

Химическое меднение пленок полиэтилена (ПЭ), полиэтилентерефталата (ПЭТФ), полиамида (ПМ) производят в ванне, составленной из следующих двух растворов, г:

- 1) сернокислая медь 31,8; хлористый никель 8,2; формалин 78,6; вода 530 мл;
- 2) гидроокись натрия 23,9; сегнетова соль 95,5; безводная сода 8,5; вода 532 мл.

После смешения раствор фильтруют и добавляют в него в качестве стабилизатора 0,01 г/л диэтилдитикарбамата. Температура процесса комнатная; продолжительность меднения 5-10 мин. Адгезионная прочность покрытия составляет для ПЭТФ и ПЭ 1,0 МПа, для ПМ 1,5 МПа, что удовлетворяет техническим условиям. Ni-P-слой толщиной 1 мкм снижает газопроницаемость пленок ПМ, ПЭ и ПЭТФ по воздуху и гелию на один порядок. Многослойные никелевые и медные покрытия на пленках ПЭ и ПЭТФ при суммарной толщине металлического покрытия от 0,8 до 2 мкм снижают газопроницаемость по воздуху и гелию на два порядка.

### Химическое никелирование пластмасс

Нанесение металлических покрытий на неметаллические материалы – пластмассы, стекло, фарфор, керамику, кварц и др. – проводится с целью получения токопроводящего слоя на их поверхности для последующей гальванической металлизации.

Технология металлизации термопластичных (винипласт) и термореактивных (текстолит и гетинакс) пластмасс включает матирование, сенсбилизацию, активирование и собственно никелирование (химическое и электрохимическое). Матирование осуществляют в растворе, содержащем 15 г двуххромовокислого калия, 100 мл серной кислоты (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>) и 100 мл воды; сенсбилизацию – в растворе двуххлористого олова (20 г/л) и соляной кислоты (70 мл/л) в течение 5 мин при комнатной температуре; активацию – в растворе хлористого палладия (1 г/л) при pH = 2 в течение 10 мин при комнатной температуре.

Химическое никелирование проводят в растворе состава, г/л: сернокислый никель 25, гипофосфит натрия 19, гидроокись аммония 0,64, уксусная кислота 1,2, уксуснокислый натрий 6,0, сернокислый аммоний 1,4, борная кислота 1,2; pH = 5,5-5,8 (поддерживается в 10%-ном растворе серной кислоты). Дорасшивают никелевый слой до нужной толщины электрохимическим путем. Перед загрузкой в ванну изделия в течение 2-3 с декапируют при комнатной температуре в растворе 18-20 г/л соляной кислоты и завешивают в ванну с сульфаминовым электролитом и органическими добавками.

Изделия из полистирола обезжиривают, выравнивают напряжения, травят, сенсбилизуют, активируют, обрабатывают в растворе гипофосфита кальция, химически никелируют. Обезжиривание проводят в растворе состава, г/л: фосфат натрия 20, карбонат натрия 20, химикат “Прогресс” (20%-ный) 16-20 мл/л или детергент ОП-7 (ОП-10, алкамон ОС) 20,  $t = 5 \div 10$  мин при температуре 50-60 °С и перемешивании (барботированием или мешалкой). Промывка в теплой и холодной воде. Выравнивание внутренних напряжений и упорядочение структуры, что способствует травлению, производят обработкой в смеси спирт-ацетон в соотношении 3:1, после чего изделия промывают водой.

Травление осуществляют в растворе состава, г: бихромат калия 75, сульфат меди 3, сульфат железа 3, вода 420 мл, серная кислота (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>) 900 в режиме  $t = 30 \div 50$  °С,  $\tau = 15$  мин. При 50 °С в 1 л травильной смеси можно об-

работать до 2 м<sup>2</sup> поверхности. Качество травления проверяют по гидрофильности поверхности изделия (пленка воды после смачивания должна удерживаться в течение 15-20 с). Шероховатость определяют под микроскопом при увеличении в 500-1000 раз. После травления изделия тщательно промывают.

Сенсибилизацию проводят в растворе: 50 г/л хлорида олова, 45 мл/л концентрированной соляной кислоты и 2 г/л металлического олова при  $\tau = 1 \div 2$  мин, комнатной температуре и тщательной промывке изделий.

Активирование ведут в растворе: 0,5 г/л хлористого палладия и 10 мл/л концентрированной соляной кислоты при комнатной температуре в течение  $\tau = 1 \div 2$  мин.

Обработка в растворе гипофосфита натрия позволяет восстанавливать палладий на поверхности изделия до металлического и поглощать его избыток в растворе. Для этого изделия на 30 с завешивают в ванну с 5%-ным раствором гипофосфита натрия при комнатной температуре.

Химическое никелирование осуществляют в растворе состава, г/л: хлористый никель 5, гипофосфит натрия 15, янтарная кислота 12, едкий натр 4, фторид натрия 1; рН = 5-6, плотность загрузки 2 дм<sup>2</sup>/л, температура 20-60 °С. Толщина слоя за 15 мин никелирования достигает 0,2-0,5 мкм, что достаточно для последующего доращивания его гальваническим путем. В 1 л раствора можно (без корректирования) покрыть до 40 дм<sup>2</sup> пластмассы. В случае повторного использования раствор фильтруют и добавляют соль никеля. После химического никелирования детали промывают водопроводной, а затем дистиллированной водой, после чего их высушивают или хранят в емкости с дистиллированной водой.

Технология металлизации оргстекла предусматривает матирование или гидрофилизацию, сенсибилизацию, активирование и химическое никелирование. Матирование проводят механической или химической обработкой (травлением); гидрофилизацию – 5-30-минутной обработкой при комнатной температуре в водных солянокислых растворах олова, содержащих 0,1 моль/л двуххлористого олова и 0,12 моль/л соляной кислоты. В этом же растворе одновременно происходит и сенсибилизация изделий, которые промывают в проточной дистиллированной воде.

Химическое никелирование осуществляют в растворе состава, моль/л: хлористый никель 0,1, гипофосфит кальция 0,1, уксуснокислый натрий 0,06; рН = 5 (регулируют раствором соляной кислоты), температура 50-60 °С, скорость осаждения 0,3 мкм/ч. По техническим условиям достаточен слой толщиной 0,1 мкм.

Химическую металлизацию полимерных пленок производят с целью создания на них токопроводящих слоев или повышения непроницаемости по отношению к газам и жидкостям. Предварительная обработка пленок включает химическое травление или облучение в тлеющем разряде, что обеспечивает хорошую смачиваемость поверхности и прочность сцепления с ней покрытия.

Пленки полиэтилена (ПЭ), полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и полиамида (ПМ) обезжиривают в растворе из 740 мл серной кислоты, 40 г бихромата натрия и 250 мл воды при 70-75 °С. Продолжительность операции для ПЭ (толщина покрытия 120 мкм) 2-5 мин, для ПЭТФ (толщина 20 мкм) около 1 мин, для ПМ (толщина 10 мкм) 5 с. Пленки ПЭ и ПЭТФ протравливают в 20%-ном растворе едкого натра при 50-60 °С. Продолжительность обработки пленок ПЭ 2-5 мин, пленок ПЭТФ – около 1 мин. Полиамидную пленку в щелочи не обрабатывают. Сенсибилизацию ведут в растворе с 10 г/л хлористого олова и 40 мл/л соляной кислоты в течение 5 мин при комнатной температуре. Затем промывают в проточной водопроводной и дистиллированной воде. Активирование проводят

в растворе хлористого палладия (0,5 г/л) при  $pH = 2,5 \div 3,5$  в течение 5 мин при комнатной температуре, с последующей промывкой в проточной и дистиллированной воде. Химическое никелирование осуществляют в растворе состава, г/л: хлористый никель 30, гипофосфит натрия 10, уксуснокислый натрий 10, лимоннокислый натрий 45, сульфид свинца 0,005-0,01;  $pH = 5$ , температура  $82 \pm 2$  °С. Продолжительность никелирования для получения покрытия толщиной 1 мкм составляет: для ПЭ 5-10 мин, для ПЭТФ и ПМ 2 мин.

Подготовка пленок фторопласта к металлизации включает обработку в тлеющем разряде при напряжении 1500 В в течение 10-15 мин. Сенсибилизацию осуществляют в том же растворе, что и для предыдущих пленок, при комнатной температуре, с выдержкой 15-20 мин; активирование – в том же растворе,  $\tau = 15$  мин при 80 °С. Химическое никелирование выполняют в щелочном растворе состава, г/л: хлористый никель 30, хлористый аммоний 50, гипофосфит натрия 10, лимоннокислый натрий 60, сульфид свинца 0,01,  $pH = 8 \div 9$ , температура  $80 \pm 2$  °С.

При нанесении на пленки ПЭ и ПЭТФ многослойных покрытий их первичный слой дополнительно активируют в течение 10-15 с.

Стеклопластик никелируют по следующей технологии. Пескоструйная обдувка абразивом (электрокорундом зернистостью 8-12) при давлении воздуха 0,1-0,15 МПа. Затем обдувка чистым воздухом для удаления пыли с изделий. Обезжиривание в растворе состава, г/л: кальцинированная сода 20, тринатрийфосфат 20, детергент ОП-7 или ОП-10 3, температура 50-60 °С. Продолжительность операции 10-15 мин. Травление в растворах состава, мл/л: 1) серная кислота 120, фтористоводородная кислота (40%-ная) 120, хромовый ангидрид 60 г/л; 2) фтористоводородная кислота (40%-ная) 40, фтористый аммоний 18 г/л.

Сенсибилизацию выполняют в растворе, содержащем 25 г/л хлористого олова и 40 мл/л соляной кислоты; температура комнатная, выдержка 1-3 мин. Для очень гладких поверхностей – до 30 мин. Ввиду малой стойкости раствор для сенсибилизации целесообразно приготавливать в небольших количествах и хранить в темных сосудах. Активирование поверхности проводят в растворе хлористого палладия (0,5-1 г/л) и соляной кислоты (8-10 мл/л); температура комнатная, выдержка 1-3 мин. Затем изделия тщательно промывают. Восстанавливают палладий в растворе гипофосфита (30 г/л) при температуре 70-80 °С в течение 10-20 мин. Химическое никелирование проводят в растворе состава, г/л: сернокислый никель 25, гипофосфит натрия 25, хлористый аммоний 35, лимоннокислый натрий 50, аммиак (25%-ный) до  $pH = 8 \div 9$ . Температура раствора 80-88 °С. Можно использовать работающий при комнатной температуре раствор, г/л: гипофосфит никеля 26,7, борная кислота 1,2, сернокислый аммоний 2,6, уксуснокислый натрий 4,9,  $pH = 5,5 \div 6,0$ , скорость никелирования 1 мкм/ч.

Процесс осаждения магнитных сплавов Ni-Fe-P на лавсан включает операции матирования, обезжиривания, травления, сенсибилизации, активирования и никелирования. После каждой операции изделие промывают. Матирование производят травлением или нанесением адгезионного слоя на основе смол ВХВД-40,37 с наполнителем – немагнитным порошком  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Величина частиц – менее микрона. Могут быть использованы смолы без наполнителей. Обезжиривание ведут в растворе тринатрийфосфата (20 г/л) в течение 10 мин с последующей промывкой в дистиллированной воде. Затем обрабатывают в 25%-ном растворе едкого натра с натрийлаурилсульфатом при температуре 90 °С в течение 6-10 мин с последующей промывкой в горячей и холодной воде.

Травление проводят в 25%-ном растворе соляной кислоты 1 мин при комнатной температуре с последующей промывкой в холодной воде и сушкой. Сенсибилизация выполняется в растворе двухлористого олова (10 г/л) при комнатной температуре 2-3 мин с последующей промывкой в дистиллированной воде при комнатной температуре. Активирование проводят в растворе хлористого палладия (0,5 г/л) при комнатной температуре в течение 1 мин с последующей промывкой в дистиллированной воде. Никелирование осуществляют в растворе состава, г/л: хлористый никель 13,3, железистосерноокислый аммоний 9,6, сегнетова соль 80,5, гипофосфит натрия 10, едкий натр до  $\text{pH} = 9$ , температура 80 °С.

Более высокие магнитные свойства получают на лавсановой пленке, никелированной в растворе с  $\text{pH} = 9$  при температуре 80 °С, толщине слоя 0,3 мкм и скорости осаждения 0,2 мкм/мин.

Технологический процесс химического никелирования стеклопластика перед гальванической металлизацией предусматривает, что перед нанесением слоя химического покрытия пластмассу подвергают обработке абразивом, обдувке воздухом, обезжириванию, травлению, сенсибилизации, активации, восстановлению палладия в растворе гипофосфита (как описано выше), а затем наносят химический никель в растворе следующего состава (в г/л): никель серноокислый  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  25, аммоний хлористый  $\text{NH}_4\text{Cl}$  35, натрий лимоннокислый  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \times n\text{H}_2\text{O}$  50, гипофосфит натрия  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  30, аммиак  $\text{NH}_4\text{OH}$  25%-ный до  $\text{pH} = 8-9$ . Температура раствора 80-88 °С.

Представляет интерес раствор для химического никелирования, работающий при комнатной температуре и содержащий (г/л): гипофосфит никеля  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  26,7, кислота борная  $\text{H}_3\text{BO}_3$  1,2, алюминий серноокислый  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  2,6, натрий уксуснокислый  $\text{CH}_3\text{COONa} \times 3\text{H}_2\text{O}$  4,9. Скорость осаждения 1 мкм/ч,  $\text{pH} = 5,5 \div 6,0$ .

Затем по подслою химического никеля наносят гальваническим способом медь толщиной 12-15 мкм при плотности тока 1-2 А/дм<sup>2</sup> из обычного кислого электролита следующего состава (в г/л): медь серноокислая  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  200-250, кислота серная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  50.

С целью создания блестящей поверхности проводят осаждение гальваническим способом блестящего никеля в электролите следующего состава (в г/л): никель серноокислый  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  280-300, никель хлористый  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  45, кислота борная  $\text{H}_3\text{BO}_3$  30, сахарин  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$  1,1,4-бутиндиол  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$  0,5, фталимид  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$  0,1. Температура раствора 50-60 °С,  $\text{pH} = 3,5-4$ , плотность тока 3-15 А/дм<sup>2</sup>.

На блестящий никель толщиной 7 мкм наносят хром толщиной 0,5-1 мкм из обычного электролита хромирования.

В промышленности широко используются алюминиевые трубчатые детали, у которых соединение фланцев с трубой осуществляется методом склеивания эпоксидными клеями с наполнителями.

Для металлизации клеевого шва применяется та же технология, что и для металлизации диэлектриков. Перед металлизацией клеевой шов зашкуривают с целью придания его поверхности шероховатости, обезжиривают протиранием тампоном, смоченным органическим растворителем, и активируют раствором хлористого палладия следующего состава: палладий хлористый  $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  1 г/л; кислота соляная  $\text{HCl}$  (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>) 10 мл/л.

Нанесение активирующего состава осуществляется кистью в три-четыре приема с промежуточной сушкой каждого слоя на воздухе.

Перед химическим никелированием погружают клеенные детали в раствор, содержащий 30 г/л гипофосфита натрия при температуре 70-80 °С, и выдерживают в течение 20 мин для восстановления нанесенного слоя палладия.

После восстановления палладия и промывки детали погружают в обычный кислый раствор химического никелирования и наносят покрытие толщиной не менее 15 мкм.

Перед химическим никелированием клевого шва алюминиевые детали подвергают анодированию в серной кислоте, после чего наружная поверхность алюминиевых деталей подвергается защите соответствующими лаками.

Процесс осаждения химического никеля из растворов с целью защиты и упрочнения поверхностей неметаллических материалов достаточно распространен, в том числе в производстве таких крайне противоположных материалов, как стекло и алмаз.

Ниже приводится описание соответствующих технологических процессов.

Процесс химического никелирования стекла, например, марки С-49-2, состоит из операций матирования, сенсбилизации, активирования, химического и электролитического никелирования. Матирование проводят протиркой стекла в течение 1 ч пастой из 50 г сернокислого бария, 10 г фтористого аммония и 28 мл плавиковой кислоты (плотность 1,49 г/см<sup>3</sup>) или травлением в растворе из 35 мл/л плавиковой кислоты (40%-ный) и 20 г/л фтористого аммония при комнатной температуре в течение 5 мин. Сенсбилизация выполняется в растворе двухлористого олова (20 г/л) и соляной кислоты (70 мл/л) в течение 5 мин при комнатной температуре. Активирование осуществляют в растворе хлористого палладия (1 г/л) в течение 10 мин при комнатной температуре.

Химическое никелирование проводят в растворе состава, г/л: сернокислый никель 25, гипофосфит натрия 1-9, гидроокись аммония 0,64, уксусная кислота 1,2, уксуснокислый натрий 6, сернокислый аммоний 1,4, борная кислота 1,2, рН = 5,5÷5,8 (поддерживают 10%-ной серной кислотой) при комнатной температуре. При плотности загрузки 1 дм<sup>2</sup>/л скорость осаждения покрытия 0,13 мкм/ч. Осадки никеля содержат 9-10%. Раствор можно использовать 4-5 раз. Перед погружением в электролитическую ванну для доращивания покрытия изделия 2-3 декапируют при комнатной температуре в растворе 18- 20 г/л соляной кислоты. Покрытия осаждают из сульфамидного электролита с органическими добавками при 45-50 °С, катодной плотности тока 0,5 А/дм<sup>2</sup> (в первые 10-15 мин процесса), а затем при 2 А/дм<sup>2</sup>. Из этого электролита при указанных режимах получают покрытия с низкими внутренними напряжениями.

Химическое никелирование поверхности искусственных алмазов, создающее вокруг их зерен металлическую оболочку, предназначено для повышения прочности сцепления между алмазными зернами и связкой, отвода образующегося в процессе резания тепла от их режущих кромок и предохранения осколков разрушившихся алмазных зерен от выпадения из сравнительно мягкой органической связки. Все это способствует повышению режимов резания и более длительному удержанию зерен искусственных алмазов в шлифовальном круге.

Технология химического никелирования искусственных алмазов включает в себя операции обезжиривания в 15-17%-ном растворе едкого или углекислого натра при температуре 40-50 °С до полного смачивания поверхности алмазных

зерен, промывки в горячей проточной воде, сенсбилизации в течение 1-2 мин в растворе из 10 г/л хлористого олова и 40 мл/л соляной кислоты при комнатной температуре, последующей промывки и активирования в растворе 1 г/л хлористого палладия и 10 мл/л соляной кислоты при комнатной температуре в течение 1-3 мин. Двукратное химическое никелирование (предварительное и окончательное) производят в одном из описанных выше щелочных растворов. Можно также производить химическое никелирование алмазов в растворах с концентрацией ионов гипофосфита в пределах 0,001-0,035 моль при молярном соотношении между ионами никеля и гипофосфита в пределах 0,04-0,25; 0,04-7,0 и 1,6-6,0.