**Осаждение двойного покрытия медь-никель**

**1. Введение.**

**1.1 Общие сведения о покрытиях.**

Известно, что значительная часть (5-10%) металла, производимого в мире, в результате коррозии и преждевременного физического износа металлических изделий используется неэффективно. Это приводит к большим потерям. В связи с этим одной из первоочередных является задача максимальной экономии металла и его защиты от преждевременного физического разрушения. Эффективным и распространенным способом защиты металлов от коррозии является нанесение гальванических покрытий.

Область применения гальванических покрытий весьма велика: автомобильная и машиностроительная промышленности, электроника, пищевая промышленность и т.д.

Гальванические покрытия применяются для:

защиты изделий от коррозии в различных агрессивных средах – защитные покрытия;

придания изделиям декоративного вида – защитно-декоративные покрытия;

покрытия могут изменять качественные характеристики изделий – электропроводность, паяемость, антифрикционные и магнитные свойства, отражательную способность и т.д. – специальные покрытия.

восстановление изношенных деталей;

повышение сопротивляемости износу.

Выбор вида покрытия и его толщины определяется назначением изделия, материалов, из которого оно сделано, условиями эксплуатации. При этом учитываются назначение и свойства покрытия, допустимость контактов сопрягаемых металлов и экономическую целесообразность.

Условия эксплуатации делятся на 4 группы: легкие, средние, жесткие и особо жесткие. Принадлежность к группе и толщина покрытия определяются 3 факторами: загрязненностью среды сернистым газом и хлористыми солями, климатическими условиями и условиями размещения изделия.

Различают защитные покрытия на органической и неорганической основе. К первой группе относятся лакокрасочные, полимерные и пластмассовые покрытия. Ко второй группе относят металлические, окисные, солевые. Помимо покрытий, предназначенных для защиты основного металла от коррозии, существуют защитно-декоративные покрытия. Они не только защищают металл от коррозии, но и сообщают его поверхности красивый (часто блестящий) вид на протяжении определенного периода эксплуатации. Довольно широкое распространение имеют износостойкие покрытия, назначение которых – повышение сопротивляемости трущихся поверхностей механическому износу.

В зависимости от назначения защитных покрытий, к ним предъявляют различные требования. Предъявляемые требования в значительной степени удовлетворяются при надежной подготовке основного металла, правильном выборе типа электролита и оптимальной концентрации компонентов электролита, а также надлежащем выборе режима электролиза. Однако, независимо от назначения, общим требованием, которому должны соответствовать все покрытия, является прочное сцепление с основой. Другими требованиями, предъявляемыми к покрытиям, является мелкая структура осадка, а при нанесении блестящих покрытий, они должны блестеть без полировки. Покрытия должны иметь максимально равномерную толщину на различных участках (выступах и углублениях), т.к. толщина является важнейшей характеристикой покрытия, определяющая срок его защитного действия. Покрытия должны иметь минимум пор (даже микроскопических размеров). Это требование не так существенно при нанесении анодных покрытий.

Анодным является покрытие, металл которого имеет более электроотрицательный потенциал, чем металл изделия. В результате коррозии разрушается такое покрытие, а не металл подложки.

Существуют катодные покрытие (металл покрытия электроположительнее металла основы). Эти покрытия защищают чисто механически. Они должны быть беспористыми, т.к. коррозионная среда, проникая через поры к основному металлу, разрушают его. Катодное покрытие при наличии пор даже ускоряют коррозионный процесс.

Для того, чтобы уменьшить вредное влияние пористости используют многослойные покрытия. В таких покрытиях происходит перекрытие пор. Это происходит из-за того, что поры нижнего слоя перекрываются порами верхнего слоя в результате несовпадения пор. Благодаря этому многослойные покрытия обладают гораздо меньшей пористостью, по сравнению с монослойными при одинаковой толщине покрытия.

Основным защищаемым материалом является сталь. Но не все металлы могут осаждаться непосредственно на сталь, а также иметь с ней хорошее сцепление. Поэтому применяются промежуточные слои. Промежуточные слои обеспечивают хорошее сцепление.

Многослойные покрытия также применяются, если металлы покрытия и подложки не должны сопрягаться.

Введение дополнительного слоя помимо снижения пористости обеспечивает уменьшение стоимости покрытия за счет применения более дешевых металлов без ухудшения качества. Например стоимость меди гораздо меньше стоимости никеля. Промежуточные слои также обеспечивают экономию редких и стратегических металлов.

**2. Осаждение меди**

**2.1 Общие сведения.**

Медь – пластичный, легко полирующийся металл. Плотность меди –8930 кг/м3 , температура плавления – 1083°С, атомная масса 63,54, удельное электрическое сопротивление – 0,017\*10-6 Ом\*м, теплопроводность – 319,5 Вт/(м\*К). В химических соединения медь может быть одно- и двухвалентной. Стандартный потенциал Cu/Cu+ = +0,521В, а Cu/Cu2+ = +0,337В. электрохимический потенциал одновалентной меди 2,372 г/(А\*ч), двухвалентной меди – 1,186 г/(А\*ч). Медь пластична, твердость медных покрытий – 2,5÷3,0 гПа.

Медь интенсивно растворяется в аэрированных аммиачных и цианидных растворах, азотной кислоте, медленно – в хромовой кислоте, слабо – в серной кислоте, почти не взаимодействует с соляной кислотой. Электрохимически осажденная медь имеет розовый цвет. На воздухе медь легко реагирует с влагой и углекислотой, вследствие этого окисляется и покрывается зеленым налетом углекислых солей. При взаимодействии с сернистыми соединениями медь покрывается серым или темно-коричневым налетом CuS.

Т.к. медь имеет более положительный потенциал, чем железо, то по отношению к железу и его сплавам является катодным покрытием. Т.е. может защищать лишь при отсутствии пор. Пористые медные покрытия, наоборот, приводят к ускорению коррозии железа и его сплавов.

В жестких условиях медь и ее сплавы не должны контактировать с хромом, оловом, сталями, цинком, кадмием, алюминием и магнием. Пластичность меди ее хорошая электропроводность привели к широкому использованию медных покрытий в промышленности.

Медные покрытия применяются:

в качестве подслоя при нанесении многослойных защитно-декоративных и функциональных покрытий на изделия из стали, цинковых и алюминиевых сплавов во многих отраслях промышленности;

для улучшения пайки;

для создания электропроводных слоев;

для местной защиты стальных деталей при цементации, азотировании, борировании и других диффузионных процессах;

для покрытия деталей, подвергающихся глубокой вытяжке;

в гальванопластике для наращивания толстых слоев при снятии металлических копий с художественных изделий;

при создании поверхности для дальнейшего окрашивания в разные цвета;

для создания слоев на деталях, работающих в вакууме.

Толщина медных покрытий в зависимости от их назначения:

при нанесении в качестве подслоя при серебрении и золочении стальных деталей 0,3÷0,5 мкм;

при нанесении в качестве подслоя многослойных защитно-декоративных покрытий 9÷36 мкм;

при нанесении в качестве подслоя при пайке.……………6÷36 мкм;

для снижения переходного сопротивления……………….9÷30 мкм;

для защиты деталей от цементации…………………..…….≤50 мкм;

для покрытия деталей перед последующей глубокой вытяжкой……………………………………………………………...≤9 мкм;

в гальванопластике………..……………………………………≥1 мм.

Широкое применение медных покрытий в качестве промежуточных слоев в значительной мере обусловлено хорошим сцеплением меди с различными металлами. При электролитическом осаждении меди на сталь не образуется диффузионного слоя. Решающую роль для обеспечения прочного сцепления играет тщательная подготовка поверхности основного металла (обезжиривание, травление). Причем, при применении химического или электрохимического удаления деформированного слоя, часто наблюдается продолжение структуры основного металла в покрытии.

При защитно-декоративном никелировании роль медного слоя – максимальная экономия стратегического никеля из-за перекрытия пор, а также снижение трудоемкости операций механической подготовки поверхности деталей.

Для меднения применяют как кислые (простые), так и щелочные (комплексные) электролиты. Из кислых электролитов невозможно получить осадки с прочным сцеплением на стальных и цинковых изделиях. Это объясняется контактным вытеснением железом и цинком меди, а также работой коротко замкнутых гальванических элементов Fe – Cu и Zn – Cu. Т.к. в этих системах анодами являются железо и цинк, то вне зависимости от продолжительности электролиза железо и цинк, находящиеся в контакте с медью в кислом электролите, растворяются, что обуславливает отслаивание покрытия. По этой причине предварительно наносят тонкий слой меди из щелочного электролита, затем медь наращивают до нужной толщины в кислом электролите.

**2.2 Простые (кислые) электролиты.**

Катодная реакция – Cu2+ +2е → Cu

Анодная реакция – Cu - 2е → Cu2+

К простым электролитам относится целый ряд кислых электролитов: сернокислые, борфтористоводородные, кремнийфтористоводородные, сульфамидные, нитратные и хлористые. Они просты по составу и допускают работу при высоких плотностях тока, особенно при условии перемешивания и повышенной температуре. Осаждение меди происходит, в основном, при разряде двухвалентных ионов меди. Простые электролиты отличаются малой катодной поляризацией (не превышает 50÷60 мВ). Поэтому осадки меди из таких электролитов имеют крупнозернистую, грубую, но вместе с тем плотную структуру. Электролиты отличаются высоким выходом меди по току (95÷100%) и значительной скоростью осаждения. Эти электролиты устойчивы и не токсичны, а также обладают хорошей выравнивающей способностью. К недостаткам кислых электролитов следует отнести их низкую рассеивающую способность, и невозможность непосредственного нанесения на изделия из железа и цинка. Но при введении в кислые электролиты некоторых органических добавок (столярного клея, сахаромицетов, и т.д.), тормозящих процесс контактного обмена, то можно получить медные осадки, прочно сцепленные со сталью.

Составы кислых электролитов:

Сульфатный электролит:

CuSO4\*5H2O – 180 ÷ 220 г/л.

Н2SO4 – 40 ÷ 60 г/л.

NaCl – 0,03 ÷ 0,06 г/л.

Блескообразователи Б-7211 или ЛТИ 3 ÷ 5 мг/л.

Элетролит приготовляют растворением основных компонентов в воде и последующим введением в электролит добавок. Электролиз ведется при температуре 18 ÷ 50°С, iк – 1 ÷ 5 А/дм2, iа – до 5 А/дм2. При работе с высокими плотностями тока следует перемешивать электролит сжатым очищенным воздухом. Анод – медь. Выход меди по току близок к 100%. Скорость осаждения меди при плотности тока 4,5 А/дм2 составляет 1 мкм/мин. Анодный выход по току несколько больше катодного, поэтому наблюдается увеличение концентрации меди и уменьшение концентрации кислоты. Электролит отличаются относительно хорошей рассеивающей способностью. Осадки получаются с высоким блеском (до 95% по серебряному зеркалу), хорошей выравнивающей способностью (до 85% при толщине слоя 200 мкм), а также с относительно невысокими внутренними напряжениями (до 1100 мПа).

Борфтористоводородный электролит:

Cu(BF4)2 – 450 г/л.

НBF4 – 30 г/л.

Н3BO3 – 15 ÷ 20 г/л.

Электролиз ведется при температуре 20 ÷ 40°С, iк – до 40 А/дм2, iа – 5 ÷20 А/дм2. Анод – медь. Выход меди по току 95 ÷ 100%. Фторборатные электролиты готовят введением фторбората меди в борфтористоводородную кислоту. К достоинствам электролита относятся: высокая устойчивость раствора, нетоксичность, плотная мелкокристаллическая структура осадков при плотностях тока, значительно превосходящих обычные. Концентрационная поляризация и склонность к шламообразованию у борфтористоводородного электролита меньше, чем у слабокислого, он дороже, однако, этот электролит обладает большой производительностью. Поэтому рекомендуется его применение для нанесения меди на движущуюся проволоку, ленту, а также для восстановления изношенных деталей.

Фторборатные и сульфатные электролиты являются основными при осаждении меди. Также часто применяют кремнефтористый электролит меднения.

Кремнефтористый электролит:

CuSiF6 – 250 ÷ 300 г/л

H2SiF6 – 10 ÷ 15 г/л

Электролиз ведется при температуре 20 ÷ 60°С, iк – до 40 А/дм2, iа – 10 ÷20 А/дм2. Анод – медь. Электролит готовят, растворяя кремнефтористую медь небольшими порциями в кремнефтористой кислоте, затем раствор фильтруют.

Для непосредственного меднения стали используют хлоридный электролит:

CuCl2\*2H2O – 20 ÷ 30 г/л.

НCl – 400 ÷ 550 г/л.

HCOOH – 5 ÷ 10 г/л.

Электролиз ведется при температуре 18 ÷ 25°С, iк – 1 ÷ 1,5 А/дм2. Анод – медь.

В гальванопластике используется нитратный электролит:

CuCl2\*2H2O – 0,4 г/л.

Cu(NO3)2 \*3H2O – 500 ÷ 600 г/л.

Электролиз ведется при температуре 18 ÷ 25°С, iк – 5 ÷ 20 А/дм2, рН – 1 ÷2. Анод – медь.

При работе с кислыми электролитами важно использовать специальные, не дающие шлама медные аноды, содержащие 0,03 ÷ 0,06 % фосфора. Рекомендуется также использовать анодные чехлы из кислотостойкого материала (например, из полипропиленового волокна) и вести электролиз при непрерывной фильтрации.

**2.3 Комплексные (щелочные) электролиты.**

В комплексных электролитах разряжается комплексный ион меди ([Cu(CN3)]2-; [CuNH2CH2CH2NH2]2+; [Cu(C4H4O6)]2-; [Cu(NH3)4]2+; [Cu(P2O7) 2]6-; [Cu(P3O10) 2]8-). Степень диссоциации этих ионов мала, поэтому потенциал становится электроотрицательнее (в цианидных электролитах на 0,9 ÷ 1,2 В). Из-за этого не происходит контактного осаждения меди. Щелочные электролиты обладают очень высокой катодной поляризацией. Поэтому осадки получаются мелкозернистыми. Из комплексных электролитов применяют: цианистые, пирофосфатные, аммиакатные, этилендиамидовые, полиэтиленполиаминовые, гексаметафосфатные, триполифосфатные и т.д. Наиболее широко используются цианидные и пирофосфатные электролиты.

Составы щелочных электролитов:

Цианидный электролит:

CuCN – 90 г/л.

NaCNсвоб. – 5 ÷ 7 г/л.

КCNS – 40 г/л.

Фурфуриловый спирт – 0,3 ÷ 0,6 г/л

Электролиз ведется при температуре 60 ÷ 70°С, iк – 2 ÷ 4 А/дм2. Анод – медь. Выход меди по току 92%. Перемешивание проводят качанием штанг. Цианидные электролиты дают мелкозернистые осадки с хорошим сцеплением со сталью и цинком, обладают очень хорошей рассеивающей способностью. Основные недостатки цианидных электролитов – это токсичность, большие затраты на очистку сточных вод, низкий выход по току, а также относительно низкая устойчивость состава электролита при эксплуатации. Преимуществом цианидных электролитов является также то, что медь восстанавливается из одновалентных ионов, т.е. за 1 А\*ч выделяется гораздо больше меди, чем в простых электролитах. Отличительной особенностью технологии нанесения блестящих покрытий из цианидных электролитов является необходимость реверсирования тока. Оно повышает степень блеска покрытий и устраняет пассивацию анодов. Наряду с этим, для улучшения степени блеска вводятся различные блескообразующие добавки. В зависимости от выхода меди по току и применяемой плотности тока, скорость осаждения меди колеблется в больших пределах (5,3 ÷ 132,0 мкн/ч). Электролит готовят постепенным введением цианида меди в концентрированный раствор цианида калия или натрия, нагретого до 60 ÷ 70 °С, при постоянном перемешивании. После образования раствора комплексной соли, его анализируют на содержание свободного циана, корректируют, вводят добавки, доливают водой до рабочего уровня ванны.

Пирофосфатный электролит:

CuSO4\*5H2O – 70 ÷ 90 г/л.

K4P2O7 – 350 г/л.

NH4OH (25% раствор) – 1 ÷ 2 г/л.

Кислота лимонная 20 г/л.

Na2SeO3 – 0,002 г/л.

Электролиз ведется при температуре 35 ÷ 40°С, iк – 0,8 ÷ 1,7 А/дм2, рН – 8,3 ÷8,5. Анод – медь. При нанесении покрытий на сталь следует загружать детали в электролит под током. Кроме того, в начале электролиза необходима повышенная плотность тока (1,0 ÷ 1,5 А/дм2) в течение 20 ÷ 50 сек. При составлении электролита, каждый из компонентов растворяют отдельно в горячей воде, затем сливают в рабочую ванну, после чего доводят объем ванны до рабочего уровня. После приготовления электролита вводят различные блескообразующие добавки. Введение в электролит нашатырного спирта и других добавок улучшает работу анодов и способствует повышению допустимой плотности тока при относительно высоком выходе меди по току (близок к 100%).

Пирофосфатные электролиты не уступают цианидным по рассеивающей способности, однако, неустойчивы и недостаточна адгезия со сталью полученных из них покрытий. Пирофосфатные электролиты наиболее часто применяют для нанесения меди на алюминиевые сплавы и при изготовлении металлизированных диэлектриков.

Этилендиаминовый электролит:

CuSO4\*5H2O – 100 ÷ 125 г/л.

ZnSO4\*7H2O – 15 ÷ 25 г/л.

(NH4)2SO4 – 45 ÷ 60 г/л.

Этилендиамин – 55 ÷ 60 г/л.

Na2SO4\*10H2O – 45 ÷ 60 г/л.

Электролиз ведется при температуре 15 ÷ 25°С, iк – 0,5 ÷ 2 А/дм2, рН – 7,8 ÷ 8,3. Анод – медь. Особенностью этилендиаминовых электролитов является то, что детали загружаются в ванну под током плотностью, в 3-5 раз превышающую рабочую. Длительность «толчка тока» составляет 30-60 сек. Электролит рекомендуется приготовлять на дистиллированной воде. В случае применения жесткой воды этилендиамин расходуется на осаждение различных солей. Сначала готовят раствор этилендиаминового комплекса: в раствор сульфата меди при температуре 40-45 °С вводят при перемешивании 20-25% раствор этилендиамина. Отдельно готовятся растворы сульфатов натрия и аммония. В этилендиаминовый раствор сначала вводят раствор сульфата натрия, затем аммония. Затем полученный раствор доводят до рабочего объема, определяют рН, корректируют. Этилендиаминовый комплекс цинка вводят в готовый электролит для депассивации анода. Электролит необходимо проработать током при iк – 0,5 А/дм2.

Из этилендиаминовых электролитов осаждаются плотные мелкозернистые и блестящие осадки меди. Для улучшения сцепления осадков со стальной основой рекомендуется производить осаждение из двух ванн (первый слой осаждается из электролита с более низкой концентрации меди).

Также в промышленности используются аммиакатные электролиты меднения. Они предназначены для замены цианидных электролитов при непосредственном меднении стальных деталей. Осадки из аммиакатных электролитов обладают прочным сцеплением со стальной основой. Однако для них характерна низкая устойчивость состава вследствие сильного испарения, а также наличие мощной вытяжной системы вентиляции. Аммиакатные электролиты обладают несколько худшей рассеивающей способностью по сравнению с пирофосфатными электролитами.

Состав электролита:

CuSO4\*5H2O – 90 г/л.

(NH4)2SO4 – 80 г/л.

NH4NO3 – 40 г/л.

NH4OH – 180 г/л.

Электролиз ведется при температуре 20°С, iк – 1,5 ÷ 8 А/дм2, рН – 9,0 ÷ 9,5. Анод – медь. Одними из достоинств электролита являются высокая рабочая плотность тока и достаточно большая производительность. Электролит готовят введением в водный раствор гидроксида аммония растворенных в небольших количествах воды остальных компонентов.

**3. Осаждение никеля**

**3.1 Общие сведения.**

Никель – серебристо-белый металл с сильным блеском. Плотность никеля –8900 кг/м3 , температура плавления – 1452°С, атомная масса 58,71, удельное электрическое сопротивление – 0,068\*10-6 Ом\*м, теплопроводность – 90 Вт/(м\*К), отражательная способность в видимой части спектра – 58 ÷ 62%. Стандартный потенциал Ni/ Ni2+ = -0,25 В. Электрохимический потенциал никеля – 1,095 г/(А\*ч). Никель ферромагнитен, твердость никелевых покрытий – 2,5÷5,5 гПа.

По отношению к воде и воздуху при обычной температуре никель очень устойчив. Разбавленные кислоты действуют на никель менее энергично, чем на железо, однако, он легко растворим в разбавленной азотной кислоте. Концентрированная азотная кислота пассивирует никель. В растворах щелочей никель устойчив при всех концентрациях и температурах. Обладает коррозионной устойчивостью в растворах некоторых органических кислот и минеральных солей. Особенность никеля—безвредность соединений, высокая гидростойкость, значительная износостойкость и склонность к пассивированию. Никелевые покрытия наносят на железо, медь, титан, алюминий, бериллий, вольфрам и др. металлы и сплавы. Никель не должен сопрягаться с серебром, золотом, платиной, палладием, углеродистыми сталями, кадмием, магнием ввиду значительной коррозии в жестких условиях эксплуатации.

Т.к. никель имеет более положительный потенциал, чем железо, то защищает только механически. Никелевые покрытия должны быть беспористыми. Поэтому никелевые покрытия многослойны (у многослойных покрытий поры каждого слоя обычно не совпадают с порами соседних слоев). Для получения многослойных покрытий никель осаждают из нескольких электролитов или на другой металл (например, медь). Многослойность таких покрытий позволяет также снизить расход никеля в результате применения более дешевой меди.

С учетом этих особенностей никель применяется в качестве:

защитно-декоративная отделка изделий и деталей;

защита от коррозии при повышенных температурах и специальных средах;

промежуточный подслой для нанесения других покрытий на сталь с целью обеспечения прочного сцепления с основой;

для повышения износостойкости.

Электроосаждение никеля всегда сопровождается значительной катодной и анодной поляризацией. При пассивации анода снижается концентрация ионов никеля в прикатодном пространстве, что уменьшает выход по току. Предотвратить пассивацию можно введением ионов Cl-. Введение хлор-анионов снижает анодную поляризацию, т.к. они, разряжаясь на аноде, растворяют пассивную пленку. Хлор-анионы вводятся в виде NaCl, KCl. В свою очередь, повышенное содержание Cl- увеличивает растворимость анода. Это приводит к нестабильности ванны. Поэтому повышенное и пониженное содержание хлор-анионов одинаково нежелательно. Чистоту никелевых электролитов поддерживают непрерывной фильтрацией, селективной и периодической химической очисткой, а также зачехлением анода. Для стабильной работы анодов (т.е. для равномерного растворения), их подвергают термообработке и придают эллиптическую или ромбовидную форму. Эти факторы сказываются на скорости растворения, а, следовательно, и на качестве получаемых осадков. Также применяются аноды в виде кусочков 25х25х5 мм. Эти аноды помещаются в титановые корзины, на которые надеваются мешки из полипропиленовой ткани. Такие аноды растворяются равномерно.

Электролиты никелирования содержат три основных компонента: соль никеля, являющуюся источником ионов осаждающегося на катоде металла; соли, способствующие повышению электропроводности раствора и депассивации анода; буферные добавки, поддерживающие кислотность на определенном уровне. В электролиты никелирования вводятся также органические и неорганические добавки, которые:

повышают растворимость анодов;

предупреждают образование шлама;

позволяют получить непосредственно из ванны блестящие осадки с выравниванием поверхности основного металла;

предупреждают питтинг;

повышают твердость осадков;

уменьшают пористость осадков.

Для получения твердых и износостойких осадков в электролит вводятся соединения фосфора (до 10%). При нагревании до 300 ÷ 400 °C в течение 1 часа твердость возрастает до 1000 ÷ 1200 гПа.

По составу основных солей электролиты никелирования делятся на сульфатные, сульфаминовые, хлоридные и фторборатные. Т.к. никель осаждается с большой поляризацией, и, покрытия очень мелкозернисты, то комплексные электролиты не используются.

По видам осаждаемых покрытий электролиты бывают: матового никелирования, блестящего никелирования, черного никелирования.

**3.2 Электролиты никелирования.**

Электролиты никелирования очень чувствительны к органическим и неорганическим примесям. Правильное приготовление электролита обеспечивает надежную работу в течение длительного времени. При соответствующей очистке и корректировке этот электролит можно использовать несколько лет. В роли буферного соединения в сульфатных электролитах обычно используют борную кислоту. Возможно также использования солей уксусной кислоты.

Сернокислые электролиты.

NiSO4\*7H2O – 240 ÷ 340 г/л.

NiCl2 \*6H2O – 30 ÷ 40 г/л.

Н3ВО3 – 30 ÷ 40 г/л.

Электролиз ведется при температуре 45 ÷ 60 °С, iк – 2,5 ÷ 10 А/дм2. Анод – никель. Выход никеля по току 95%. Перемешивание проводят сжатым воздухом. рН электролита 4,5 ÷ 5,2.

Для приготовления электролита отдельно растворяются основные соли. Затем растворы сливают в ванны в следующем порядке: борная кислота, сульфат никеля, хлорид никеля. Ванну доводят до рабочего объема, нагревают до 60 ÷ 80 °С и тщательно перемешивают до полного растворения компонентов. Полученный раствор очищают, фильтруют и отстаивают. Для повышения электропроводности в электролитах, содержащих низкую концентрацию сульфата никеля (150 ÷ 200 г/л), в раствор вводят сульфаты натрия или магния.

Для скоростного осаждения никеля используются фторборатные или кремнийфтористоводородные электролиты. Они позволяют вести осаждение при высоких плотностях тока. Осадки получаются светлые и элластичные.

Фторборатный электролит.

Ni(BF4)2 – 300 ÷ 400 г/л.

NiCl2 \*6H2O – 10 ÷ 15 г/л.

Н3BO3 – 10 ÷ 15 г/л.

Кроме того, электролит содержит некоторое количество НBF4.

Электролиз ведется при температуре 45 ÷ 55 °С, iк – 10 ÷ 20 А/дм2. Анод – никель. Выход никеля по току до 100. рН электролита 3 ÷ 3,5.

Мткротвердость осадков, полученных из электролита, достигает 3,5 гПа. Электролит используют как в стационарных ваннах, так и в барабанах и колоколах.

Кремнийфтористоводородный электролит.

Ni(НBF6)2 – 400 ÷ 700 г/л.

NiCl2 \*6H2O – 25 ÷ 50 г/л.

Н3BO3 – 30 ÷ 40 г/л.

Кроме того, электролит содержит некоторое количество H2SiF6.

Электролиз ведется при температуре 20 ÷ 50 °С, iк – до 15 А/дм2. Анод – никель. Выход никеля по току до 100. рН электролита 0,5 ÷ 1.

В качестве буферных добавок для таких электролитов иногда используют фториды.

Для получения покрытий с минимальными внутренними напряжениями используются сульфаминовые электролиты. Эти электролиты применяются для нанесения толстых слоев никеля, при покрытии неметаллов по проводящему слою или металлов по разделительному слою, а также для осаждения специальных (например, магнитных) покрытий. Сульфаминовые электролиты также позволяют получить пластичные осадки с очень большой степенью сцепления с основой.

Ni(Н2NSO3)2 – 280 ÷ 300 г/л.

NaCl – 12 ÷ 15 г/л.

Н3BO3 – 25 ÷ 30 г/л.

Моющее средство «Прогресс» или ОС-20 – 2 ÷ 3 мл/л.

Паратолуолсульфамид – 1,5 ÷ 2 г/л.

Электролиз ведется при температуре 50 ÷ 60 °С, iк – 5 ÷ 12 А/дм2. Анод – никель. Выход никеля по току до 100. рН электролита 3,6 ÷ 4,2.

Существует электролит такого же типа, который позволяет получать осадки с очень высокой скоростью осаждения. Этот электролит позволяет увеличивать рабочую плотность тока до 80 А/дм2.

Ni(Н2NSO3)2 – 550 ÷ 600 г/л.

NiCl2 \*6H2O – 3 ÷ 7 г/л.

Н3BO3 – 10 ÷ 40 г/л.

При температуре 65 °С и iк – 21,6 А/дм2 скорость осаждения никеля составляет 250 мм/ч.

**3.3 Блестящее никелирование.**

Для получения защитно-декоративного покрытия на деталях, не требующих высокой антикоррозионной стойкости, применяют электролиты блестящего никелирования. Для этих покрытий характерны повышенная твердость и износостойкость. Основные недостатки блестящих покрытий (по сравнению с матовыми):

сильное наводораживание покрытия и основы,

большое количество примесей;

повышенные значения внутренних напряжений;

пониженная коррозионная стойкость;

склонность осадка к растрескиванию.

Несмотря на это, метод получения зеркально блестящих покрытий из ванны получил широкое распространение, т.к. при его применении отпадает трудоемкая и дорогостоящая операция полировки.

Для получения непосредственно из ванн блестящих осадков в электролит вводятся специальные добавки – блескообразователи. В настоящее время для никелирования известно огромное количество блескообразователей как органического, так и неорганического происхождения. Большинство из этих добавок ухудшает физико-механические и антикоррозионные свойства никелевых покрытий, и способствуют питтигообразованию.

Условно блескообразователи, применяемые при никелировании, разделяют на 2 класса.

Слабые блескообразователи. Придают осадкам незначительный блеск, мало влияют на катодную поляризацию. Внутренние напряжения, возникающие в покрытиях, полученных при применении этих добавок, незначительны.

Сильные блескообразователи. Придают осадкам значительный блеск даже при малых толщинах. Они вызывают значительное повышение катодной поляризации. Большинство из них резко увеличивают внутреннее напряжение, сто приводит к отслаиванию покрытия.

Внутренние напряжения, которые вызываются блескообразователями, 1 класс обладают знаком, противоположным напряжениям, вызываемыми блескообразователями 2 класса.

Некоторые блескообразователи способствуют повышению толщины осадков в микроуглублениях катодной поверхности, приводя к выравниванию или сглаживанию микропрофиля поверхности. Ряд соединений, в особенности понижающих поверхностное натяжение никелевых растворов, способствуют подавлению питтинга в электролитах никелирования. Обычно электролиты блестящего никелирования содержат добавки 3-4 типов. При составлении таких электролитов добавки подбирают так, чтобы одна и та же добавка выполняла разные функции (например, блескообразование и выравнивание).

Для получения блестящих никелевых осадков с высокими физико-механическими свойствами в электролит необходимо вводить сильный блескообразователь, обладающий выравнивающим действием, слабый блескообразователь и антипиттинговую добавку.

В качестве блескообразователей часто используются сульфосоединения. При электроосаждении никеля сульфосоединения претерпевают ряд превращений, в результате которых образуется сульфамид никеля.

Наибольшее распространение получили сернокислые электролиты блестящего никелирования.

Пример электролита блестящего никелирования.

NiSO4\*7H2O – 250 ÷ 300 г/л.

NаCl – 10 ÷ 15 г/л.

Н3ВО3 – 30 ÷ 40 г/л.

1,4-бутиндиол – 1,0 ÷ 1,5 г/л.

Формальдегид – 0,01 ÷ 0,05 г/л.

Хлорамин Б – 2,0 ÷ 2,5 г/л.

Моющее средство «Прогресс» или ОС-20 – 2 ÷ 5 мл/л.

Электролиз ведется при температуре 45 ÷ 60 °С, iк – 3 ÷ 5 А/дм2. Анод – никель. рН электролита 4,5 ÷ 5,5.

**3.4 «Черное» никелирование.**

Процесс «черного» никелирования заключается в получении покрытий черного цвета из электролита, содержащего соли никеля и цинка. Кроме солей никеля и цинка в состав электролита входят серосодержащие соединения (в основном роданиты), которые легко восстанавливаются на катоде с образованием сульфидов никеля и цинка.

«Черное» никелирование применяют для увеличения светопоглощения у покрываемых объектов. Такие покрытия используют в оптической промышленности, в некоторых специальных отраслях машиностроения, а также для придания определенного декоративного вида.

Покрытие «черный никель» обладает более высокой твердостью и прочностью, чем чисто никелевое. Толщина «черного никеля» обычно ≤ 0,5 ÷ 0,7 мкм. Поэтому коррозионная стойкость осадков низка, кроме того, он имеет очень плохое сцепление состалью. Поэтому «черный никель» осаждают на подслой. Толщина подслоя меди должна составлять 7 ÷ 8 мкм.

Растворы для «черного» никелирования могут быть приготовлены на основе общераспространенных никелевых электролитов с добавлением соли цинка. Постоянство рН поддерживается 3% раствором серной кислоты или карбоната цинка. Для предотвращения пассивирования анодных контактов их необходимо протравливать после каждой загрузки 50% раствором серной кислоты.

Для повышения коррозионной стойкости и сопротивления истиранию «черные» никелевые покрытия промасливают или покрывают лаком.

NiSO4\*7H2O – 50 ÷ 75 г/л.

ZnSO4\*7H2O – 25 г/л.

(NH4)2SO4 – 15 г/л.

KSCN (NaSCN) – 25 ÷ 30 г/л.

Ni(NH4)2(SO4)2\*6H2O – 45 г/л.

Н3ВО3 – 25 г/л.

Электролиз ведется при температуре 20 ÷ 40 °С, iк – 1,0 ÷ 1,3 А/дм2. Анод – никель. рН электролита 4,5 ÷ 5,5. В первые 15-20 мин электролида плотность тока постепенно поднимают от 0,02 до 0,2 А/дм2.

**Список литературы**

Беленький М.А., Иванов А.Ф. Электроосаждение металлических покрытий. Справ. изд. М.: «Металлургия», 1985.

Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник/Под ред. Шлугера М.И. М.: «Машиностроение», 1985.

Зальцман Л.Г., Черная С.М. Спутник гальваника. К.:1989.

Блестящие электролитические покрытия/Под ред. Матулиса Ю.Ю. Вильнюс.: «Минтис», 1969.

Каданер Л.И. Справочник по гальваностегии. К.: «Техника», 1976.

Кудрявцев В.Т. Электролитические покрытия металлами. М.: «Химия», 1979.

Лайнер В.И. Защитные покрытия металлов. М.: «Машиностроение», 1974.

Лайнер В.И. Современная гальванотехника. М.: «Металлургия», 1967.

Пурин Б.А. Электроосаждение из пирофосфатных электролитов. Рига: Зинатне, 1975.

Ямпольский А.М. Меднение и никелирование. Л.: «Машиностроение», 1977.

Ямпольский А.М. Ильин В.А. Краткий справочник гальванотехника. Л.: «Машиностроение», 1981.