- внесение большого количества электролита в ванну никелирования, уловленного в ванне улавливания, может приводить к снижению качества никелевых покрытий.

Более перспективно использовать ванну улавливания по схеме с петлевой циклограммой. Сущность такой схемы заключается в двукратном окунании деталей в ванну улавливания – перед никелированием и после никелирования. Электролит переносится из ванны улавливания в ванну никелирования и обратно поверхностью обрабатываемых деталей.

При длительной работе по схеме с петлевой циклограммой в ванне улавливания концентрация электролита стабилизируется на уровне 50% от концентрации электролита в ванне никелирования. Коэффициент возврата электролита, соответственно, также составляет 50%. Схема эксплуатации ванны улавливания с петлевой циклограммой представлена на рисунке 12.11.

Достоинством такой схемы является автоматический постепенный перенос электролита из ванны улавливания в ванну никелирования.

Недостатком является необходимость перестройки циклограммы работы автооператора.

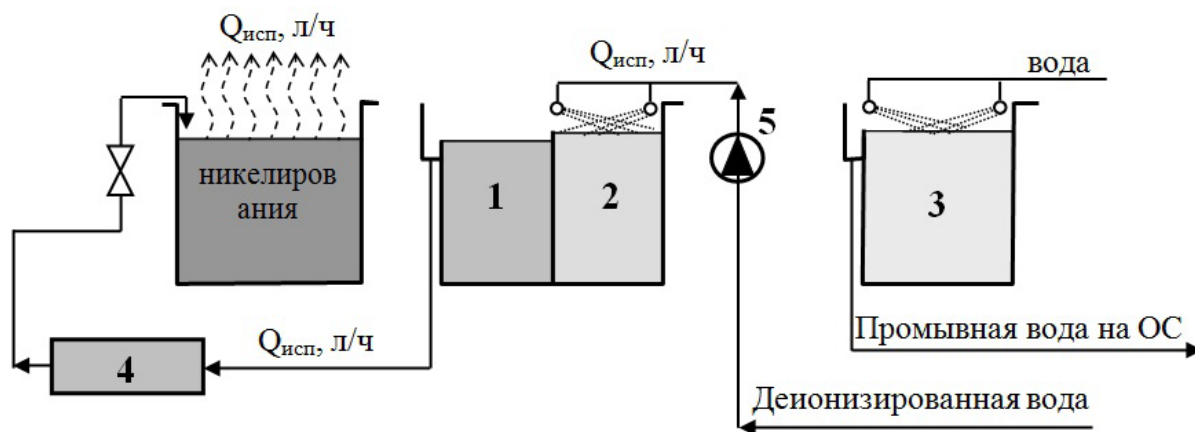


**Рис. 12.11.** Схема работы автооператора с петлевой циклограммой

Для повышения эффективности работы ванн улавливания необходимо получать более концентрированные промывные воды меньшего объёма с последующей фильтрацией и очисткой<sup>51</sup>.

Более совершенная схема улавливания электролита, уносимого с деталями, представлена на рисунке 12.12. С целью повышения эффективности ванны улавливания, последняя выполнена в виде двухступенчатого каскада с подачей промывной воды через форсунки.

<sup>51</sup> На многих предприятиях нашей страны ванны улавливания не используются по своему прямому назначению, а выполняют функцию обычной непоточной промывки, что делает ванну улавливания практически бесполезной за исключением незначительного снижения расхода промывной воды.



**Рис. 12.12.** Схема промывки с рекуперацией электролита, уносимого с деталями в промывные воды:

1. – первая ступень проточной каскадной ванны улавливания; 2. – вторая ступень проточной каскадной ванны улавливания; 3. – Ванна промывки до ТДК 0,01 г/л; 4. – узел очистки уловленного раствора; 5. – насос дозатор;  $Q_{исп}, л/ч$  – объём испаряющейся воды в ванне никелирования; ОС – очистные сооружения

Количество воды, подаваемой во вторую ступень каскадной ванны улавливания (2), соответствует количеству испаряющейся воды ( $Q_{исп}, л/ч$ ) во всех ваннах никелирования гальванической линии. Дозировка воды во вторую ступень ванны улавливания (2) и в ванну финишной промывки (3) производится автоматически струйным методом в момент подъёма подвесного приспособления.

Струйная промывка деталей чистой водой в ванне улавливания (2) способствует не только снижению объёмов промывной воды, но и увеличению концентрации солей на выходе из ванны улавливания.

Таким образом, благодаря дополнительной струйной промывке эффективность двухступенчатой ванны улавливания приближается к эффективности трёхступенчатой промывки, а эффективность одноступенчатой финишной промывки (3) – к двухступенчатой промывке.

Насос-дозатор подаёт расчётное количество воды через форсунки в виде плоской струи только в тот момент, когда подвеска выходит из второй ступени каскадной ванны улавливания (2). Подача воды включается одновременно с включением автооператора на подъём подвески. Время подачи воды определяется временем прохода деталей между форсунками.

С целью очистки уловленного электролита предусмотрен узел очистки (4), включающий в себя очистку активированным углем и очистку (проработку) на гофрированных катодах.

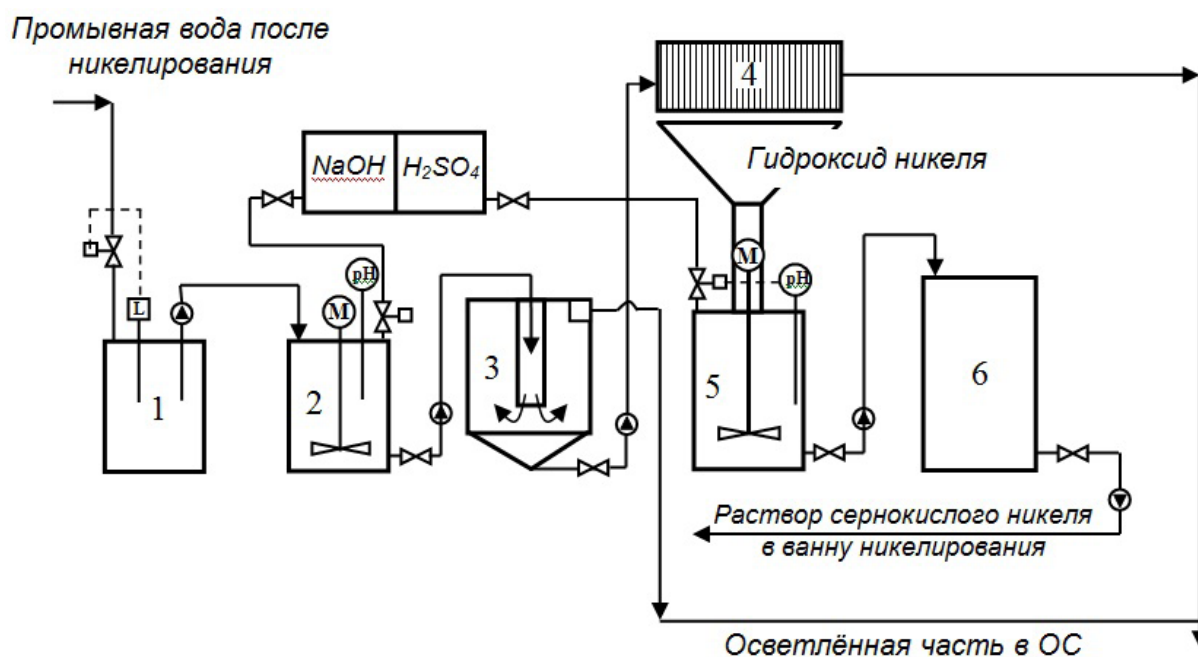
Эффективность улавливания никеля из промывных вод повышается с увеличением количества ступеней каскада в ваннах улавливания.

Примерная доля химикатов, возвращаемых из промывных вод в ванну никелирования при единичной загрузке  $1\text{ м}^2$  и толщине наносимого слоя никеля 15–18 мкм, приведена в таблице 12.2.

**Таблица 12.2**

Количество ступеней каскада в ванне улавливания	Доля химикатов, возвращаемых из промывных вод в ванну никелирования, %	
	Подвесочная линия	Барабанная линия
1	90	80
2	98	95
3	99,5	98

В крупносерийном гальваническом производстве экономически целесообразно применять технологию регенерации и повторного использования никелевых солей из ванн улавливания (рисунок 12.13).



**Рис. 12.13.** Схема регенерации никеля из промывной воды:

1. - приёмный резервуар, 2. - реактор для осаждения гидроксида никеля,
3. - отстойник, 4. - фильтр-пресс, 5. - реактор для растворения гидроксида никеля,
6. - сборник регенерированного раствора сульфата никеля

Регенерация никелевых солей заключается в осаждении гидроксида никеля щёлочью (рН 8,5–9,5), фильтрации его на фильтр-прессе с последующим растворением в реакторе раствором серной кислоты. Установка регенерации никеля работает следующим образом.

Промывная никельсодержащая вода из ванны улавливания поступает в приёмный резервуар (1), откуда периодически подаётся в

реактор (2). Сюда же подаётся 30%-ный раствор едкого натра. Подача щёлочи и поддержание рН (8,5-9,5) производится автоматически. Образовавшаяся суспензия гидроксида никеля перекачивается в отстойник (3) и затем насосом подаётся на фильтр-пресс (4), который снабжён устройством для промывки осадка водой и продувки воздухом. Получаемая масса с влажностью 80% сбрасывается в реактор (5), где растворяется в 30%-ной серной кислоте. Полное растворение достигается при рН 1,5-2,0.

Образующийся раствор возвращают в ванну никелирования. Он имеет следующий состав (г/л): сульфат никеля 160-200; борная кислота 5-20; сахарин 0,1-0,2; железо 0,02-0,03; медь  $\approx$  0,02.

Осветленная часть стоков направляется на заводские очистные сооружения ОС.

Применение каскадной промывки в сочетании с установкой регенерации никеля в гальваническом цехе Волжского автомобильного завода позволяло возвращать в ванны никелирования не менее 97% никелевых солей и снижать потребление сульфата никеля на 40 т/год.

Достоинства способа регенерации никеля:

- возврат в ванны никелирования до 97% никеля, уносимого с деталями в промывные воды;
- не требуется предварительного концентрирования промывных никельсодержащих вод.

Недостатки способа регенерации никеля:

- большое количество технологических операций (сбор промывной воды, автоматическая дозировка щелочных агентов, выдержка для созревания осадка гидроксида никеля, фильтрация, разборка фильтр-пресса, снятие осадка, сборка фильтра, растворение гидроксида никеля в реакторе путём подкисления серной кислотой, фильтрация раствора и дозировка в ванну никелирования);
- необходимость приобретения, установки и обслуживания оборудования (сборник промывной воды, реакторы для гидролиза никеля и растворения гидроксида никеля, фильтр-пресс);
- дополнительные трудозатраты на процесс регенерации, сложность автоматизации.
- регенерируется только никель, все остальные компоненты электролита никелирования теряются.

Описанная технология успешно применялась на Волжском автомобильном заводе.

Наряду с вышеизложенными технологиями регенерации и рекупации никеля из сточных вод в настоящее время разработаны и другие технологии концентрирования промывных вод, но пока ещё

не нашедшие такого же широкого применения. К таким технологиям следует отнести ионообменный и мембранный электродиализный способы, а также погружные электрохимические модули (ПЭМ).

В настоящее время некоторые фирмы, специализирующиеся на производстве гальванического оборудования и очистных сооружений, для концентрирования промывных вод применяют метод вакуумного упаривания. Метод вакуумного упаривания эффективен при наличии многоступенчатых промывок, обеспечивающих малые объёмы и высокую концентрацию промывных вод.

С экологической и экономической точки зрения процесс никелирования осложнен ещё проблемой снятия наростов никеля с контактных крючков подвесных приспособлений. Среднестатистическая поверхность незащищённой части крючков составляет 5% от поверхности покрываемых деталей<sup>52</sup>. Осадки никеля на крючках подвесных приспособлений практически не растворяются в растворах травления. По этой причине при многократном использовании подвесок осадки никеля достигают значительных толщин. Кроме того, никель на контактных крючках, как правило, осаждается в виде наростов и дендритов с очень развитой поверхностью, в результате чего незащищённая поверхность подвесок может увеличиться многократно, что приводит к очень большому перерасходу никеля. Наросты образуются не только на крючках, но и на местах пробоев изоляции подвесок. При несвоевременном удалении наростов потери никеля на крючках могут достигать более 10 процентов от общего количества израсходованного никеля.

На предприятиях никелевые наросты снимают либо путём растворения в специальных ваннах, аналогичных ваннам для снятия бракованных покрытий, либо механически. Существует довольно эффективный метод снятия наростов с подвесных приспособлений путём резкого нагрева наростов газовой горелкой. Резкий нагрев вызывает растрескивание толстых наростов никеля благодаря очень высоким внутренним напряжениям. Использование термического способа технически и экономически более эффективно, но требует повторной изоляции подвесных приспособлений, что при отсутствии на предприятии собственного участка изоляции подвесок вызывает определённые трудности.

Использование для изоляции подвесок специальных лент позволяет в некоторой мере решить проблему. Недостаток изоляции

---

<sup>52</sup> На многих заводах вследствие некачественной изоляции подвесных приспособлений эта величина значительно выше.

подвесок изоляционными лентами заключается в их недостаточной прочности. При неаккуратной работе с подвесками ленточная изоляция часто нарушается, что способствует увеличению уноса электролита с подвеской за счет его подтекания под изоляцию.

Принимая решение о выборе способа снятия никелевых наростов с контактных крючков подвесных приспособлений необходимо учитывать, что в случае использования механических и термических методов никель с подвесных приспособлений попадает в металлолом, а в случае химического растворения - на очистные сооружения, что вызывает дополнительные проблемы при очистке сточных вод.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кудрявцев Н. Т. Электролитические покрытия металлами [Текст]. - М. : Химия, 1979. - 352 с.
2. Кайдриков Р. А., Виноградов С. С., Журавлёв Б. Л. Электрохимические методы оценки коррозионной стойкости многослойных гальванических покрытий. монография. Казань. КГТУ 2010. - 140 с.
3. Окулов В. В. Цинкование. Техника и технология/Под ред. В. Н. Кудрявцева.- М. : Глобус, 2008. - 252 с.
4. Солодкова Л. Н., Кудрявцев В. Н. Электролитическое хромирование. - М. : Глобус, 2007. - 191 с.
5. Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство. - М.: Глобус, 2002. -352 с.
6. Цупак Т. Е. Дис.... д-ра техн. наук. Высокопроизводительные процессы электроосаждения никеля и сплава никель-фосфор из электролитов, содержащих карбоновые кислоты. - М. :РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2008. - 313 с.
7. Кудрявцев Н.Т. Электролитическое осаждение сплавов. -М.: Машгиз. 1961. -110 с.
8. Грилихес С. Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов. Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». Вып. 1. М. : 1994 г. -191 с.
9. Макарова, Н. А, Лебедева М. А., Набокова В. Н. Металлопокрытия в автомобилестроении : справ. пособие. - М. : Машиностроение, 1977. - 293 с.
10. Инженерная гальванотехника в приборостроении [Текст] / под ред. А. М. Гинберга. - М. : Машиностроение, 1977. - 512 с.
11. Матулис Ю. Ю., Реклите В. В. Влияние некоторых органических добавок на наводороживание никелевых осадков// Труды АН Лит. ССР, 1969, серия Б, № 2 (53). С. 11-19.
12. Садаков Г. А. Гальванопластика. - М. : Машиностроение, 1987. - 288 с.
13. Лукомский Ю. Я., Прияткин Р.М. Электролитическое осаждение металлов на алюминий и его сплавы. // Успехи химии. - 1991. Т. 60. Вып. 5. - С. 853-879.
14. Полукаров Ю. М., Семёнова З. В., Макеев В. П. О влиянии серы в осадках никеля, полученных в присутствии серосодержащих добавок/ //Электрохимия. -1976. Т.12, 7.-С. 1157-1161.
15. Сутягина А. А., Горбунова К. М. Исследование процесса элек-

трокристаллизации некоторых металлов в присутствии поверхностно активных добавок, содержащих серу. Ч. II. Влияние условий электролиза на количество примесей в осадках никеля и определяемые ими свойства // ЖФХ, 1961. Т. 35, № 11. С. 2514-2523.

16. Сутягина А. А. К вопросу о механизме включения серы в гальванические осадки // ДАН СССР, Т. 131, № 1. - С. 133-136.

17. Виноградов, С. С. Промывные операции в гальваническом производстве./под ред. В. Н. Кудрявцева. – М. : Глобус, 2007. – 157 с.

18. Гальванические покрытия в машиностроении [Текст] : справочник: в 2 т. / под ред. М. А. Шлугера. - М. : Машиностроение, 1985. Т.2 – 248 с. .

19. Левинзон А. М. Электролитическое осаждение металлов подгруппы железа. - Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-е, 1983.- 96 с., (Библиотечка гальванотехника / под ред. П. М. Вячеславова; вып.3).

20. Вирбилис С. Гальванотехника для мастеров: справ. изд. / под ред. А. Ф. Иванова М.: Металлургия, 1990. - 208 с.

21. Сайфуллин Р. С. Комбинированные электрохимические покрытия и материалы. - М. : Химия, 1972. – 168 с.

22. Дегтерёв Г. П. Применение моющих средств. - М.: Колосс, 1981. - 239 с.

23. Лобанов С. А. Практические советы гальванику. Л. : Машиностроение, Ленингр. отд-е. 1983. - 248 с.

24. Любимов Б. В. Специальные защитные покрытия в машиностроении [Текст] /- 2-е изд., доп. и перераб. - М; - Л.: Машиностроение, 1965. - 327 с.

25. Лайнер В. И. Защитные покрытия металлов : учеб. пособие. - М.: Металлургия, 1974. - 559 с.

26. Лайнер В. И. Современная гальванотехника - М. : Металлургия, 1967. - 384 с.

27. Лайнер В. И., Кудрявцев Н. Т. Основы гальваностегии. Ч. 1. 3-е изд., перераб. и доп. - М. : Металлургиздат, 1953. - 624 с.

28. Лайнер В. И., Кудрявцев Н. Т. Основы гальваностегии. Ч. 2. - М. : Металлургиздат, 1957.- 647 с.

29. Дасоян М. А., Пальмская И. Я., Сазарова Е. В. Технология электрохимических покрытий: учебник для средних специальных учебных заведений. -Л. : Машиностроение, Ленингр. отд-е, 1989. - 391 с.

30. Сб. статей «Электрохимическое осаждение сплавов». М. : Машгиз, 1961.

31. Вансовская К. М. Металлические покрытия, нанесённые химическим способом /под ред. П. М. Вячеславова. - Л. : Машиностроение, Ленингр. отд-е, 1985.- 103 с. (Библиотечка гальванотехника;

вып. 7).

32. Мельников П. С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. 2-е изд., перераб. и доп. - М. : Машиностроение, 1991. - 384 с.

33. Ямпольский А. М., Ильин В. А. Краткий справочник гальванотехника. 3-е изд., перераб. и доп. - Л. : Машиностроение, 1981. - 270 с.

34. Вячеславов П. М., Шмелёва Н. М. Контроль электролитов и покрытий. - Л. : Машиностроение, 1985. - 96 с. (Библиотечка гальванотехника ; вып. 11).

35. Вячеславов П. М. Новые электрохимические покрытия. - Л.: Лениздат, 1972. - 264 с.

36. Котик Ф. И. Ускоренный контроль электролитов, растворов и расплавов: справочник. - М. : Машиностроение, 1978. - 191 с.

37. Валитов А. М.-З., Шилов Г. И. Приборы и методы контроля толщины покрытий: справ. пособие. - Л. : Машиностроение, 1970. - 120 с.

38. Жендарёва О. Г., Мухина З. С. Анализ гальванических ванн. 2-е изд. . перераб. и доп. - М. : Химия, 1970. - 280 с.

39. Емелин М. И., Герасименко А.Д. Защита машин от коррозии в условиях эксплуатации. - М. : Машиностроение, 1980. - 224 с.

40. Дасоян М. А., Пальмская И.Я. Оборудование цехов электрохимических покрытий: учебник. 3-е изд., перераб. и доп. - Л. : Машиностроение, 1979. - 287 с.

41. Оборудование цехов электрохимических покрытий: справочник / под ред. П. М. Вячеславова. - М. : Машиностроение, 1987. - 308 с.

42. Гороновский И. Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии / под общ. ред. А. Т. Пилипенко. 5-е изд., испр. и доп. - Киев : Наукова думка, 1987. - 829 с.

43. Справочник химика. Т. 3. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. 2-е изд., перераб. и доп. - М. : Химия, 1964. - 1005 с.

44. Шишкина С. В., Мамаев В. И., Хранилов Ю. П. Методика расчёта нормативов водопотребления в гальваническом производстве. - Киров: 1999. - 81.

45. Лихачёв В. А., Мамаев В. И. Установка для локальной очистки промывных вод на линии никелирования // Гальванотехника и обработка поверхности. - 1994. том 3, № 3. - С. 54 - 56.

46. Окулов В. В., Бринько Л. А. Улавливание и повторное использование никелевых солей в процессе никелирования (опыт ВАЗа)// Гальванотехника и обработка поверхности. - 1993. том 2, № 2. - С. 69 - 70.

47. ГОСТ 9.008-82. ЕСЗКС. Покрытия металлические и неметал-

лические неорганические. Термины и определения: прин. 15.03.1982 : действ. с 01.01.1983. - М. : Издательство стандартов, 1988.

48. ГОСТ 9.039-74 (СТ СЭВ 991-78, СТ СЭВ 5292-85, СТ СЭВ 6444-88). ЕСЗКС. Коррозионная агрессивность атмосферы: с Изменениями № 1-4 : прин. 14.10.1974 : действ. с 01.01.1976. - М. : Издательство стандартов, 1991.

49. ГОСТ 9.306-85. ЕСЗКС. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Обозначения: с Изменениями № 1, 2, 3 : прин. 24.01.1985 : действ. с 01.01.1987. - М. : ИПК Издательство стандартов, 1997.

50. ГОСТ 9.305-84. ЕСЗКС. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий: с Изменениями № 1, 2 : прин. 14.12.1984 : действ. с 01.01.1986. - М. : Издательство стандартов, 1990.

51. ГОСТ 9.308-85 (СТ СЭВ 990-78, СТ СЭВ 1255-78, СТ СЭВ 3627-82, СТ СЭВ 3628-82, СТ СЭВ 3629-82, СТ СЭВ 4235-83). ЕСЗКС. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы ускоренных коррозионных испытаний: прин. 28.11.1985 № 3761 : действ. с 01.01.1987. - М. : Издательство стандартов, 1990.

52. ГОСТ 9.302-88 (ИСО 1463-82, ИСО 2064-80, ИСО 2106-82) ЕСЗКС. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля: прин. 29.06.1988 : действ. с 01.01.1990. - М. : Издательство стандартов, 1990.

53. Солодкова Л. Н., Кудрявцев В. Н. Электролитическое хромирование. Прилож. к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». - М. : Глобус, 2007. - 191 с.

Учебное издание

МАМАЕВ Владимир Иванович  
КУДРЯВЦЕВ Владимир Николаевич

## **НИКЕЛИРОВАНИЕ**

Приложение к журналу  
«Гальванотехника и обработка поверхности»

Под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева

Компьютерная верстка Царева Е.В.

Подписано в печать 18.12.2013. Формат 60x84 1/16  
Печ.л 13,4. Тираж 500 экз. Заказ 141  
Российский химико-технологический университет им.Д. И. Менделеева  
Издательский центр  
125047, Москва, Миусская пл., 9



