

(мин) от момента нанесения капли и до изменения ее цвета (капля становится темно-коричневой, почти черной) служит характеристикой стойкости пленки.

Время до изменения цвета капли, мин	1	1-2	2-5	5
Оценка защитных свойств	Низкая	Пониженная	Средняя	Высокая

При капельном методе испытания контроль проводят на двух-трех образцах-свидетелях, взятых из партии. Состав контрольного раствора, мл: 0,4 М раствор CuSO_4 40; 10%-ный раствор NaCl 20; 0,1 М раствор HCl 0,8.

Для контроля коррозионной стойкости фосфатной пленки фосфатированную деталь подвешивают на шелковых или капроновых нитях в 3%-ном растворе NaCl (температура раствора 20 °С) на 5-15 мин, после чего промывают водой и оставляют на воздухе в течение 25-30 мин. Если в результате испытания пленка не изменилась, то ее качество считается удовлетворительным. Контроль проводят на двух-трех образцах-свидетелях, взятых из партии. Образцы-свидетели должны быть термически обработаны и изготовлены из стали той же марки, что и фосфатируемая технологическая оснастка или деталь.

Никелирование

Проведение процесса никелирования. В отличие от гальванического никелирования, отличающегося неравномерностью отложения никеля на деталях со сложной конфигурацией поверхности, *химическое осаждение никеля* протекает равномерно по всей поверхности независимо от сложности профиля изделия. Никелевое покрытие, полученное химическим осаждением, имеет следующие преимущества: поверхность блестящая, толщина слоя равномерная, пористость незначительная (при толщине более 20 мкм покрытие практически беспористое), высокая прочность сцепления с основным металлом, достаточно высокие коррозионная стойкость и износостойкость, большая твердость без термической обработки.

Для химического никелирования применяют кислые и щелочные растворы. В кислых растворах рН поддерживается в пределах от 3,5 до 5,0, а в щелочных – от 8 до 10.

Каждый тип раствора имеет свои преимущества и недостатки. В кислых растворах можно работать без замены до тех пор, пока содержание в них фосфитов не превысит 60 г/л. В щелочных растворах можно работать более длительное время, пока содержание фосфитов не будет более 350-400 г/л, что достигается применением в составе щелочного раствора веществ с высокими комплексообразующими свойствами (например, лимоннокислого натрия), повышающих растворимость фосфитов. Наличие в составе раствора аммиака (легколетучего вещества) приводит к частому корректированию раствора, что можно отнести к недостаткам щелочных растворов.

Осадки, полученные в кислых растворах, имеют мелкокристаллическую структуру и меньшую пористость, чем осадки, полученные в щелочных растворах. В щелочных растворах достигаются большие скорости осаждения.

Кислые растворы (рН = 4,0 ÷ 6,5) применяют главным образом при нанесении покрытий на детали из черных и некоторых цветных металлов (медь, латунь и др.), особенно когда их рабочие поверхности должны иметь высокие твер-

дость, износостойкость и коррозионно-защитные свойства. Основные показатели эффективности растворов: скорость образования покрытий при той или иной плотности загрузки; масса покрытия, полученного из 1 л раствора (т. е. выход металла), стабильность, зависимость этих величин от различных факторов (кислотности, температуры и т. д.).

Существует много рецептов для химического никелирования как в кислых, так и в щелочных растворах. Распространенный кислый раствор одноразового действия для никелирования черных и цветных металлов содержит, г/л: серно-кислого никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 20; уксуснокислого натрия $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 10; фосфорноватистокислого натрия (гипофосфита натрия) $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 10; pH раствора 4,5-5,0; температура $(92 \pm 2)^\circ\text{C}$; плотность загрузки 1-2 $\text{дм}^2/\text{л}$.

Кислый раствор содержит, г/л: уксуснокислого никеля $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$ 15; гипофосфита кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ 13; pH раствора 4,1-4,3; температура 96-98 $^\circ\text{C}$. Такой раствор применяют для никелирования стали, алюминия, меди и других металлов. Его состав дополнен стабилизирующей добавкой тиомочевины в количестве 0,002-0,003 г/л, а гипофосфит кальция часто заменяют гипофосфитом натрия. При одноразовом использовании никель может быть выработан полностью, раствор становится бесцветным. Возможно его корректирование добавлением соли никеля и гипофосфита.

Стоимость сернокислого никеля примерно в 4 раза ниже стоимости уксуснокислого никеля.

Для никелирования используют также кислый раствор, содержащий, г/л: хлористого никеля $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 30; лимоннокислого натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 10; гипофосфита натрия $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 10; дисульфида молибдена MoS_2 3. В табл. 4 приведены составы кислых растворов.

4. Составы и параметры кислых растворов химического никелирования

Компонент	Содержание компонента (г/л) при номере состава								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Хлористый никель	30	30	30	21	-	-	-	20	-
Сернокислый никель	-	-	-	-	21	-	15	-	17
Уксуснокислый никель	-	-	-	-	-	15	-	-	-
Гипофосфит натрия	10	10	10	24	24	-	10	20	-
Гипофосфит кальция	-	-	-	-	-	13	-	-	16
Уксуснокислый натрий	-	-	-	10	10	-	10	8	8
Уксусная кислота, мл/л	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Гликолевокислый натрий	10	-	-	-	-	-	-	-	-
Лимоннокислый натрий	-	10	-	-	-	-	-	-	-
Малеиновый ангидрид	-	-	-	-	1,5	-	-	-	-
Янтарнокислый натрий	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Янтарная кислота	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Молочная кислота	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Сульфид свинца, мг/л	15-25	10-20	10-20	15-25	-	10-15	10-15	10-15	10-15
Параметр раствора	Номер состава								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
pH	-	4-6		4,8-5,0	4,5-5,0	4,0-4,5	4,9-5,2	5,3-5,5	
t, $^\circ\text{C}$	-	-	90-92		92-94	85-90	70-95	90-92	
Скорость осаждения покрытия, мкм/ч	13	5	15	23	18-20	12-15	8-11	10-12	10-12

Продолжение табл. 4

Компонент	Содержание компонента (г/л) при номере состава						
	10	11	12	13	14	15	16
Хлористый никель	30	-	6	-	17	20	16
Сернистый никель	-	30	-	20	-	-	-
Уксуснокислый никель	-	-	-	-	-	-	-
Гипофосфит натрия	15	10	7	10	-	27	24
Гипофосфит кальция	-	-	-	-	10	-	-
Уксуснокислый натрий	-	10	10	8	8	-	-
Уксусная кислота, мл/л	15	-	-	-	-	-	-
Гликолевокислый натрий	-	-	-	-	-	-	-
Лимоннокислый натрий	-	-	-	-	-	-	-
Малеиновый ангидрид	-	-	-	-	-	-	-
Янтарнокислый натрий	-	-	-	-	-	16	16
Янтарная кислота	-	-	6	-	-	-	-
Молочная кислота	-	-	-	-	-	-	18
Сульфид свинца, мг/л	10-15	10-15	10-12	-	-	-	8-10
Параметр раствора	Номер состава						
	10	11	12	13	14	15	16
рН	4,5-5,0		4,0-4,5	4,5-5,0	4,5-5,0	4,5-5,5	5,5-6,0
t, °C	85-87	90-92	75-80	85-90	85-88	90-99	
Скорость осаждения покрытия, мкм/ч	12-15	12-14	12-15	8-10		35	47,5

Максимальная скорость осаждения никеля наблюдается в некорректируемых кислых растворах лишь в первый час работы. С течением времени скорость никелирования в некорректируемых кислых растворах постепенно уменьшается и через 6 ч работы процесс образования покрытий практически прекращается, возрастает кислотность растворов. Они мутнеют, на дно ванны выпадает нерастворимый осадок. Перегрев растворов и изменение оптимальной концентрации компонентов приводят к саморазряду и образованию никеля в объеме ванны. За одинаковый промежуток времени толщина покрытий из этих растворов получается различной.

С целью повышения стабильности кислых растворов, их многократного использования в растворы вводят сернистые вещества (тиомочевину, гипосульфид и др.), а также соединения некоторых металлов (сульфид свинца, хромовокислый свинец и др.), малое количество которых предотвращает саморазряд даже при высоких температурах. Составы кислых растворов со стабилизирующими добавками, дающими возможность многократного использования раствора, приведены в табл. 5.

Раствор состава № 1 используют для работы в стационарных ваннах; составов № 2 и 3 – в установках для нанесения покрытия в проточных растворах, но могут быть использованы и для работы в стационарных ваннах.

Корректирование раствора № 3 при работе в стационарной ванне производится добавлением через 1 ч работы концентрированных растворов соли никеля и гипофосфита и через 3-4 ч работы – уксуснокислого натрия; рН поддерживается добавлением 5%-ного раствора едкого натра.

5. Составы и параметры кислых растворов со стабилизирующими добавками для химического никелирования

Компонент	Содержание компонента (г/л) при номере состава		
	1	2	3
Серноокислый никель NiSO ₄ · 7H ₂ O	20	20-30	21
Уксуснокислый натрий CH ₃ COONa · 3H ₂ O	10	-15	10
Гипофосфит натрия NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	10(25)	8-20	24
Уксусная кислота CH ₃ COOH 98%-ный, мл/л	6,2-6,5	1-3	-
Тиомочевина NH ₂ CSNH ₂	0,002-0,003	-	-
Гипосульфит натрия Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O	-	0,005-0,015	-
Хромовокислый свинец PbCrO ₄	-	До насыщения	-
Малеиновый ангидрид C ₄ H ₂ O ₃	-	-	1,5-2,0
Параметр раствора	Номер состава		
	1	2	3
Температура раствора, °С	92±2	80-99	94
pH	4,1-4,3	4,2-5,4	-
Скорость осаждения, мкм/ч	10-12	15-20	-
Плотность нагрузки, дм ² /л	1	-	-

Для никелирования деталей из черных и цветных металлов предпочтителен кислый раствор состава № 1, в котором используются наиболее дешевые никелевая соль (серноокислый никель) и комплексобразователь (уксуснокислый натрий). Стабилизирующая добавка (тиомочевина) дает возможность использовать раствор несколько раз и работать при достаточно высокой температуре 90-94 °С.

Для повышения стабильности этих растворов даже при 96-98 °С целесообразно добавлять в них сульфид свинца (15-25 мг/л).

Процесс восстановления никеля в щелочных растворах протекает по тем же законам, что и в кислых. Процесс сопровождается выделением водорода и окислением гипофосфита до фосфита. Скорость осаждения покрытия повышается при увеличении содержания никеля и гипофосфита в растворе. Скорость осаждения покрытия снижается с увеличением содержания комплексобразователя в растворе.

Щелочные растворы применяют главным образом при нанесении покрытий на коррозионно-стойкую сталь, алюминий, титан, магний, различные неметаллы, а также при необходимости осаждения многокомпонентных покрытий (сплавов) на основе никеля или кобальта (например, никель-кобальт-фосфорных или кобальт-вольфрам-фосфорных и других покрытий).

Благодаря наличию в составе щелочных растворов таких комплексобразователей, как лимоннокислый натрий и аммиак, они могут при корректировании работать длительное время. Однако в результате регулярного добавления гипофосфита в ванне растет концентрация фосфитов; добавка хлористого никеля и аммиака увеличивает концентрацию хлористого аммония, что нежелательно.

Составы щелочных растворов для химического никелирования приведены в табл. 6. Из щелочных растворов наибольшее применение находят растворы с лимоннокислым натрием, предпочтителен состав № 1.

Универсальный раствор, который может быть по необходимости кислым или щелочным, содержит, г/л: хлористого никеля NiCl₂ · 6H₂O 30; хлористого

6. Составы щелочных растворов для химического никелирования

Компонент	Содержание компонента (г/л) при номере раствора	
	1	2
Хлористый никель $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или серноокислый никель $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Хлористый аммоний NH_4Cl	45	25
Лимоннокислый натрий $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Гипофосфит натрия $\text{Na}_2\text{HPO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	45 20	50 30
Параметр раствора	Номер раствора	
	1	2
Аммиак NH_4OH 25%-ный до pH	8 - 9	
Температура раствора, °С	75-92	80-88
Скорость осаждения покрытия, мкм/ч	8-10	18-20
Плотность загрузки, $\text{дм}^2/\text{л}$	2	1

аммония NH_4C 30; янтарнокислого натрия $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Na}_2$ 100; гипофосфит натрия $\text{NaH}_2\text{PO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 25; pH кислого раствора 4,5-6,5; pH щелочного раствора 7-9; температура раствора 70-90 °С. Состав рекомендуется для никелирования деталей из стали, латуни, алюминия и ферритов.

Для замены дорогостоящих солей органических кислот, применяемых в качестве комплексообразователей на более дешевые соли минеральных кислот, используют щелочные растворы, составы которых приведены в табл. 7.

Раствор состава № 1 применяют для никелирования стальных деталей, работающих на трение, и пресс-форм сложной конфигурации (вместо хромирования). В составе раствора лимоннокислый натрий частично заменен уксуснокислым аммонием.

В процессе работы раствор подщелачивается газообразным аммиаком и корректируется концентрированными растворами соли никеля (150-200 г/л) и гипофосфита (300-400 г/л). Корректирование осуществляют с учетом следующих данных: при никелировании 1 дм^2 поверхности и толщине покрытия 10 мкм расходуется 0,89 г металлического никеля и соответственно на 1 г никеля – 5 г гипофосфита.

Раствор используют многократно до тех пор, пока содержание в нем фосфитов не превысит 350-400 г/л. Раствор периодически фильтруют через бязевый фильтр.

Для уточнения расчетных данных раствор периодически подвергают химическому анализу. Процесс осуществляется в чугунном котле, стенки которого покрыты кобальтовой эмалью. Для обогрева используют водяную рубашку. В составе раствора применяют технические соли: серноокислый никель и хлористый аммоний.

Для повышения прочности сцепления покрытия с основой перед химическим никелированием проводят гидропескоструйную обработку. Остальные операции подготовки поверхности осуществляют обычными способами. Твердость получаемого никель-фосфорного покрытия $6,4 \cdot 10^3$ МПа, после термической обработки при температуре 300-400 °С в течение 1 ч она увеличивается до $9,4 \cdot 10^3$ МПа.

**7. Составы и параметры щелочных растворов
для химического никелирования с частичной и полной заменой
солей органических кислот**

Наименование составляющих и режим процесса	Содержание компонента (г/л) при номере состава				
	1	2	3	4	5
Никель сернокислый NiSO ₄ · 7H ₂ O	45-50	30	-	-	-
Хлористый никель NiCl ₂ · 6H ₂ O	-	-	-	25	20
Гипофосфит никеля Ni(H ₂ PO ₂) ₂	-	-	7-15	-	-
Лимоннокислый натрий Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · nH ₂ O	25-35	-	-	-	-
Уксуснокислый аммоний CH ₃ COONH ₄	25-35	-	-	-	-
Сернокислый аммоний (NH ₄) ₂ SO ₄	-	30	30	-	-
Хлористый аммоний NH ₄ Cl	50-60	-	-	40-45	-
Щавелевокислый аммоний (NH ₂)C ₂ O ₄ · H ₂ O	-	-	-	-	60
Уксуснокислый натрий CH ₃ COONa · 3H ₂ O	-	-	-	-	40
Гипофосфит натрия NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	10-12	10	10	25	25
Пирофосфат натрия Na ₄ P ₂ O ₇ · 10H ₂ O или пирофосфат калия K ₄ P ₂ O ₇ · 10H ₂ O	-	-	-	60-70	-
Пример процесса	Номер состава				
	1	2	3	4	5
рН	8-10	8,2-8,5	8,2-8,5	10,0-10,5	8,2
Температура раствора, °С	78-85	85±2	80-90	70-75	85-87
Скорость осаждения, мкм/ч	10-12	15-18	15-20	20-25	11
Плотность загрузки, дм ² /л	0,8-1,0	1,0	1,0	-	-

Растворы составов № 2 и 3 предназначены для никелирования черных и цветных металлов. В растворе состава № 2 в качестве комплексообразователя используют сернокислый аммоний; в растворе состава № 3 в качестве никелевой соли – гипофосфит никеля, в качестве второй составляющей раствора (взамен сернокислого аммония) можно использовать уксуснокислый натрий в количестве 10 г/л. Можно работать, применяя один гипофосфит никеля, который получают из сернокислого никеля и гипофосфита кальция следующим образом: необходимое количество гипофосфита кальция растворяют в воде, в другой порции воды растворяют сернокислый никель; затем второй раствор вливают при перемешивании в первый, дают отстояться в течение 1-2 сут., фильтруют для удаления сернокислого кальция и доливают до определенного объема.

В растворах составов № 2 и 3 не применяют дорогостоящие органические добавки, что повышает рентабельность процесса никелирования.

Раствор может быть использован в течение 18-24 ч при условии корректирования через каждые 2 ч добавлением 10 г/л хлористого никеля, 15 г/л гипофосфита (в виде растворов) и 25%-ного аммиака до рН = 10,0 ÷ 10,5. В растворе можно наращивать покрытия большой толщины (порядка 70 мкм) в течение 3-3,5 ч. Полученные осадки содержат 7-8% фосфора, имеют твердость (6±7) · 10³ МПа, после термической обработки твердость повышается до (0,9±1,0) · 10⁴ МПа.

Приготовление растворов для химического никелирования как кислых, так и щелочных не вызывает трудностей.

В подогретой до 50-60 °С воде растворяют соль никеля, буферизирующие и комплексообразующие добавки и фильтруют. Затем добавляют в кислые растворы

уксусную или соляную кислоту до необходимого значения pH, а в щелочной раствор – аммиак до устойчивой синей окраски раствора, что соответствует $\text{pH} = 8\div 9$. Гипофосфит вводят в раствор непосредственно перед никелированием. В случае применения растворов со стабилизирующими добавками их вводят в раствор также перед началом процесса.

Допускается применение водопроводной воды для приготовления растворов. Вода с повышенной жесткостью отрицательно влияет на процесс химического никелирования и для приготовления растворов непригодна.

Осадок химического никеля на упрочняемую поверхность инструментов и иной технологической оснастки чаще всего получают из раствора, содержащего, г/л: серноокислого никеля 30; уксуснокислого натрия 10; гипофосфита натрия 10; тиосульфата натрия 0,007; уксусной кислоты 2 мл/л; хромовокислого свинца до насыщения. Кислотность раствора $\text{pH} = 4,2\div 4,8$; температура 90-92 °С; плотность загрузки 1 дм²/л. Толщина слоя осадка 6-9 мкм за 30-40 мин; толщина покрытия 15-18 мкм. После никелирования инструмент или детали подвергают термообработке в течение 1 ч при температуре 350-400 °С.

Слой твердого никеля можно осадить химическим способом из состава, г/л: кристаллический серноокислый никель 80; фосфорноватистоокислый натрий 24; уксуснокислый натрий 12; борная кислота 8; хлористый натрий 6. Пористость в слое получают травлением в течение 20-60 с в ванне, содержащей фтористый аммоний и плавиковую кислоту. Способ позволяет повысить стойкость пресс-форм для литья под давлением, штампов, лезвийных инструментов (сверл, метчиков, разверток и др.).

Если в никельсодержащий раствор ввести мелкодисперсные твердые вещества типа алмаза, карбидов или нитридов бора, вольфрама, кобальта, хрома, ванадия и др., то при восстановлении никеля из суспензии образуется комплексный осадок с высокой износостойкостью.

Например, покрытие алмазным порошком, закрепляемым химически осажденным слоем никеля, применяют для упрочнения колец уплотнения газовых турбин и насосов с высокой подачей, нагревательных барабанов, фрикционных дисков, нитеводителей, пресс-форм для изготовления бакелитовых деталей, шнеков для термопласт-автоматов, а также рабочих поверхностей калибров, микрометрических и других измерительных приборов.

Метод химического нанесения никеля с твердыми наполнителями позволяет точно контролировать его толщину. Применяемые в этом случае никель-фосфорные сплавы могут быть после нанесения подвергнуты термической обработке (например, 24 ч при температуре 270 °С или 1 ч при температуре 400 °С), что обеспечивает повышение твердости до 1000 HV. Рекомендуемые параметры осажденного алмазного защитного слоя: объемное содержание алмазов 20-25% (допустимо до 40%); толщина слоя покрытия 25-50 мкм; твердость никелевой основы 1000-1200 HV; коэффициент трения 0,08-0,2 на синтетическом волокне.

Износостойкость металлических пресс-форм, предназначенных для изготовления изделий из пластмассы, бакелита, фосфора и электрофосфора, повышают химическим нанесением многослойного композиционного покрытия, в котором первый слой представляет собой химическое никелевое покрытие, а последующие состоят из никеля, содержащего оксиды, карбиды, металлы, алмазный порошок, бориды, нитриды и другие материалы. Для улучшения условий приработки инструмента в наружных слоях покрытия осаждают более мягкие компо-

ненты, например электрокорунд, а во внутренних – более твердые, например карбид бора. После нанесения всех слоев покрытие подвергается термической обработке при температуре 200-750 °С в течение 0,25-48 ч. Износостойкость многослойных покрытий выше, чем однослойных. Изношенное покрытие может быть удалено химическим способом и после предварительной подготовки поверхности восстановлено.

Химическое никелирование стали, ковара, инвара, суперинвара может осуществляться как в кислых, так и щелочных растворах. Подготовку поверхности для химического никелирования выполняют теми же способами, что и при гальваническом нанесении покрытия.

Из кислых растворов рекомендуется раствор состава, г/л: сернокислого никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 20; уксуснокислого натрия $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 10; фосфорноватистокислого натрия (гипофосфита натрия) $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 25; 98%-ной уксусной кислоты CH_3COOH 6,2-6,5 мл/л; тиомочевины NH_2CSNH_2 0,003. Температура раствора 90-94 °С. $\text{pH} = 4,1 \div 4,3$, плотность загрузки 1 $\text{дм}^2/\text{л}$, скорость осаждения покрытия 10-12 $\text{мкм}/\text{ч}$.

Тиомочевину применяют в качестве стабилизирующей добавки, предохраняющей раствор от самопроизвольного разложения в процессе работы.

Гипофосфит, введенный в раствор в количестве 25 г/л, обеспечивает непрерывную работу (при указанной плотности загрузки) в течение 2,5-3,0 ч и дает возможность наносить покрытие 36-42 мкм . При уменьшении плотности загрузки до 1 $\text{дм}^2/\text{л}$ в растворе можно получить покрытие большей толщины. По истечении 2,5-3 ч раствор рекомендуется корректировать, добавляя в него соль никеля, гипофосфит и тиомочевину до первоначального состава. Уксуснокислый натрий при корректировании не добавляют.

При низких значениях $\text{pH} = 4,1 \div 4,3$ не происходит выпадения фосфитов, ухудшающих качество покрытия. В процессе работы необходимо поддерживать постоянное значение pH раствора, добавляя в него 10 мл/л 2,5%-ного раствора щелочи через каждые 30 мин работы, что обеспечивает сохранение постоянной скорости осаждения покрытия. Раствор указанного состава имеет ряд преимуществ перед другими кислыми растворами: не содержит дефицитных и других материалов, стабилен в работе и дает возможность многократного использования.

Щелочный раствор для никелирования этих металлов содержит, г/л: никеля сернокислого $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или хлористого $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 45; хлористого аммония NH_4Cl 50; лимоннокислого натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 45; фосфорнолимоннокислого натрия (гипофосфит натрия) $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 20; 25%-ного аммиака NH_4OH до $\text{pH} = 8 \div 9$. Температура раствора 75-92 °С, плотность загрузки раствора 2 $\text{дм}^2/\text{л}$, скорость осаждения покрытия 8-10 $\text{мкм}/\text{ч}$.

После нанесения покрытия детали подвергают термической обработке при 200-220 °С в течение 1-2 ч с целью снятия внутренних напряжений. Для повышения твердости детали нагревают до температуры 400 °С в течение 1 ч.

Снятие недоброкачественного никелевого покрытия проводят в растворе, содержащем: серной кислоты H_2SO_4 (плотность 1,84 $\text{г}/\text{см}^3$) 1 объем. доля; азотной кислоты HNO_3 (плотность 1,4 $\text{г}/\text{см}^3$) 2 объем. доли; сернокислое (оксидное) железо $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 5-10 г/л. Температура раствора 20 °С, плотность загрузки 1 $\text{дм}^2/\text{л}$.

Для снятия некачественного покрытия можно применять раствор, состоящий из 7 объем. частей азотной кислоты (плотность 1,4 $\text{г}/\text{см}^3$) и 3 объем. частей 98%-ной уксусной кислоты.

Химическое никелирование меди и ее сплавов. Медь не является каталитическим металлом для реакции восстановления никеля гипофосфитом. Поэтому для начала процесса после погружения детали в раствор никелирования необходимо создать ее контакт в течение нескольких секунд с железной или алюминиевой проволокой.

Для никелирования применяют как кислые, так и щелочные растворы, содержащие, г/л:

- 1) сернокислого никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 20; уксуснокислого натрия $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 10; гипофосфита натрия $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 10; 98%-ной уксусной кислоты CH_3COOH до pH 4,5÷5 [температура раствора 82-86 °С, плотность загрузки 1 дм²/л, скорость осаждения 10-12 мкм/ч (раствор однократного действия)];
- 2) уксуснокислого никеля $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Ni}$ 15; гипофосфита натрия $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 10; 98%-ной уксусной кислоты CH_3COOH 6,2-6,5 мл/л (температура раствора 90-94 °С, плотность загрузки 2 дм²/л, скорость осаждения 10-12 мкм/ч, pH = 4,1÷4,3);
- 3) сернокислого никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или хлористого никеля $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 45; хлористого аммония NH_4Cl 50; лимоннокислого натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 45; гипофосфита натрия $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 20; 25%-ного аммиака NH_4OH – до pH = 8÷9 температура раствора 75-92 °С, плотность загрузки 1 дм²/л, скорость осаждения покрытия 18-20 мкм/ч (раствор многократного действия)]. Корректирование осуществляется концентрированными растворами соли никеля и гипофосфита, а также добавлением аммиака.

Снятие некачественного никелевого покрытия осуществляют в растворе, содержащем: серной кислоты H_2SO_4 (плотность 1,84 г/см³) 1 объем. доля; азотной кислоты HNO_3 (плотность 1,4 г/см³) 2 объем. доли; сернокислого (окисного) железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 5-10 г/л; температура раствора комнатная, плотность загрузки 1 дм²/л.

Химическое никелирование алюминия применяют для защиты изделий от коррозии, повышения их электропроводности, износостойкости, твердости, обеспечения возможности пайки и др. Процесс может осуществляться как в кислом, так и в щелочном растворе.

Для надежного обеспечения прочности проводят предварительную двойную цинкатную обработку никелируемой поверхности. Первую обработку выполняют в растворе, содержащем, г/л: окиси цинка ZnO 95-105; едкого натра NaOH 450-550. Температура раствора комнатная, время обработки 15-30 с.

После цинкатной обработки снимают цинк в растворе комнатной температуры, содержащем 300-400 г/л азотной кислоты (плотность 1,4 г/см³) в течение 15-25 с. Затем проводят повторную цинкатную обработку в том же растворе, что и первая цинкатная обработка, и по тому же режиму.

Вместо цинкатной обработки алюминия можно производить его цинкование в аммиачном электролите, содержащем, г/л: серного цинка $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 50-60; хлористого аммония NH_4Cl 240-280; борной кислоты H_3BO_3 20-25; мездрового клея 1-2. температура раствора 18-25 °С; pH = 5,6÷5,7, катодная плотность тока 0,4-0,7 А/дм²; время обработки 3-5 мин.

Для подготовки поверхности алюминия перед нанесением покрытия может быть использован также раствор, содержащий хлористый никель $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 40 г/л;

ортофосфорную кислоту H_3PO_4 (плотность $1,7 \text{ г/см}^3$) 1 л. Температура раствора $40-50 \text{ }^\circ\text{C}$, время обработки 10-20 с.

В результате обработки алюминия в первом растворе осаждается ровный слой цинка, а при обработке во втором растворе – слой контактного никеля. По полученным слоям может наноситься покрытие тем или иным способом.

Перед химическим никелированием алюминия на его поверхность под тонким слоем контактного никеля из раствора хлористого никеля с соляной кислотой, содержащего, г/л: хлористого никеля $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 200; соляной кислоты HCl 50-80. Катодная плотность тока 2-3 $A/дм^2$, время обработки 2-3 мин, аноды никелевые.

Обработке должны предшествовать обычные операции подготовки поверхности алюминиевых деталей перед нанесением покрытия: обезжиривание, травление в щелочи, осветление в азотной кислоте.

Операции подготовки поверхности деталей из алюминиевых сплавов марок Д1, Д16, АМц перед химическим никелированием в кислом растворе следующие: травление в растворе, содержащем 100 г/л едкого натра и 40 г/л хлористого натрия, при $60 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 с; осветление в течение 5-10 с в 35%-ном растворе азотной кислоты; матирование в течение 60 с в растворе, состоящем из 1 объема части плавиковой кислоты и 2 объема частей соляной кислоты; декапирование в течение 60 с в 5%-ном растворе соляной кислоты.

Для химического никелирования алюминия рекомендуется тот же кислый раствор со стабилизирующей добавкой (тиомочевинной), что и для никелирования стали.

Применяют также раствор на основе уксуснокислого никеля следующего состава, г/л: уксуснокислый никель $(CH_3COO)_2Ni$ 15; фосфорноватистокислый натрий (гипофосфит натрия) $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 10; 98%-ная уксусная кислота CH_3COOH (мл/л) 6,2-6,5; тиомочевина NH_2CSNH_2 0,002-0,003. Температура раствора $(90 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$, плотность загрузки $2 \text{ дм}^2/л$, скорость осаждения 10-12 мкм/ч , $pH = 4,1 \div 4,3$.

Щелочной раствор для никелирования алюминия имеет следующий состав, г/л: сернокислый никель $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 25 или хлористый никель $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 25; лимоннокислый натрий $Na_3C_4H_5O_7 \cdot H_2O$ 50; хлористый аммоний NH_4Cl 35; фосфорноватистокислый натрий (гипофосфит натрия) $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 30; 25%-ный аммиак NH_4OH до $pH = 8 \div 9$. Температура раствора $80-88 \text{ }^\circ\text{C}$, плотность загрузки $1 \text{ дм}^2/л$, скорость осаждения 18-20 мкм/ч .

После никелирования для снятия внутренних напряжений проводят термическую обработку в течение 1-2 ч при $200-220 \text{ }^\circ\text{C}$.

Некачественные никелевые покрытия удаляют электрохимическим способом в растворе следующего состава, г/л: серная кислота H_2SO_4 1070-1200; глицерин $C_3H_8O_3$ 8-10. Температура раствора $20 \text{ }^\circ\text{C}$, анодная плотность тока 5-10 $A/дм^2$ напряжение 12 В, катоды свинцовые.

Химическое никелирование титана проводят с целью улучшения его поверхностных свойств (например, паяемости и др.), а также внешнего вида.

На поверхности титана всегда присутствует оксидная пленка толщиной, примерно равной $4,5 \div 5,5 \text{ мкм}$. Эта пленка мешает прочному сцеплению покрытия с основой. Кроме того, оксидная пленка быстро восстанавливается после ее удаления. Поэтому нанесение покрытий на титан связано с большими трудностями из-за необходимости специальной подготовки его поверхности.

Для получения прочного сцепления покрытия с основой необходимо не только удалять оксидную пленку, но необходимо и создавать промежуточный слой из контактно-осажденного металла (например, цинка) или из фторидной, или гидридной пленки, предохраняющей титан от окисления.

Удаление оксидных пленок у детали из титана подвергают гидropескоструйной обработке, травлению или обоим видам обработки.

Для создания фторидной пленки детали из титана травят в растворе следующего состава: азотная кислота HNO_3 (плотность $1,4 \text{ г/см}^3$) 250-300 г/л, 40%-ная фтористоводородная кислота HF 125 г/л. Плотность тока 2 А/дм^2 , напряжение 2-3 В, катоды из коррозионно-стойкой стали 1Х18Н9Т, время обработки 5 мин. Травить (в течение 3-5 мин) можно также в растворе, содержащем 220-240 г/л серной кислоты (плотность $1,81 \text{ г/см}^3$), температура которого 65-70 °С.

Для получения на поверхности гидридной пленки детали из титана обрабатывают в серной или соляной кислоте или в смесях кислот либо для сокращения времени травления подвергают гидropескоструйной обработке, а затем – травлению в концентрированной серной кислоте при температуре 80 °С в течение 2 мин.

Для создания пленки контактного цинка детали из титана обрабатывают в растворе, содержащем: 800 мл/л этиленгликоль $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$; 200 мл/л 40%-ной фтористоводородной кислоты HF ; 100 г фтористого цинка ZnF_2 . Время обработки без тока 1,5-2 мин при $\text{pH} = 1 \div 2$ или под током в течение 2-3 мин при катодной плотности тока $0,1-5 \text{ А/дм}^2$.

После обезжиривания и травления в 40%-ном растворе серной кислоты при температуре 80 °С в течение 30 мин или 35%-ной соляной кислоте при температуре 50 °С в течение 20 мин детали из титана погружают на 2-3 с в активирующий раствор, содержащий 220 г/л сернокислого никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 120 мл/л соляной кислоты HCl (плотность $1,19 \text{ г/см}^3$); 20-40 г/л фтористого аммония NH_4F . В результате обработки образуется тонкая пленка контактно-осажденного никеля, надежно защищающая поверхность титана от окисления и служащая подслоем для дальнейшего осаждения покрытия. На эту пленку можно наносить покрытия как химическим, так и электролитическим способом.

Химическое никелирование можно осуществлять как в кислых, так и в щелочных растворах, составы которых уже приводились ранее.

Прочность сцепления химического никелевого покрытия с поверхностью титана повышается после термической обработки. Если обрабатываются титановые детали с покрытием из химического никеля при температуре 400 °С в течение 1 ч, то прочность сцепления составляет до 150 МПа (по гидридной пленке, полученной травлением в концентрированной соляной кислоте); а поверхностная твердость максимальна. Обработка при более высокой температуре (600-700 °С) обеспечивает прочность сцепления 200-250 МПа при меньшей твердости.

Химическое никелирование магниевых сплавов. Подготовка поверхности магния для нанесения покрытия вызывает трудности из-за его высокой химической активности.

Растворы химического никелирования, применяемые для нанесения покрытия на другие металлы (сталь, медь и др.), непригодны для химического никелирования магния, так как при химическом никелировании одновременно протекают два процесса – травление магния и осаждение никеля.

Состав раствора для химического никелирования магниевых сплавов содержит, г/л: сернокислого никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 20; гипофосфита аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ·

· H₂O 30; пиродифосфорнокислого натрия Na₄P₂O₇ · 10H₂O 50. Температура раствора 50-70 °С, рН = 9÷10.

Перед химическим никелированием изделия из магниевых сплавов травят в 20-30%-ном растворе едкого натра. После химического никелирования изделия подвергают химической обработке при температуре 150-200 °С в течение 1 ч.

Химическое никелирование цинковых сплавов проводят в щелочном пиродифосфатном растворе, содержащем, г/л: никеля хлористого NiCl₂ · 6H₂O или сернокислого NiSO₄ · 7H₂O 25-30; гиподифосфита натрия NaH₂PO₂ · H₂O или калия KN₂PO₂ · H₂O 25-30; пиродифосфата натрия Na₄P₂O₇ · 10H₂O или калия K₄P₂O₇ · 10H₂O 30; карбоната натрия Na₂CO₃ · 12H₂O или калия K₂CO₃ 40-45. Температура раствора 45-50 °С, рН = 9,5÷10,0; скорость осаждения 10-15 мкм/ч. Необходимого значения рН достигают добавлением аммиака.

Перед никелированием детали обезжиривают в растворе обычного состава, промывают в горячей и холодной воде и обрабатывают в горячем 50%-ном растворе едкого натра в течение 20-30 с.

Химическое никелирование свинца, олова и их сплавов проводят в растворе, в который, кроме обычных составляющих (соли никеля и гиподифосфита), вводят фтористый аммоний и диэтанолламин. Никелирование проводят в щелочном растворе, содержащем, г/л: сернокислого никеля NiSO₄ · 7H₂O 25-35; гиподифосфита натрия NaH₂PO₂ · H₂O 15-20; диэтанолламина C₄H₁₁O₂N 50-75; аммония фтористого NH₄F 25-30. Температура раствора 85-95 °С, рН = 8,5÷9,5.

При нанесении покрытия на свинец необходимо контактирование раствора ванны с алюминием.

Химическое никелирование пресс-форм. Перед химическим никелированием пресс-формы обезжиривают в органических растворителях, в горячем щелочном обезжиривающем растворе и декапируют в соляной или серной кислоте. Никелирование проводят в обычном кислотном растворе (табл. 8). Места, не требующие покрытия, изолируют лентой ПВХ или эмалью ХВЛ-21.

Термическую обработку никелированных пресс-форм осуществляют при температуре 400 °С в течение 1 ч в вакууме или без вакуума. При термической

8. Составы растворов для химического никель-фосфатирования

Компонент	Содержание (г/л) компонентов для раствора	
	1	2
Сернокислый аммоний	50	48-50
Сернокислый никель	21	21-23
Водный аммиак 25%-ный, мл/л	20	20
Кислота уксусная (ледяная), мл/л	20	20-22
Гиподифосфит натрия	24	24-25
Сернистый свинец	0,05	-
Ангидрид малеиновый	0,54	1-1,5
Параметр процесса	Номер раствора	
	1	2
Температура, °С	86-88	87-89
Скорость никелирования, мкм/ч	22-24	20-22

обработке в обычной атмосфере на поверхности пресс-форм могут появиться цвета побежалости. Для исключения этого явления на никелированные поверхности пресс-форм перед термической обработкой наносят кистью или тампоном обмазку следующего состава, г/л: окись цинка ZnO 300; борная кислота H_3BO_3 80-100.

При износе пресс-формы в процессе эксплуатации можно произвести повторное никелирование без снятия прежнего покрытия. В случае применения пресс-форм, покрытых химическим никелем, для изготовления резиновых изделий во избежание прилипания резины на поверхность пресс-форм наносят силиконовую смазку или натирают ее графитовым карандашом.

Никель-фосфатирование. Химические никель-фосфорные покрытия могут быть использованы: для повышения коррозионной стойкости изделий; создания лучших декоративных (по сравнению с гальваническим никелированием) качеств; повышения износостойкости новых и восстановления работоспособности изношенных деталей (в том числе и инструмента – калибров, пресс-форм, штампов и т.п.); поверхностного упрочнения деталей различного назначения; повышения эксплуатационной надежности, позволяющей увеличить долговечность работы деталей в 3-7 раз; создания подслоя под пайку деталей; замены более дорогих и дефицитных высоколегированных сталей и цветных металлов на простые углеродистые стали с никелевым покрытием.

Улучшение режущих свойств и стойкости инструментов обеспечивают нанесением на их режущую часть износостойких никель-фосфорных покрытий. Осаждение покрытия осуществляют химическим способом в аммиачно-никелевой цитратной ванне состава, г/л: хлористый никель 30, гипофосфат натрия 10, хлористый аммоний 100. Для поддержания кислотности в пределах $pH = 8 \div 9$ добавляют аммиак. Процесс химического осаждения осуществляется в ванне при температуре $85\text{ }^{\circ}C$. В течение 30 мин на поверхности режущего инструмента осаждается слой никель-фосфора толщиной 5 мкм.

Технологический процесс нанесения покрытия содержит следующие операции: промывку и обезжиривание химическим способом, химическое осаждение никель-фосфорного покрытия, термическую обработку инструмента с нанесенным никель-фосфорным покрытием, нагрев до температуры $400-450\text{ }^{\circ}C$ с последующим охлаждением на воздухе.

Изделия по достижении необходимой толщины покрытия вынимаются из ванны и промываются в проточной горячей воде. В процессе работы раствор проверяют и корректируют. Раствор считают пригодным к работе до наступления помутнения. Корректирование раствора проводят по результатам химического анализа на содержание соли никеля.

Перед взятием пробы в рабочую ванну необходимо долить испарившуюся воду до специальной метки. Анализ раствора на содержание серноокислого никеля в растворе определяют по изменению оптической плотности кроющего раствора с применением фотоколориметра марки ФК. Для этого в две кюветы фотоколориметра вместимостью 50 мл наливают тщательно отфильтрованный исходный раствор, устанавливают "0" гальванометра; одну из кювет вынимают, промывают и наливают в нее отработанный раствор, также тщательно отфильтрованный. После этого стрелка гальванометра должна отклониться от нуля. В эту кювету мерной пипеткой вводят корректирующий раствор (с содержанием никеля 500 г/л) до тех пор, пока стрелка гальванометра не станет на "0". В зависимости от введенного количества корректировочного раствора делают пере-

счет на рабочую ванну в граммах на литр. Гипофосфит натрия вводят пропорционально из расчета, что на 5,5 г израсходованного никеля требуется 5,65 г гипофосфита натрия.

Сернокислый аммонит вводят через одно корректирование в количестве, равном массе никеля; уксусную кислоту – через две-три корректировки из расчета 1-2 мл на литр раствора. Малеиновый ангидрид добавляют по 1 г/л во время каждой корректировки. Величину pH устанавливают, применяя 10%-ный раствор аммиака.

Для раствора № 1 (см. табл. 8) готовят уксусную кислоту и сульфит свинца. Полученный раствор сульфида свинца и уксусную кислоту вводят из расчета 1 мл на 150 мл корректируемого раствора.

Технологический процесс нанесения покрытия содержит операции: промывку и обезжиривание химическим способом, химическое осаждение никель-фосфорного покрытия, термическую обработку инструмента с нанесением никель-фосфорного покрытия, нагрев до температуры 400-450 °С с последующим охлаждением на воздухе.

Контроль толщины покрытия осуществляют либо по замеру его толщины, либо по увеличению массы образца-свидетеля, который помещают в ванну вместе с деталями. Он должен быть изготовлен из того же материала, что и остальные детали. После никелирования детали должны быть гладкими, блестящими, без пузырей, набросов и вздутий.

Снятие недоброкачественного никелевого покрытия с деталей из стали и медных сплавов проводят в растворе следующего состава: 1 объем, часть серной кислоты (плотность 1,84 г/см³), 2 объем, части азотной кислоты (плотность 1,4 г/см³), 5-10 г/л сернокислого (оксидного) железа.

Процесс ведут при комнатной температуре с соблюдением плотности загрузки 1 дм²/л. Допускается производить повторное химическое никелирование со следующей подготовкой поверхности: обезжиривание в венской извести, тщательная промывка, декапирование в соляной кислоте (плотность 1,19 г/см³) с концентрацией 500 мл/л при температуре (20±5) °С в течение 0,5 мин, промывка.

Термическая обработка химического никеля оказывает большое влияние на его свойства. Осадки химически осажденного никеля непосредственно после их получения имеют аморфную структуру, которая при нагреве переходит в кристаллическую. Максимальная твердость (120-980 HV) достигается термической обработкой при температуре 400 °С. В процессе нагрева в никеле образуются фазы твердого фосфора и кристаллы интерметаллического соединения.

Для снятия внутренних напряжений в покрытии и улучшения сцепления покрытия с поверхностью основного металла осуществляют нагрев деталей до температуры 200-220 °С в течение 2 ч.

В результате термической обработки твердость покрытия почти достигает твердости хрома, улучшается прочность его сцепления с основой, увеличивается износостойкость и коррозионная стойкость в различных химических средах.

Оборудование для осаждения химического никеля. При небольших объемах растворов (до 50 л) можно применять стеклянные колбы, фарфоровые бачки, эмалированные чугунные котлы и металлические ванны, футерованные внутри. Материалы для футеровки должны выдерживать температуру до 100 °С, быть кислотостойкими и теплопроводными. Такими материалами могут быть фторо-

пласт, пентапласт, кобальтовая эмаль, стекло, а также мастики на основе хлорвиниловых и эпоксидных смол.

Преимущества никель-фосфорных покрытий – уменьшение силы трения при резании, резкое снижение температуры резания, облегчение выхода стружки, обеспечение высокой износостойкости инструмента. Высокая твердость режущей кромки инструмента (65-68 HRC₃) сохраняется при температуре выше 600 °С. Покрытие особенно ценно при упрочнении и восстановлении инструментов сложной геометрической формы, перезаточка которых проводится по задней поверхности (например, для сверла диаметром 8-35 мм).

Применяемость никель-фосфатных покрытий для упрочнения деталей в соответствии с условиями эксплуатации можно расширить легированием покрытий. Для этого в основной раствор для химического никелирования вводят соли легирующих металлов.

Никель-кобальт-фосфатирование выполняют в целях повышения износостойкости и антифрикционных свойств стальных деталей сложной конфигурации (пресс-формы, измерительный инструмент, крышка клапана, поршень и др.), работающих в условиях трения, при повышенных температурах.

Шероховатость поверхности пресс-формы, на которую наносят никель-кобальт-фосфорное покрытие, $Ra = 0,040 \pm 0,32$ мкм, так как рельеф поверхности покрытия воспроизводит геометрию поверхности детали. Технологические операции по нанесению никель-кобальт-фосфорного покрытия выполняют в следующем порядке:

- химическое обезжиривание в щелочном растворе состава, г/л: едкий натр 40-60; кальцинированная сода 60-70; тринатрийфосфат 20-30; натриевое жидкое стекло 5-9; температура раствора 65-75 °С; продолжительность обработки 27-33 мин;
- промывка в горячей (70-80 °С) проточной воде;
- промывка в холодной проточной воде;
- обезжиривание окисью магния; окись магния смешивают с холодной водой до консистенции негустой кашицы и волосяной щеткой тщательно протирают обрабатываемую поверхность, например пресс-формы, до полного смачивания поверхности;
- промывка в холодной проточной воде до полного удаления окиси магния;
- сушка пресс-формы горячим (70-80 °С) сжатым воздухом, если следующей операцией будет изолирование непокрываемых участков; если же на все поверхности пресс-формы наносится покрытие, то сушка исключается; изолирование участков поверхности пресс-формы, не подлежащих покрытию, осуществляют эмалью ХВ-124, которую наносят кистью; сушку эмалевого покрытия выполняют при нормальной температуре в течение 30 мин, а затем 2 ч при температуре 80-120 °С;
- электрохимическое обезжиривание на катоде в щелочном растворе состава, г/л: едкий натр 25-35; кальцинированная сода 25-35; тринатрийфосфат 15-25; жидкое натриевое стекло 5-15; температура 65-75 °С; плотность тока 4-10 А/дм²; продолжительность обработки 4-6 мин; анодами для обезжиривания служат пластины из катодного никеля Н-2; состав щелочных растворов для химического и электрохимического обезжиривания контролируют не реже одного раза в неделю при односменной работе;

- промывка в горячей (70-80 °С) проточной воде;
- промывка в холодной проточной воде последовательно в двух ваннах; смену воды в промывочных ваннах осуществляют со скоростью 0,7-1 объема в ч; очистку ванн следует проводить не реже одного раза в месяц;
- декапирование в растворе серной кислоты (100 г/л); температура 20-25 °С, продолжительность 2 мин;
- промывка в холодной дистиллированной воде последовательно в двух ваннах;
- нанесение химического никель-кобальт-фосфорного покрытия; в состав раствора входят следующие компоненты, г/л: хлористый никель 15; сернокислый кобальт 15; лимонная кислота 20; хлористый аммоний 50; едкий натр 50; фосфорноватистокислый натрий (гипофосфат) 20; температура раствора 83-87 °С, pH раствора 9-10; скорость осаждения 16-18 мкм/ч; плотность загрузки 1 дм²/л.

Для получения никель-кобальт-фосфорных покрытий толщиной более 18 мкм осаждение проводят в стационарной ванне. Через 1 ч пресс-форму из отработанного раствора переносят в свежеприготовленный или откорректированный по данным химического анализа раствор. Из указанного выше раствора осаждается сплав, содержащий, % (мас. доля): никеля 70-75; кобальта 10-15; фосфора 10-15. Компоненты раствора для получения химического никель-кобальт-фосфорного покрытия следует растворять каждый отдельно в теплой дистиллированной воде при температуре 50-60 °С, едкий натр и гипофосфит натрия – в воде нормальной температуры. Через фильтр из марли и ваты растворы солей сливают в последовательности: вначале раствор хлористого никеля, затем раствор сернокислого кобальта; затем добавляют растворы лимонной кислоты, хлористого аммония и едкого натра. Полученный сложный раствор нагревают до температуры 60-65 °С и в него вводят растворенный в минимальном количестве воды гипофосфит натрия. Температуру раствора доводят до 80 °С, после чего в него загружают деталь. Подвеску для загрузки деталей изготавливают из стальной проволоки.

Ванна для нанесения химического никель-кобальт-фосфорного покрытия на поверхности пресс-форм может быть изготовлена из керамики, фарфора и стекла. Можно использовать в качестве ванн чугунные котлы, а также эмалированные бачки. В процессе нанесения покрытия интенсивно выделяется водород. Для получения покрытия без питтинга необходимо встряхивать и покачивать пресс-форму непосредственно в растворе или перемешивать раствор с помощью сжатого воздуха.

После нанесения покрытия детали промывают в проточной воде нормальной температуры и в воде при температуре 70-80 °С, сушат горячим (70-80 °С) сжатым воздухом и подвергают термической обработке в электрической печи. Пресс-формы с покрытием выдерживают в электрической печи при температуре 325-350 °С в течение 1 ч, а затем охлаждают вместе с печью при открытой дверце. В результате прочность сцепления покрытия с основой превышает прочность сцепления никелевого и хромового покрытий, полученных электролитическим способом. При нагреве покрытых пресс-форм до температуры 325-350 °С образуется двухфазная система, состоящая из Ni₃P и CO₂P. Структурные превращения сопровождаются увеличением твердости покрытия от 500-600 HV (до термообработки) до 1000-1100 HV (после термообработки), т. е. покрытие по твердо-

сти приближается к электролитическому хромовому. Пористость покрытия при толщине 16-18 мкм и более не выявлена.

Пресс-формы, покрытые никель-кобальт-фосфорным сплавом, используют для прессования пластических масс и резин. При прессовании резин не наблюдается прилипания поверхности прессуемой детали к поверхности пресс-формы.

В табл. 9 приведены составы растворов, в которых можно осаждать Ni-Co-P-покрытия на изделия из различных материалов (температура ванны 90-92 °С). Зависимость толщины покрытий из состава раствора и продолжительности кобальтирования характеризуется данными табл. 10. Скорость осаждения Ni-Co-P-покрытий (14-30 мкм/ч) сравнима со скоростью осаждения Ni-P-покрытий. Максимум наблюдается, когда в растворе содержится по 25 г хлористого никеля и хлористого кобальта. Растворы можно корректировать теми же методами, что и для Ni-P-покрытий. Ni-Co-P-покрытия можно осаждать на детали из железных, медных и алюминиевых сплавов, а также из неметаллов. Покрытия блестящие, светлые с серебристым оттенком; типичная для никелевых осадков желтизна отсутствует. Толщина осадков на деталях любой конфигурации равномерная. Составы этих покрытий зависят от соотношения концентрации солей Ni и Co в растворе. При отношении, равном 1 : 1, в осадке содержится около 65% Ni, при соотношении 1 : 2 – около 50% Ni. Отношение Ni/Co в сплаве обычно в 1,4 раза больше, чем в растворе.

Ni-S-P-покрытия осаждают из раствора, содержащего, г/л: хлористого никеля 20; гипофосфита натрия 20; лимоннокислого натрия 50; хлористого аммония 40; сернокислой меди 1,6; pH = 8,8÷9,0; = 80 °С. Введение в раствор до 1,6 г/л сернокислой меди приводит к снижению магнитной индукции. При даль-

9. Состав растворов (pH = 8,3÷8,5) для получения Ni-Co-P-покрытий

Компоненты состава	Содержание компонентов (г/л) для раствора					
	1	2	3	4	5	6
Хлористый никель	18	15	12	10,5	9	25
Хлористый кобальт	3	6	9	10,5	12	25
Гипофосфит натрия	24					
Хлористый аммоний	30					
Лимоннокислый натрий	45					
Аммиак (25%-ный), мл/л	50-60					

10. Зависимость толщины Ni-Co-P-покрытий от состава раствора и продолжительности кобальтирования

Номер раствора	Толщина покрытия (мкм) при продолжительности процесса, мин		
	30	60	90
1	11-12	20	26
2	9-10	16-17	20
3	8-9	13-14	18
4	7-8	15-16	19
5	7-8	14-15	20
6	15	24-25	30

нейшем увеличении концентрации меди содержание фосфора в покрытиях превышает 12% и они немагнитны.

Ni-Fe-P-покрытия в виде тонких двухслойных пленок магнитомягкого сплава создают из растворов следующего состава, г/л:

- хлористый никель 30; хлористое железо 20; калий-натрий виннокислый 50; гипофосфит 25;
- те же компоненты, но при концентрации хлористого железа, 11 г/л.

Температура процесса в обоих случаях 75-90 °С; pH ≈ 11,0.

Ni-Re-P-покрытия получают из кислых растворов (pH ≈ 5,0), составы которых приведены в табл. 11. Процесс ведется при 90-92 °С.

Ni-Co-W-P-покрытия можно получить из хлоридных или сульфидных растворов. Состав хлоридного раствора, г/л: хлористый никель 15; хлористый кобальт 15; вольфрамвокислый натрий 8; гипофосфит натрия 20; лимоннокислый натрий 35; хлористый аммоний 30; аммиак 25%-ный до pH = 9,5. Температура раствора 88-90 °С, скорость осаждения 12 мкм/ч. Состав сульфатного раствора, г/л: сернокислый никель 10; сернокислый кобальт 10; вольфрамвокислый натрий 30; гипофосфит натрия 20; лимоннокислый натрий 35; сернокислый аммоний 30; аммиак 25%-ный до pH = 10. Температура раствора 91-92 °С; скорость осаждения 11,5 мкм/ч (табл. 12).

11. Составы растворов для осаждения Ni-Re-P-покрытий

Номер раствора	Содержание, г/л				Толщина покрытия (мкм) за время осаждения, мин	
	Хлористого никеля	Гипофосфита натрия	Уксусно-кислого натрия	Перрената калия	30	60
1	21	24	10	1,5	10,0	12,3
2	21	24	10	3,0	10,0	10,1
3	21	24	10	4,5	8,1	9,8

12. Составы растворов для получения Ni-W-P и Ni-Co-W-P-покрытий (температура раствора 88-90 °С), параметры процесса нанесения покрытия

Компонент	Содержание (г/л) компонентов для раствора			
	1	2	3	4
Сернокислый никель	-	10-12	-	10
Сернокислый кобальт	-	-	-	10
Хлористый никель	22-24	-	15	-
Хлористый кобальт	-	-	15	-
Сернокислый аммоний	-	5-6	-	30
Хлористый аммоний	35	-	30	-
Гипофосфит натрия	20-22	12-15	20	20
Вольфрамвокислый натрий	6-7	40-41	8	30
Лимоннокислый натрий	40-45	40-45	35	35
Аммиак (25%-ный раствор) до pH	9,7-10	9,7-10	9,5-10	9,5-10
Параметр процесса	Номер раствора			
	1	2	3	4
Скорость осаждения, мкм/ч	9-10	6-7	11-12	8-9

Технологический процесс получения многокомпонентных покрытий не имеет принципиальных отличий от процесса химического никелирования. Изделия в зависимости от материала, из которого они изготовлены, подвергаются соответствующей предварительной подготовке (очистке, обезжириванию, травлению, декапированию и т. п.), после чего загружаются в ванну с раствором.

Никель-борирование, применяемое для повышения износостойкости, твердости и коррозионной стойкости металла, выполняют в растворе, содержащем, г/л: хлористого никеля 80-100; этилендиамина 114-120; едкого натра 40-50; боргидрида натрия 0,8-0,9; фенантропина 0,02-0,25. Покрытия обладают высокой коррозионной стойкостью, износостойкостью и твердостью, фактически беспористые при толщине слоя 5-7 мкм. Другой состав раствора, г/л: хлористый никель 30; этилендиамин 60; едкий натр 40; боргидрид натрия 0,6; азотнокислый таллий 0,1. Составы других растворов для осаждения Ni-B и Co-B-покрытий даны в табл. 13 и 14.

В случае, когда Ni-B-покрытие используют для изготовления паяных деталей, можно применять состав [а. с. 740860 (СССР)], содержащий, г/л: хлористого никеля 10-20; этилендиамина 20-40; едкого натра 20-30; боргидрида натрия 0,9-1,1; азотно-кислого таллия 0,09-0,11; сернокислого гидразина 0,9-1,1; маннита 5-15.

Введение в раствор серно-кислого гидразина и маннита обеспечивает получение светло-серого покрытия с малым содержанием бора. Покрытие обладает свойством создавать высококачественные паяные соединения. Применяют следующие компоненты: никель хлористый $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; этилендиамин – 70%-ный

13. Растворы для осаждения Ni-B и Co-B-покрытий при использовании в качестве восстановления борогидрида натрия, параметры процесса нанесения покрытия

Компонент состава	Содержание (г/л) компонентов в растворах					
	1	2	3	4	5	6
Хлористый никель	30	20	20	-	-	-
Сернокислый никель	-	-	-	33	-	-
Хлористый кобальт	-	-	-	-	10	73
Борогидрид натрия	0,6	0,67	0,67	1	0,5	6,0
Триэтилентетрамин	-	-	-	87	-	-
Едкий натр	40	40	40	40	40	-
Этилендиамин (98%-ный)	60	-	45	-	-	-
Сегнетова соль	-	65	-	-	-	-
Стабилизирующая добавка	0,02	-	-	-	-	-
Трилон Б	-	-	-	-	35	-
Хлористый аммоний	-	-	-	-	-	61
Аммиак (25%-ный раствор) до необходимой pH	14	12-14	11	12-14	12-14	12-14
Параметр процесса	Номер раствора					
	1	2	3	4	5	6
Температура раствора t , °C	90-95	97	97	97	92	95
Скорость осаждения, мкм/ч	10-30	1,5	10,0	2,5	1,0	12,5
Материал основы	сталь, медь, керамика	медь	сталь, бронза, медь	сталь, медь	сталь, медь	сталь

**14. Растворы с боразотными восстановителями
для осаждения Ni-B и Co-B-покрытий, параметры процесса
нанесения покрытия**

Компоненты состава	Содержание (г/л) компонентов в растворах				
	1	2	3	4	5
Хлористый никель	24-48	94	170	24	-
Хлористый кобальт	-	-	-	-	180
Диметилборазан	3-4,8	9,5	37	-	37
Триметилборазан	-	-	-	23	-
Уксусная кислота + уксуснокислый натрий (моль/л)	0,15-0,3	-	-	-	-
Лимоннокислый натрий H ₃ BO ₃	-	-	-	87	-
	-	-	25	-	25
Параметр процесса	Номер раствора				
	1	2	3	4	5
pH раствора	5-5,5	5,4	4,3	6,5	4
Температура раствора, °C	70-75	18	18	98	18
Скорость осаждения, мкм/ч	20-25	1	2	1,8	6
Материал основы	Сталь, медные сплавы	Сталь		Сталь, медные сплавы	Сталь

водный раствор C₂H₈N₂; едкий натр NaOH; боргидрид натрия NaBH₄; азотнокислый таллий TlNO₃, гидразин сернокислый Na₂H₄SO₄; маннит C₆H₁₄O₆.

Приготовление раствора: в 1/2 объема дистиллированной воды, нагретой до температуры 30-40 °C, растворяют хлористый никель и добавляют этилендиамин; в отдельной емкости растворяют едкий натр, часть его добавляют в раствор хлористого никеля с этилендиамином, а в другой части растворяют восстановитель – боргидрид натрия; раствору дают остыть и сливают его, перемешивая, в основной раствор, содержащий хлористый никель, этилендиамин и едкий натр; затем вводят сернокислый гидразин и маннит; раствор тщательно размешивают и выдерживают сутки.

Нанесение покрытия осуществляют при температуре 93-97°C (pH = 12÷13), плотности загрузки 1,6-3,2 дм²/л и периодическом встряхивании в течение 30 мин. Скорость осаждения покрытия 8,7-9,2 мкм/ч, толщина покрытия 6-10 мкм.

Перед нанесением покрытия осуществляют обычную предварительную подготовку поверхности в зависимости от типа покрываемого материала.

При росте концентрации борогидрида натрия в растворе от 0,6 до 1,8 г/л возрастает и скорость осаждения покрытий. Однако стабильность раствора, особенно при температуре процесса 90-95 °C, снижается и возникает опасность его разложения. Поэтому в исходном растворе целесообразно иметь 0,6-0,8 г/л борогидрида натрия, а в ходе никелирования постепенно увеличивать его концентрацию.

Осаждение покрытий из борогидридных растворов возможно лишь при pH = 1÷14. При pH < 10 раствор разлагается. С повышением температуры процесса должна соответственно увеличиваться и pH, что также способствует росту скорости реакции. Для создания требуемой щелочной среды могут быть использованы гидроокиси щелочных металлов или тетраметиламмония, а также хлористый аммоний. Возможное при высокой щелочности снижение стабильности

раствора и выпадение в осадок гидроксида металла предотвращается введением комплексообразователей, например, аминов или аммиака. Последние также могут обеспечить требуемое рН.

При повышении концентрации едкого натра с 20 до 60 г/л скорость осаждения покрытий увеличивается; добавление в этом случае в раствор стабилизирующей добавки (соединения $TiNO_3$) способствует сохранению оптимального значения рН и соответственно оптимальной концентрации восстановителя (борогидрида натрия). Это препятствует его непроизводительному расходу в побочной реакции гидролиза и повышает скорость осаждения покрытия до 15-20 мкм/ч.

В качестве *комплексообразующей добавки* в борогидридных растворах используют главным образом этилендиамин. Увеличение молярного соотношения концентраций этилендиамина и хлористого никеля повышает скорость осаждения покрытия. Так, при их отношении, равном 8 : 1 или 10 : 1, скорость осаждения покрытия достигает 25 мкм/ч. Возрастает также и стабильность растворов.

Стабилизаторы, используемые в отдельности или совместно, повышают стабильность раствора с 55-60 до 90-95%; количество осажденного на изделиях покрытия увеличивается от 75-80 до 150-200 мг. Рекомендуется применять стабилизаторы с более широким пределом концентраций, особенно смешанные: меркаптофталевою кислоту (0,5 г/л) и ацетат свинца (0,04 г/л). При использовании раствора, содержащего: хлористого никеля 30, борогидрида натрия 1, этилендиамина 60 мл/л, рН раствора составляет 13-13,5, а температура 90-95 °С. Пределы допустимых концентраций серосодержащих добавок зависят от их природы и колеблются от 0,0003 (для тиофена) до 10 г/л (для меркаптофталевоых кислот). Содержание бора в Ni-B-покрытиях в зависимости от состава раствора указано в табл. 15; скорость осаждения Ni-B-покрытия в зависимости от вида стабилизирующих добавок в растворы – в табл. 16; температурные режимы использования растворов с борозотными восстановителями – в табл. 17.

15. Состав растворов и содержание бора в Ni-B-покрытиях, параметры процесса нанесения покрытия

Компоненты состава	Содержание (г/л) компонентов в растворах				
	1	2	3	4	5
Хлористый никель	30	30	30	30	12
Этилендиамин (70%-ный), мл/л	86	86	86	-	4
То же (50%-ный), мл/л	-	-	-	120	-
Гидроокись натрия	40	40	40	40	4
Борогидрид натрия	1,2	1,2	1,2	1	-
Фтористый натрий	-	-	-	1	-
Ацетат таллия	-	0,1	-	0,1	-
Ацетат свинца	-	-	0,04	0,04	-
2-меркаптобензотиазол	-	-	0,005	-	-
Борогидрат тетраметиламмония	-	-	-	-	2
Пирофосфат калия	-	-	-	-	50
Тиосульфат натрия	-	-	-	-	0,012
Содержание бора, % (мас. доля)	5,7	4,3	6,4	6,0	6,0
Параметр процесса	Номер раствора				
	1	2	3	4	5
рН раствора	13-14	13-14	13-14	13-14	13-14
Температура раствора, °С	95	95	95	98	60

16. Скорости осаждения Ni-B-покрытия в зависимости от вида стабилизирующих добавок в растворы

Стабилизатор	Оптимальная концентрация в растворе, г/л	Скорость осаждения покрытия, мкм/ч
Тиогликолевая кислота	0,001	6
Тиодигликолевая кислота	0,8	6
Тиофенол	0,0003	6
Тиосалициловая кислота	0,04	12
Ацетат таллия	0,1	28
Ацетат свинца	0,04	18

17. Рекомендуемые температурные режимы для растворов никелирования с борзотными восстановителями

Восстановитель	Температура раствора, °С
Монометилборазан	25-35
Диметилборазан	27-38
Диэтилборазан	70-80
Триметилборазан	60-80

Эпиламирование

Эпиламирование выполняют в специальных растворах с поверхностно-активными веществами, снижающими количество поверхностной энергии, степень адгезии контактирующих материалов, локализирующих поверхностные микротрещины, и ограничивающими возможность их роста. Основная особенность вещества этого класса – высокая адсорбционная способность, в результате которой на обрабатываемой поверхности образуются разделительные барьерные пленки с очень низким запасом поверхностной энергии – *эпиламы*.

Эпиламирующие растворы – это растворы с высокомолекулярными фторсодержащими поверхностно-активными веществами во фторсодержащих растворителях – хладоне 113, смеси хладонов 112 и 113, хладоне 114В2 и др. Из раствора фтор адсорбируется на поверхности в виде мономолекулярного или близкого к нему по своим свойствам слоя, резко снижая микротвердость поверхностного слоя и, следовательно, поверхностное напряжение и запас энергии.

Эпиламирующий состав является бесцветной подвижной жидкостью, негорючей, малотоксичной, плотность которой 1570-1590 кг/м³, а вязкость $1 \cdot 10^{-3} \div 1,20 \cdot 10^{-3}$ Па · с. Нерастворим в углеводородных растворителях. Смазочные масла в эпиламированных узлах трения прочно удерживаются в рабочей зоне. Штамповый инструмент после эпиламирования смазывают минеральным маслом. Эпиламированные режущие инструменты используют с применением СОЖ или с введением любого минерального масла в зону резания.

Технология обработки составом проста, не требует специального оборудования, высокопроизводительна, может быть использована непосредственно на рабочем месте в производственных условиях при температуре окружающей среды. Высокоэффективную эпиламирующую обработку применяют с целью повышения износостойкости поверхностей деталей машин и особенно для увеличения стойкости инструментов всех типов, используемых в различных отраслях