

А . М . Г И Н Б Е Р Г

ТЕХНОЛОГИЯ
ГАЛЬВАНОТЕХНИКИ

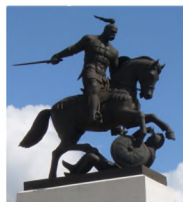
С У Д П Р О М Е И З . 1 9 6 2

ТЕХНОЛОГИЯ ГАЛЬВАНОТЕХНИКИ

А. М. ГИНБЕРГ



ТЕХНОЛОГИЯ ГАЛЬВАНОТЕХНИКИ



ГОСУДАРСТВЕННОЕ СОЮЗНОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
СУДОСТРОИТЕЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Ленинград
1962

В книге рассмотрены современные технологические процессы подготовки и нанесения гальванических, анодизационных и химических покрытий, а также наиболее употребительные процессы гальванопластики, применяющиеся в приборостроении и машиностроении. Особенно подробно описаны цинкование, кадмирование, меднение, серебрение, никелирование и хромирование.

В связи с расширением применения в качестве конструкционных материалов алюминия, магния и титана более подробно освещены вопросы нанесения покрытий на эти металлы и их сплавы.

Книга предназначена для мастеров и рабочих гальванических цехов.

ОТ АВТОРА

Цель настоящей книги, являющейся вторым изданием книги «Гальванотехника», — помочь рабочим и мастерам гальванических цехов изучить и освоить современную технологию нанесения электрохимических и химических покрытий.

При переиздании книга подверглась значительной переработке и дополнена рядом новых материалов. Особенно расширены разделы, посвященные нанесению основных для приборостроения и машиностроения видов покрытий: цинкованию, меднению, серебрению, никелированию и хромированию.

Разделы о нанесении покрытий на алюминий написаны заново с учетом все возрастающего значения алюминиевых сплавов в машиностроении.

Книга дополнена новыми разделами о нанесении гальванических покрытий на титан, магний и их сплавы, нержавеющие стали, хром, молибден и вольфрам, а также об осаждении металлов платиновой группы и эматализации алюминия. Расширен раздел, посвященный подготовке изделий к нанесению покрытий.

ГЛАВА ПЕРВАЯ

ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ ИЗДЕЛИЙ К ПОКРЫТИЮ

§ 1. НАЗНАЧЕНИЕ ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ

Важнейшим условием получения на металлических изделиях качественных химических и электрохимических покрытий является тщательное проведение соответствующих подготовительных операций. Доброкачественные, обладающие хорошим сцеплением с поверхностью покрытия можно получить только после полной очистки изделий от различных загрязнений. Вещества, подлежащие удалению с поверхности, можно подразделить на три вида: 1) жировые и масляные загрязнения органического и неорганического происхождения; 2) различные окислы; 3) загрязнения технологического и случайного происхождения (песок, графит, формовочная земля, частицы других металлов).

При осаждении металлов на недостаточно очищенную поверхность покрытия имеют явные или скрытые дефекты.

При сильном загрязнении поверхности металл может либо совсем не оседать на изделия, либо покрытия могут получиться несплошными, шишковатыми, плохо сцепленными с покрываемой поверхностью. В ряде случаев осаждается губчатый темный порошок, легко осыпающийся с поверхности изделия.

При местных загрязнениях на отдельных участках образуются покрытия с повышенной пористостью или с пузырями, вздутиями, неровностями и другими дефектами. При наличии на поверхности изделий тончайшей жировой или окисной пленки получают плохо сцепленные покрытия, иногда имеющие пузыри и вздутия. В ряде случаев при таких загрязнениях можно получить на изделии металлическое покрытие, внешне ничем не отличающееся от нормального. Однако это покрытие не будет обладать достаточным сцеплением с покрываемой поверхностью и при соответствующих условиях (нагрев, механическое воздействие) легко произойдет его вспучивание и отслаивание. Вспучивание и отслаивание могут возникнуть и без нагрева и механического воздействия спустя некоторое время после осаждения металла.

От некачественной подготовки поверхности часто ухудшаются декоративные свойства покрытия, особенно при защитно-деко-

ративном никелировании и хромировании. В процессе подготовки необходимо обращать внимание на полное удаление с поверхности изделий различных растворов и веществ, употребляемых при очистке, так как даже ничтожные следы последних могут привести к получению недоброкачественных покрытий.

Например, при декоративном хромировании с покрываемой поверхности необходимо полностью удалять венскую известь, употребляемую обычно для обезжиривания, так как ее остатки могут вызвать образование под слоем хрома белесых пятен. На обезжиренных деталях легко остаются также следы рук, видимые через тонкий слой хрома. Эти дефекты при последующей полировке не устраняются. Для их удаления нужно снимать хромовое покрытие с изделий.

После проведения подготовительных операций необходимо несколько раз промыть изделия чистой проточной водой, а после обезжиривания — горячей водой.

Особенно вредны различные органические загрязнения, способные адсорбироваться на поверхности изделий при промывке, вызывая отслаивание наносимых покрытий.

Недоброкачественные покрытия получают также при осаждении на поверхность, имеющую раковины, поры, трещины, шероховатости, неровности и т. п.

Во многих случаях эти дефекты можно устранить механической обработкой. Чем выше чистота обработки поверхности, тем качественнее наносимые покрытия и лучше их защитные свойства. Однако в ряде случаев, например при отливке деталей, поры, раковины и трещины бывают глубокими либо сквозными; тогда механическая обработка может оказаться бесполезной.

У сложных деталей, изготовленных методом точного литья, часто наблюдается точечная глубокая пористость. При нанесении гальванических покрытий такие детали «пропитываются» электролитом и через некоторое время на них появляются пятна и порошки — продукты коррозии.

В результате взаимодействия электролита с металлом образующиеся продукты коррозии, оставшиеся в порах изделий, могут вызвать вспучивание и вздутие покрытий. Это особенно часто происходит при цинковании и кадмировании деталей в цианистых электролитах. Для устранения этого вида брака в ряде случаев целесообразна предварительная вакуумная пропитка изделий синтетическим лаком.

Вздутие и отслаивание покрытий иногда происходит в результате местного скопления водорода, который включается в осажденное покрытие и диффундирует в покрываемый металл при электролизе. Такие вздутия могут появиться как через несколько суток, так и по истечении более продолжительного времени.

Для улучшения сцепления и удаления водорода бывает полезен низкотемпературный непродолжительный прогрев покрытых деталей до 150—250° С в зависимости от материала и типа изделий. На деталях, имеющих значительные местные скопления водорода, удаление которого без порчи покрытия невозможно, при таком прогреве образуются вспучивания, что помогает своевременному выявлению брака.

В промышленности все шире применяются в качестве конструкционных материалов алюминийевые, магниевые и титановые сплавы, нержавеющие стали, молибден, вольфрам, тантал и т. п. Самая тщательная их очистка обычными способами не позволяет получить гальванические покрытия, хорошо сцепленные с поверхностью. Покрытие этих металлов связано со значительными специфическими трудностями, главной из которых является трудность удаления окисных пленок, очень легко образующихся на их поверхности в обычных условиях. Для получения качественных, хорошо сцепленных покрытий требуется специальная подготовка поверхности, специфичная для каждого из указанных металлов и сплавов.

Различают два вида подготовки, предшествующей нанесению покрытий на изделия,— механическую и химическую (электрохимическую).

Назначением механической подготовки является улучшение поверхности изделий путем удаления всяких дефектов — неровностей, забоин, царапин, продуктов коррозии — и придание блеска металлу. В ряде случаев при помощи специальной механической обработки производится матирование — создание равномерной матовой поверхности.

Основные виды механической подготовки: шлифование, полирование, крацовка, галтовка, пескоструйная, дробеструйная и гидроабразивная обработка.

К химической и электрохимической обработке относятся обезжиривание, травление и декапирование. Общее назначение этих операций заключается в очистке поверхности изделий от жировых загрязнений, а также в удалении окислов и продуктов коррозии с покрываемой поверхности перед покрытием. Целью химической и электрохимической подготовки является также химическое или электрохимическое полирование изделий, после которого следуют операции по нанесению различных покрытий.

§ 2. МЕХАНИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА

Шлифование и полирование. Ш л и ф о в а н и е — операция, при которой режущими гранями абразивного материала снимают грубые неровности на поверхности детали и готовят ее к полированию.

Шлифование грубой поверхности производят чаще всего в несколько приемов с постепенным переходом от крупнозернистого к мелкозернистому абразиву; при этом для получения хорошего качества поверхности детали необходимо менять направление шлифования, т. е. последующее шлифование должно производиться под углом или поперек рисок, оставшихся от предыдущего. Последнее шлифование делается продольным.

Изделия со сложным или глубоким профилем шлифуют в одном направлении и только в крайних случаях.

После предварительного шлифования детали обрабатывают на кругах, смазанных специальными пастами, мастиками, жирами и т. п. Эта операция называется просалкой.

Окончательное шлифование — матирование — производится волосяными или травяными кругами — щетками. Абразивными материалами служат пасты, содержащие абразивы. Обработка щетками особенно полезна для изделий со сложным профилем.

Полирование — процесс механической обработки для удаления незначительных неровностей, оставшихся после шлифования на поверхности детали, и придания ей блеска.

Полирование производится на механических станках кругами из мягкого материала, на которые наносят полировальные пасты, выбранные в соответствии с обрабатываемым металлом или материалом и содержащие мелкозернистые абразивы в смеси с другими веществами.

Сглаживание поверхности при полировании происходит не за счет снятия стружки, а в результате деформации кристаллов металла и стирания выступающих частиц. Большую роль наряду с механическим воздействием играют химические процессы, происходящие при взаимодействии обрабатываемой поверхности с веществами, содержащимися в полировальных пастах.

Металлическая поверхность, взаимодействуя с химически активными веществами, содержащимися в полировальных пастах, покрывается очень тонкими окисными или солевыми пленками, которые удаляются и вновь образуются в процессе полирования.

Детали полируют при подготовке их перед гальваническим покрытием и после него для придания блеска поверхности самого покрытия.

Детали из серебра, золота и платины или покрытые драгоценными металлами полируют вручную специальными полировальниками, изготовленными из стали или кровавика (окиси железа). Стальные полировальники служат для предварительного полирования серебра; полировальники из кровавика — для окончательного полирования. Для полирования золота и платины пригодны полировальники только из кровавика. Полиро-

Вальники во время работы смачивают мыльной водой или мыльным спиртом.

Эффективен способ обработки, заключающийся в одновременном шлифовании и полировании. После окончания соответствующих операций шлифования и просалки обрабатываемую поверхность смазывают стеарином и наносят абразивное зерно № 5—3. Круг смазывают хромовой пастой и обрабатывают им деталь, при этом получается яркий блеск и уничтожаются незначительные поверхностные дефекты. В некоторых случаях такую комбинированную операцию выполняют в два приема: сначала фетровым, а затем матерчатым кругом. Этот способ особенно эффективен при обработке изделий из нержавеющей стали, алюминия и его сплавов.

При обдире и шлифовке стали скорость вращения круга должна быть 25—35 м/сек, чугуна 20—25 м/сек, меди и ее сплавов 14—18 м/сек, алюминия и его сплавов 12—14 м/сек.

Детали простой конфигурации обрабатывают с максимальной скоростью, а сложной — с минимальной.

Абразивные (твердые) материалы для шлифования подразделяются на естественные и искусственные. К первой группе относятся наждак, корунд, кварц и другие; ко второй — карборунд (карбид кремния), алунд, электрокорунд, карбид бора и пр. Из естественных абразивов для шлифования чаще всего применяется наждак.

Зерна дробленых абразивных материалов классифицируют по размерной характеристике, установленной по методу сит, а особо мелкие абразивы (микropорошки) — при помощи микроскопа (см. ГОСТ 3647—59).

Шлифовальные круги подразделяются на два типа:

а) круги из абразивов, применяемые в декоративном шлифовании только для обдирки или при грубом шлифовании изделий;

б) круги (рис. 1), изготовленные из войлока, фетра, фибры, кожи, брезента, сукна и других материалов, на рабочей поверхности которых закреплены при помощи специальных связующих веществ абразивные зерна. Для декоративного шлифования применяются главным образом круги этого типа (особенно фетровые и войлочные).

Фетровыми кругами, отличающимися высокой плотностью, пользуются в тех случаях, когда для работы требуется твердый круг или когда необходимо предохранить от завалов края и отверстия изделий. На рабочие поверхности кругов из фетра обычно наносят абразивы средней и мелкой зернистости № 10, 8, 6, 5, 4, 3.

Войлочными кругами выполняют в основном начальные операции шлифования, но их можно использовать и для окончательной обработки изделий с профилем средней сложности.

Рабочие поверхности войлочных кругов чаще всего покрывают абразивами крупной зернистости № 50, 40, 25, 16 и 12 и резе абразивами № 10, 8 и мельче.

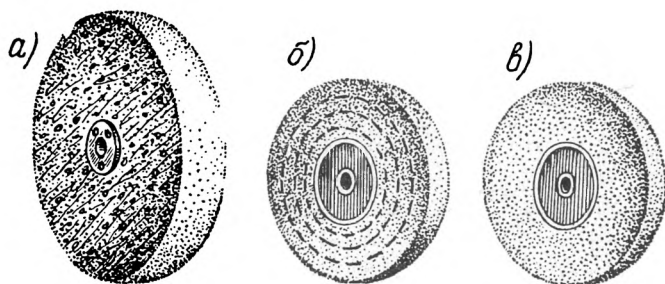


Рис. 1. Шлифовальные круги: *а* — деревянный, обтянутый кожей; *б* — войлочный; *в* — фетровый.

Для удобства обработки профилированных изделий войлочные и фетровые круги изготовляют разных размеров, часто придавая им различные конфигурации и профили.

Травяные и волосные щетки (рис. 2) применяют для окончательного шлифования — матирования — и изготовляют из морской травы или животного волоса, преимущественно на деревянной основе.

Круги фетровые, войлочные, фибровые, кожаные и другие соединяют с абразивом при помощи столярного клея, казеина, жидкого стекла и других связующих веществ.

Наиболее употребительное связующее вещество — столярный клей (животный). В последнее время начали внедрять в производство казеиновый клей, содержащий специальные добавки.

Лучшим сортом столярного клея, обеспечивающим прочность связки, является мездровый плиточный клей.

Приготавливают столярный клей и накатывают круги следую-

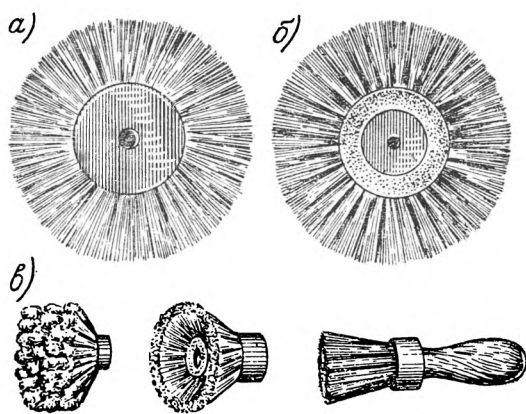


Рис. 2. Щетки для окончательного шлифования (матирования): *а* — травяная; *б* — волосная; *в* — для отделки внутренних поверхностей.

щим образом. Мелко наломанные кусочки клея вымачивают в течение 6—12 час. в холодной воде, при этом соотношение клея и воды должно быть строго определенным в зависимости от зернистости наносимого абразива, указанной в табл. 1. На-

Таблица 1

Соотношение клея и воды в зависимости от зернистости абразива

Зернистость абразива (по ГОСТ 3647—59)	Клей	Вода
	в весовых процентах	
80—50	50	50
40—25	45—40	55—60
16—12	35—33	65—67
10—8	33—30	67—70
6—5	30—25	70—75
5—4	25—23	75—77
3	20	80

бухший клей нагревают в специальной клееварке на водяной бане при температуре 65—70° С. Получив жидкую массу, ее наносят кистью ровным слоем на рабочую поверхность круга, предварительно закрепленного и отцентрованного на шпинделе станка.

После нанесения клея круг вручную накатывают наждаком соответствующего номера, находящимся в специальном лотке. При накатке круг слегка прижимается к лотку с наждаком. Для более прочной связи и фиксации абразива в клее круг несколько раз прокатывают на гладкой доске, покрытой плотной бумагой. После прокатывания круги сушат при комнатной температуре (16—24 часа) или при температуре 35—40° С (10 час.). Абразив на круг можно накатывать в два-три слоя, намазывая слой клея перед каждой накаткой.

При повторной накатке восстанавливаемых кругов необходимо предварительно удалить оставшийся на них наждак, зачистить их кусковой лемзой и вновь накатать. Если круги использовались для просалки, то перед зачисткой следует промыть их в бензине для удаления жировых веществ. Накатку абразива на круг целесообразно производить при температуре 40—45° С.

Значительный интерес как связующее вещество представляет казеиновый клей, содержащий 19% извести и 8,6% фтористого натрия. Клей этот не требует нагрева ни при изготовлении, ни при сушке склеенных деталей.

При нанесении казеинового клея на шлифующую поверхность круга между частицами казеина и известью происходит взаимодействие, приводящее к постепенному нарастанию вязкости, застудневанию и отверждению. Клей пригоден для работы в течение

3—4 час. с момента изготовления. Рабочий состав из сухого клея — пасту — готовят каждый раз перед накаткой кругов в необходимом количестве.

Для накатки шлифующей поверхности шлифовальных кругов абразивом — наждаком — применяются пасты, содержащие смесь клея с наждаком, при следующем соотношении составных частей: 7 : 3; 5 : 5 и 3 : 7. Наждак смешивают вручную с сухим клеем в необходимых объемных соотношениях до получения однородной смеси. Для изготовления шлифовальных паст в смесь клея с наждаком добавляют холодную воду до образования однородной массы. Воду заливают небольшими порциями и тщательно перетирают со смесью клея с наждаком в течение 20—30 мин. Количество добавляемой воды не должно превышать для первой пасты десяти, для второй шести и для третьей четырех объемов. Паста готовится в количестве, необходимом для использования ее в течение четырех часов.

Пасты наносят на круги последовательно, втирая их щеткой против ворса с последующей выдержкой в течение 20 мин. после нанесения каждой пасты.

Круги с нанесенными таким способом абразивными зёрнами сушат в течение 20—24 час. при комнатной температуре, после чего они готовы к употреблению.

Пасты для просалки и обработки на щетках. В пасты для просалки и обработки на щетках входят связующие вещества, жиры и абразивы, чаще всего наждак и маршалит (пылевидный кварц). Состав паст приведен в табл. 2.

Таблица 2

Состав паст для просалки и обработки на щетках

Паста	Состав пасты	Количество в весовых частях
Маршалитовая	Маршалит	80
	Парафин	10
	Сало говяжье техническое или солидол	9
	Церезин	2
Наждачная	Наждачная пыль	30—35
	Парафин	10
	Сало техническое	5
	Масло техническое	1

Для приготовления пасты расплавляют связующие вещества — сало, парафин, церезин — и добавляют масло. Когда эти

вещества полностью расплавятся, в них постепенно, помешивая, добавляют просеянный сухой маршалит или наждак. После того как вся масса приобретет однородную консистенцию, ее разливают в железные формы, предварительно смазанные изнутри машинным маслом. По охлаждении пасту извлекают из форм.

Полировальные круги и пасты. Полирование производится кругами, изготовленными из бязи, байки, шелка, кожи, войлока и других материалов.

Полировальные круги могут быть прошитыми и непрошитыми. Обычно диаметр кругов равен 300—400 мм. Непрошитые круги изготавливают из однородного материала, причем большую роль играет его укладка. В круге может быть от 20 до 25 дисков. После укладки круг, закрепленный на шпинделе станка, подрезают специальным инструментом, чаще всего специальным ножом, и балансируют. Рациональная укладка материала при изготовлении круга показана на рис. 3.

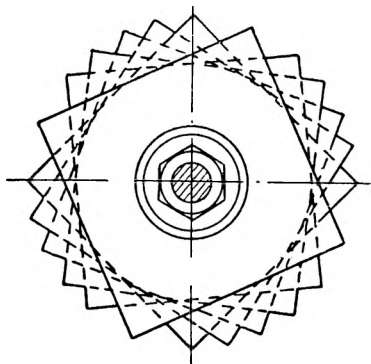


Рис. 3. Рациональная укладка материала при изготовлении матерчатого круга.

Прошитые круги изготавливают целиком из матерчатых дисков или кусков материи, уложенных между двумя дисками и прошитых на специальных машинах.

В первом случае диски укладывают в стопки (секции) по

15—20 штук и в таком виде прошивают несколько раз круговыми строчками с одинаковыми расстояниями между ними.

Во втором случае толщина кусков материи должна соответствовать приблизительно толщине секций из цельных дисков. Секции из кусков прошивают от центра к периферии, причем расстояние между строчками может быть не строго одинаковым. После прошивки секций в кругах пробивают по центру отверстия, затем их обтачивают и балансируют. Прошитыми кругами, особенно изготовленными из кусков материи, следует пользоваться при полировании стали или твердых покрытий (хром, никель), а также изделий простого профиля.

Если необходимо отполировать детали до зеркального блеска или получить поверхность с высокой отражательной способностью, следует применять непрошитые круги из бязи или фланели и других мягких тканей.

При полировании рабочую поверхность круга нужно периодически смазывать пастой, причем дозировка пасты должна быть строго определенной, так как при избытке ее изделие будет

только салиться, а при недостатке оно не приобретет требуемого глянца.

При смазывании круга пастой рекомендуется оставлять свободным от нее край круга (примерно четвертую часть его рабочей поверхности), которым производится окончательное полирование.

В процессе работы следует систематически очищать полировальные круги от загрязнений и частиц металла, особенно при полировании мягких металлов. Очищать круг при его вращении можно шарошкой — специальным металлическим приспособлением.

Для полирования углублений служат круги-головки небольших габаритов, изготавливаемые из шерсти, ваты и других материалов.

Скорость вращения полировальных кругов при обработке твердых металлов и сплавов (сталь, чугун, никель, хром) составляет 30—35 м/сек, медных сплавов 22—30 м/сек, алюминия 18—25 м/сек.

Полировальные пасты состоят в основном из жировой связки и измельченного абразива.

В качестве связки применяются стеариновая кислота (стеарин), олеиновая кислота, парафин, сало техническое, воск, солидол, вазелин и пр.

В качестве абразивных наполнителей полировальных паст применяются главным образом венская известь, окиси железа, алюминия и хрома. От абразивного наполнителя в конечном счете зависит пригодность пасты для полирования того или иного металла.

В некоторых случаях в пасту вводят специальные добавки — скипидар, бензин, керосин, серу и пр. В состав паст можно также вводить вещества, облегчающие в дальнейшем удаление их с поверхности обрабатываемых изделий, например полиэтиленгликолевые эфиры ОП-7 и ОП-10.

Характеристики полировальных паст для изделий из различных металлов приведены в табл. 3—5.

Для изготовления паст воск, стеарин, сало техническое и церезин нагревают на закрытом огне до 55—60°С; когда они расплавятся, вводят остальные составные части, тщательно перемешивают и заливают в формы. Готовую пасту, содержащую венскую известь, нужно хранить без доступа воздуха в герметически закрытых сосудах или в парафиновой оболочке.

Круги для полирования загрязняются в процессе работы. Их нужно периодически очищать шарошкой либо плоскими металлическими предметами с острыми гранями.

Жидкостное шлифование и полирование. Это — длительный процесс обработки изделий в многогранном барабане, наполненном кусочками абразива и заполнителем, вращающимися

Таблица 3

**Пасты для полирования углеродистой стали,
нержавеющей стали и хромовых покрытий**

Паста	Состав пасты	Количество в весовых частях
Хромовая	Окись хрома Стеарин Олеиновая кислота	73 23 4
Хромовая	Окись хрома Стеарин Воск	5 1 1

Таблица 4

Пасты для полирования никеля, меди, медных сплавов и алюминия

Паста	Состав пасты	Количество
Известковая	Венская известь Церезин Стеарин Сало говяжье (техническое) или солидол Скипидар	В весовых процентах
		71,8
		1,5
		23,0
		1,5
Известковокрокус- ная	Венская известь Воск Стеарин Крокус (окись железа)	2,2
		70
		10
		10
Крокусная	Крокус Стеарин Олеиновая кислота Парафин	10
		В весовых частях
		35—40
		15
		20
		5

Паста для полирования цинкового сплава

Паста	Состав пасты	Количество в весовых процентах
Крокусная	Окись железа Стеарин Олеиновая кислота Сало техническое	80 10,7 1,3 8

в ванне со специальным раствором. При обработке в барабане под действием веса и перемещения абразива с поверхности деталей в первую очередь удаляются выступающие заусеницы и небольшие неровности, обрабатываются углы, края и концы, закругляются ребра и шлифуются поверхности деталей. Умелое применение этого вида обработки позволяет резко повысить производительность труда и снизить трудоемкость шлифования в 3—5 раз. В зависимости от условий протекания процесса барабанную обработку можно применять как для шлифования, так и для полирования. При этом имеющиеся местные грубые неровности необходимо предварительно удалять обычным шлифованием.

Жидкостному шлифованию подвергают детали с чистой поверхностью не ниже $\nabla 4a$. Детали с чистотой поверхности $\nabla 6a$ шлифованию не подлежат и могут быть сразу направлены на окончательное полирование.

Качество поверхности деталей определяют по установленным эталонам.

Режим обработки при шлифовании: окружная скорость барабана 0,65 м/сек, время обработки 8—20 час. Время обработки определяется для каждой группы деталей опытным путем.

Материал для шлифовки — «бой» абразивных электрокорундовых кругов ЭКГ 230 с твердостью ВТ1, ВТ2. Размеры кусков 10—40 мм. Куски предварительно отгалтовывают в барабанах для притупления острых граней. Отгалтованный и отобранный бой загружают в барабан в весовой пропорции 1 : 4 (на каждые 4 кг кусков абразивных кругов 1 кг деталей).

Барабан загружают абразивом и деталями на $\frac{2}{3}$ его объема. Рабочая жидкость для шлифования состоит из разбавленного раствора гашеной извести (100 г/л) или из мыльного раствора с концентрацией мыла 0,1—0,2%.

После шлифования детали подвергают жидкостному полированию. Полированием в барабанах можно получить чистоту поверхности изделий $\nabla 7b$, $\nabla 8a$, при этом исходная чистота поверхности деталей должна быть не ниже $\nabla 6a$, что соответствует

холодному прокату. Чистоту поверхности деталей перед жидкостным полированием определяют по заранее установленному эталону.

В качестве полирующего материала применяется бой фарфора со стальными шариками. Куски фарфора размером 10—40 мм обкатывают в течение суток. После сухой обкатки куски очищают от фарфоровой пыли и обкатывают 12 час. в перфорированном барабане, погруженном в ванну с мыльным раствором, после чего бой фарфора становится пригодным для употребления.

Новые стальные шарики перед загрузкой в барабан предварительно обезжиривают. В барабан обычно загружают равными количествами стальные шарики трех размеров: диаметром 4, 6 и 8 мм. Куски фарфора, стальные шарики и обрабатываемые детали загружают в барабан с соблюдением соотношения по весу 4 : 4 : 1 в следующем порядке: сначала засыпают шарики, куски фарфора и детали, заполняя не более $\frac{3}{4}$ объема барабана, затем наливают рабочую жидкость с превышением уровня загрузки на 100—150 мм.

Рабочей жидкостью для чистового полирования служит мыльный раствор, приготовленный из хорошо прокипяченной воды с добавлением 0,05% кальцинированной соды и 65—72% ядрового мыла (2 г на 1 л воды). Температура рабочей жидкости 35—40°С. Замена рабочей жидкости производится через каждые 24 часа работы барабана.

Режим обработки: окружная скорость барабана 0,5 м/сек, время обработки от 3 до 20 час. Шлифованию и полированию в барабанах обычно подвергаются детали небольших размеров. Крупные детали, склонные к деформации, необходимо закреплять в барабане специальными приспособлениями.

Крацевание. Обработка изделий на вращающихся стальных или латунных щетках всухую или со смачиванием щетки и изделия 3%-ным раствором поташа или мыла, а также другими растворами называется крацеванием. В отдельных случаях изделия можно крацевать вручную проволочными щетками различных конфигураций. Для работы применяют щетки из различного материала в зависимости от твердости обрабатываемой поверхности. Назначением крацевания является очистка поверхности изделий от остатков окалины, заусениц, травильного шлама и других загрязнений и улучшение качества гальванических покрытий (уплотнение, уменьшение пористости и придание поверхности некоторого блеска).

Крацевание для очистки поверхности от остатков окалины или шлама после травления производится сухими щетками из стальной проволоки.

Крацевать оловянные, серебряные, медные, кадмиевые, цинковые и латунные покрытия можно как мокрым, так и сухим

способом. Для этих целей применяются мягкие латунные или железные щетки диаметром 110—150 мм. Смачивать щетки можно мыльным раствором или чистой водой.

Для крацевания серебряных покрытий применяют только мягкие латунные щетки из гофрированной проволоки диаметром 0,08—0,1 мм.

Галтовка. Обработка деталей трением при перемещении во вращающемся барабане называется галтовкой. Галтовкой удаляют ржавчину, окалину, заусеницы и другие поверхностные дефекты. После галтовки поверхность становится ровной и полублестящей.

Для лучшей очистки поверхности в галтовочные барабаны вводят песок или наждак, железо, корунд, опилки и т. п., а для придания блеска обрабатываемым деталям — обрезки кожи и фетра. Детали, не имеющие острых граней, обрабатывают также стальными шариками.

Для смягчения трения иногда применяют мокрую галтовку с использованием мыльной воды или 3—5%-ного раствора поташа.

При галтовке детали загружают в барабан на одну треть или половину его объема. Продолжительность обработки различных деталей колеблется от двух часов до нескольких дней.

Скорость вращения барабанов в зависимости от формы и назначения деталей составляет 15—60 об/мин.

Пескоструйная и дробеструйная обработка. Пескоструйная обработка заключается в том, что на сухую поверхность изделий направляется струя кварцевого песка, выходящая из сопла пескоструйного аппарата вместе со сжатым воздухом. При дробеструйной обработке вместо песка употребляют металлическую дробь различных размеров или металлическую крошку.

Пескоструйной и дробеструйной обработкой удаляют с поверхности металлических изделий окалину, продукты коррозии и различные загрязнения. Этими видами обработки пользуются и в тех случаях, когда обрабатываемую поверхность желательно сделать матовой. Пескоструйная обработка особенно широко применяется для очистки поковок, отливок и деталей после термической обработки.

При пескоструйной обработке нужно использовать сухой и чистый речной (кварцевый) песок. Применяемый сжатый воздух должен быть предварительно очищен от влаги и масла. Давление сжатого воздуха и размеры частиц песка зависят от конструкции изделий, подвергаемых пескоструйной обработке. Так, для мелких тонкостенных штампованных деталей применяют давление 0,5—1 атм, размер зерен песка 0,5—1 мм; для цветного литья — давление 1—1,5 атм, размер зерен песка 0,5—1 мм; для стальных поковок, крупных отливок и штампованных

деталей из листовой стали толщиной более 3 мм давление воздуха должно быть 2,5—4 атм, размер зерен песка 2—2,5 мм.

При дробеструйной обработке сжатый воздух должен иметь более высокое давление. Очистка дробью улучшает качество поверхности, повышает производительность и улучшает условия труда. Кроме того, потери абразивного материала уменьшаются в 20—25 раз по сравнению с пескоструйным способом.

Пескоструйная обработка — весьма вредный процесс, и поэтому в настоящее время ее заменяют гидropескоструйной, для которой требуются аппараты специальной конструкции, так как при этом используют увлажненный песок или другой абразивный материал.

Гидроабразивная обработка. При ней поверхность изделий обрабатывается струей жидкости определенного давления, содержащей во взвешенном состоянии абразивный материал: наждачные порошки различной зернистости и другие порошковые абразивы. Чистота обработки поверхности изделий получается различной в зависимости от размеров зерен абразива. Например, применив в качестве абразива наждачную пыль, можно получить 7—10-й класс чистоты обработки поверхности.

Для предохранения изделий от коррозии при гидроабразивной обработке в рабочую жидкость добавляют нитрит натрия.

Гидроабразивная обработка особенно полезна для изделий сложной конфигурации, механическая обработка которых затруднена.

§ 3. ОБЕЗЖИРИВАНИЕ

Процесс удаления жиров и масел с поверхности изделия называется обезжириванием. По своей природе жировые и масляные загрязнения делятся на две группы: омыляемые и неомыляемые. К омыляемым относятся загрязнения растительными и животными жирами (сложные эфиры глицерина и высокомолекулярных органических кислот — стеариновой, олеиновой и т. п.). Эти жиры называют омыляемыми потому, что под действием щелочи они разлагаются, образуя мыла (растворимые в воде соли жирных кислот) и глицерин.

Группы неомыляемых жировых загрязнений представляют минеральные масла, состоящие из смеси углеводородов различного состава и различной консистенции: газولين, вазелин, парафин, различные смазочные масла и т. п. Под действием щелочи вещества этой группы химически не разлагаются и поэтому называются неомыляемыми.

Как первые, так и вторые жировые вещества в воде практически нерастворимы; их можно удалить с поверхности металлов обработкой в растворах определенного состава. Для растворения жиров как органического, так и минерального происхожде-

ния можно применять органические растворители: дихлорэтан, трихлорэтилен, бензин, керосин и др.

Для обезжиривания в бензине и керосине используют металлическую посуду, находящуюся под вытяжной вентиляцией. Обезжиривание производят в двух-трех сосудах, в которые последовательно погружают обезжириваемые изделия. В первом бачке изделия несколько часов отмачивают, после этого их промывают во втором бачке в более чистом бензине волосяными щетками и кистями различных размеров. При обезжиривании полированных изделий из цветных металлов необходимо применять мягкие щетки, фланель и аналогичные материалы во избежание повреждения изделий. Обезжиривание в бензине и керосине указанным способом связано со сравнительно большими расходами растворителей и необходимостью соблюдения специальных мер предосторожности из-за низкой температуры вспышки паров бензина. Поэтому значительный интерес представляет обезжиривание в негорючих растворителях, в частности в дихлорэтано и трихлорэтилене. Дихлорэтан представляет собой бесцветную жидкость, кипящую при температуре $83,5^{\circ}\text{C}$, с удельным весом $1,28 \text{ г/см}^3$. Трихлорэтилен также бесцветная жидкость с удельным весом $1,475 \text{ г/см}^3$, кипящая при 87°C . Обезжиривание в этих растворителях производится в закрытых аппаратах и различными способами: погружением в жидкость, обработкой парами и распылением растворителя. Недостатки дихлорэтана и трихлорэтилена — их токсичность и довольно высокая стоимость.

Трихлорэтилен непригоден для обезжиривания деталей из алюминия и магния из-за возможной реакции с этими металлами.

Почти все органические растворители после использования легко регенерируются дистилляцией.

Обезжиривание в указанных растворителях можно рассматривать только как предварительное, так как после него на поверхности деталей остается некоторая часть невидимых при обычном осмотре загрязнений (даже при обезжиривании в парах летучих растворителей), которые удаляют химическим или электрохимическим обезжириванием в щелочных растворах.

Под воздействием щелочей омыляемые жиры превращаются в вещества, растворимые в воде.

Минеральные масла не поддаются воздействию щелочи, но при определенных условиях щелочной обработки они образуют эмульсии, легко отделяемые от поверхности металла. Эмульсии представляют собой системы не растворяющихся одна в другой жидкостей, в одной из которых находятся во взвешенном состоянии мельчайшие капельки другой. При погружении загрязненных неомыляемыми жирами изделий в щелочной раствор происходит разрыв сплошной пленки масла и соби́рание ее в капельки.

Однако этого недостаточно для удаления жиров с поверхности деталей. Непременным условием полного удаления их является наличие в горячем щелочном растворе специально добавляемых веществ — эмульгаторов, способствующих образованию устойчивых эмульсий. Эмульгаторами являются следующие поверхностноактивные вещества: контакт Петрова, жидкое стекло, различные белковые вещества и т. д. Некоторые эмульгаторы действуют настолько сильно, что увеличивают скорость процесса обезжиривания в несколько раз. К сильнодействующим эмульгаторам относятся, в частности, неионоактивные вещества — полиэтиленгликолевые эфиры, известные под марками ОП-7 и ОП-10, а также контакт Петрова, представляющий собой водную вытяжку сульфированных дистиллятов нефтяных сульфокислот. Контакт Петрова содержит около 40% нефтяных сульфокислот, около 15% вазелинового масла, немного свободной серной кислоты и воду, он имеет вид густой маслянистой жидкости от темно-желтого до бурого цвета с синеватым оттенком.

При обезжиривании металлов, растворяющихся в щелочах, например алюминия и его сплавов, цинка, олова и свинца, нельзя применять концентрированные растворы едких щелочей, так как они растворяют поверхность изделий. Для обезжиривания изделий из указанных металлов пользуются растворами щелочных солей, таких как углекислый натрий, поташ, тринатрийфосфат, цианистый калий, или применяют обезжиривание венской известью протиранием вручную.

Приводим несколько составов, используемых при химическом обезжиривании, и режимы работы с ними (табл. 6).

В отдельных случаях эффективен струйный метод обезжиривания, при котором изделия обрабатывают в специальном агрегате, где на них направляется струя обезжиривающего раствора под углом в 45—90° и давлением в несколько атмосфер. При этом способе обработки можно применять обезжиривающие растворы с меньшей концентрацией щелочи.

Широко распространено обезжиривание венской известью, представляющей смесь окиси, гидроокиси и карбонатов кальция. Обезжиривание венской известью вручную часто применяется как окончательное для легко растворимых в концентрированных щелочах металлов, а также изделий с полированной поверхностью после промывки их в органических растворителях. Для этого порошок венской извести разбавляют водой и в виде жидкой кашицы наносят на волосяные щетки, которыми и производят обезжиривание.

Электрохимическое обезжиривание может происходить на катоде, на аноде и может быть комбинированным — на катоде с последующим кратковременным переключением на анод.

Составы для химического обезжиривания

Состав	Для стали	Для меди и ее сплавов	Для металлов и сплавов, растворяющихся в щелочах
	г/л		
1) Едкий натр NaOH Натрий фосфорнокислый трехзамещенный $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ Калий углекислый K_2CO_3 или натрий углекислый Na_2CO_3 Контакт Петрова Режим работы: Температура, °C Продолжительность обработки, мин.	100—150 30—40 — 20—25 80—90 10—15	40—50 30—40 40—50 15—20 80—90 10—15	— 25—30 25—30 10—12 50—60 5—10
2) Едкий натр NaOH Натрий углекислый Na_2CO_3 Натрий фосфорнокислый трехзамещенный $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ Жидкое стекло Na_2SiO_3 ОП-7 или ОП-10 Режим работы: Температура, °C Продолжительность обработки, мин.	30—40 — 70—80 5—8 20—30 70—90 5—20	— 20—25 30—35 5—10 5—10 70—90 5—20	— 20—25 20—25 — 5—10 60—70 2—10

Электролиты, применяемые для электрохимического обезжиривания, по составу сходны с растворами, применяемыми при химическом обезжиривании.

Процесс электрохимического обезжиривания на катоде заключается в омылении жиров гидроксильными ионами, концентрация которых у катода бывает повышенной благодаря выделению газообразного водорода, способствующего механическому отрыву капелек жиров и масел. Существует мнение, что водород в данном случае играет роль эмульгатора.

Установлено, что при поляризации обрабатываемых изделий облегчается удаление с их поверхности жировых загрязнений: при увеличении поляризации уменьшается прочность прилипания масла к обрабатываемой поверхности и увеличивается смачиваемость металла водой.

Механизм процесса анодного обезжиривания аналогичен катодному, но скорость обезжиривания на аноде меньше, чем на катоде, что объясняется меньшей щелочностью у анода и тем, что выделяющийся на аноде кислород слабее воздействует на отделение жиров и масел от поверхности изделий.

Основным недостатком электрохимического обезжиривания на катоде является возможность изменения физических свойств металла изделия, так как выделяющийся на этом электроде водород проникает внутрь металла и нарушает первоначальное состояние его кристаллической решетки на некоторой толщине слоя. Рентгенографический анализ структуры насыщенного водородом основного металла показывает расширение первоначальной кристаллической решетки, что вызывает изменение физических свойств металла: он становится хрупким и ломким. При обезжиривании на аноде подобных явлений не происходит.¹

Для прошедших термическую обработку стальных деталей (особенно из тонкого материала), у которых недопустимо какое бы то ни было изменение структуры и механических свойств, не следует применять катодное обезжиривание. Для таких деталей рекомендуется применять анодное обезжиривание.

Приводим несколько рецептов для электрохимического обезжиривания и режимы работы с ними.

Для стальных изделий:

Едкий натр NaOH, г/л	70—80
Натрий фосфорнокислый трехзамещенный Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O, г/л	15—20
Натрий углекислый Na ₂ CO ₃ , г/л	20—25
Жидкое стекло Na ₂ SiO ₃ , г/л	3—5
Температура раствора, °C	65—75
Плотность тока, а/дм ²	5—10
Напряжение, в	8—10

Для полированных изделий из меди и ее сплавов:

Едкий натр NaOH, г/л	13—16
Натрий углекислый Na ₂ CO ₃ , г/л	8—10
» фосфорнокислый трехзамещенный Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O, г/л	3—5
Калий цианистый KCN, г/л	1—2
Температура раствора, °C	60—70
Плотность тока, а/дм ²	3—8
Напряжение, в	8—10

Для неполированных изделий из медных сплавов:

Едкий натр NaOH, г/л	35—40
Натрий фосфорнокислый трехзамещенный Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O, г/л	20—25
Натрий углекислый Na ₂ CO ₃ , г/л	20—25
Жидкое стекло Na ₂ SiO ₃ , г/л	3—5
Температура раствора, °C	60—80
Плотность тока, а/дм ²	3—8
Напряжение, в	8—10

¹ Сказанное касается преимущественно черных металлов и не распространяется, например, на медь и медные сплавы (бронзу, латунь и т. п.).

Для алюминия и его сплавов:

Натрий фосфорнокислый трехзамещенный $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, г/л	20—25
Натрий углекислый Na_2CO_3 , г/л	20—25
Плотность тока, а/дм ²	1—2
Температура, °С	90—95

Для алюминия и его сплавов, а также для сплавов из цинка, свинца, олова и кадмия:

Натрий цианистый NaCN , г/л	12—15
» фосфорнокислый трехзамещенный $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, г/л	45—50
Жидкое мыло Na_2SiO_3 , г/л	15—20
Температура раствора, °С	20
Плотность тока, а/дм ²	3—5
Время, мин.	1—3

Значительный интерес в настоящее время представляют данные о применении при электролитическом обезжиривании переменного тока промышленной частоты. Для обезжиривания с применением переменного тока рекомендуется такой состав, г/л:

Натрий углекислый Na_2CO_3	25—30
» фосфорнокислый трехзамещенный $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	30—35
ОП-7 или ОП-10	8—10

Температура раствора 60—70°С; плотность тока 5—7 а/дм².

Обезжиривание переменным током имеет преимущества перед обработкой постоянным током. При нем:

- 1) коэффициент использования электроэнергии значительно выше, поскольку обезжиривание происходит одновременно на обоих электродах;
- 2) насыщение водородом обезжириваемых изделий практически исключается.

Химическое обезжиривание в барабанах. Массовое обезжиривание изделий, особенно перед жидкостным шлифованием и полированием, очень удобно производить во вращающихся барабанах. Для этой цели применяют стальные перфорированные барабаны, вращающиеся в ваннах, в которые заливает обезжиривающий раствор следующего состава, г/л:

Едкий натр NaOH	8—10
Натрий углекислый Na_2CO_3	8—10
» фосфорнокислый трехзамещенный $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	15—20
Жидкое стекло Na_2SiO_3	2—3
Контакт Петрова	5—10

Температура раствора 50—75°С. Барабан загружают на $\frac{2}{3}$ объема, окружная скорость барабана 0,3—0,5 м/сек, продолжительность обработки 10—15 мин.

Обезжиривание в ультразвуковом поле. Ультразвуковое поле возбуждает в жидкости мощные колебания, отчего в ней возникает явление кавитации. Сущность этого явления заключается в том, что в жидкой среде происходят периодические сжатия и разрежения, следующие друг за другом с ультразвуковой частотой.

В период разрежения происходят разрывы жидкости с образованием полостей (пузырьков), заполняющихся в той или иной мере парами жидкости и растворенными в ней газами (воздухом и пр.). При сжатии происходит захлопывание пузырьков, сопровождающееся ударами, при этом возникают местные давления значительной силы.

Под влиянием ультразвукового поля образующиеся пузырьки движутся в разных направлениях, задерживаясь у загрязнений на поверхности изделий, попадают в зазор между твердой поверхностью и загрязнениями или в поры последних и отрывают частицы загрязнений от поверхности изделий или разрушают их. Частицы загрязнений, в зависимости от свойств очищающей жидкости, переходят во взвешенное состояние или растворяются в ней. Кавитация наблюдается при низких и при высоких частотах ультразвука. Для очистки выгоднее пользоваться ультразвуковым полем низкой частоты, вызывающим сильную кавитацию при меньшей интенсивности поля. Большие длины низкочастотных ультразвуковых колебаний способствуют лучшему прониканию этих колебаний в различные углубления очищаемых деталей. При очистке деталей в ультразвуковом поле низкой частоты сами детали начинают вибрировать, что также способствует ускорению очистки. Однако при очистке тонкостенных деталей высокой точности во избежание их повреждения чаще применяют высокие частоты, которые позволяют фокусировать ультразвуковую энергию, но требуют большей интенсивности облучения для возбуждения кавитации, чем низкие частоты. В качестве очищающей среды можно использовать органические растворители: трихлорэтилен, четыреххлористый углерод, бензин, а также горячую воду ($60\text{--}65^\circ\text{C}$) и различные щелочные растворы.

При частоте 16 кгц и интенсивности ультразвука $2,3\text{ вт/см}^3$ продолжительность полной очистки колеблется от 20 до 80 сек. При очистке на высоких частотах применяют поле с частотой $300\text{--}400\text{ кгц}$.

Очистка может быть ускорена при увеличении интенсивности до 5 вт/см^2 и выше. Очень эффективна ультразвуковая очистка стальных деталей с точными размерами от масел, смазок и полировальных паст в органических растворителях, в которых наряду с кавитационным воздействием происходит растворение масел и смазок. При очистке в органических раство-

рителях, особенно в трихлорэтилене, четыреххлористом углероде и т. п., следует применять специально оборудованные герметизированные установки, снабженные специальными вентиляционными устройствами.

Качество очистки деталей зависит от загрязнения очистительной жидкости, поэтому в промышленных установках с органическими растворителями ее следует непрерывно регенерировать, а детали, извлеченные из ванны, споласкивать в струе дистиллята очистительной жидкости.

Ультразвуковую очистку мелких и тонкостенных точных деталей с глубокими отверстиями и рельефными местами, поддающимися для гальванического покрытия, можно производить в проточной воде при температуре 60—65°С. Обезжиривание с помощью ультразвука эффективно также в водном мыльном растворе с концентрацией мыла 30—50 г/л при температуре 60—65°С. Ультразвуковая обработка обеспечивает высокую степень очистки сложных профилированных высокоточных деталей, ускоряет и удешевляет этот процесс.

Электрогидравлическая очистка. Электрогидравлическая очистка заключается в воздействии на поверхность изделий мощных гидравлических сил, возникающих в жидкости в результате высоковольтного разряда, происходящего с определенной частотой.

Установка для обработки изделий при помощи высоковольтного разряда состоит из следующих блоков: 1) источник питания; 2) накопитель электрической энергии; 3) реле времени; 4) разрядное устройство; 5) ванна с рабочей жидкостью.

Для питания установки можно использовать промышленную электросеть напряжением ~220 в, частотой 50 гц. Повышение напряжения до 5—10 кв и выше осуществляется с помощью специального высоковольтного трансформатора. Накопителем электроэнергии служит батарея конденсаторов, которые заряжаются от простейшего высоковольтного выпрямителя. Частота разрядов обычно составляет 4—10 в минуту и регулируется реле времени. В качестве разрядников используются специальные электроды, расстояние между которыми можно регулировать. Материал ванны зависит от состава жидкости. Для кислых растворов можно применять ванны, выложенные винипластом.

Очень эффективна электрогидравлическая очистка поверхности изделий от различных корок, образующихся при изготовлении деталей точным литьем и другими способами, а также от различных механических загрязнений, прочно пристающих к металлической поверхности. Благодаря электрогидравлическому воздействию детали точного литья полностью очищаются от силикатной корки в течение 0,5—2 мин., в то время как очистка от силикатной корки всеми другими способами весьма

продолжительна и требует в большинстве случаев значительных затрат ручного труда.

Интересно также травление деталей, имеющих толстый слой окалины, с использованием электрогидравлического эффекта. При этом возможно предварительное подтравливание окалины в растворах кислот и последующее ее удаление в воде с помощью электрогидравлического воздействия.

Очистка деталей при помощи электрогидравлического эффекта еще не получила широкого промышленного применения, но представляет известный интерес для работающих в этой области. Следует помнить, что установки работают с высокими напряжениями, поэтому необходимо строгое соблюдение существующих правил по технике безопасности.

§ 4. ТРАВЛЕНИЕ

Химическое травление. Удаление с поверхности изделий различных окислов и продуктов коррозии производится чаще всего при помощи химического травления.

Процесс травления технологически следует за процессом обезжиривания; качество травления может быть высоким только в том случае, если поверхность изделия была предварительно очищена от жировых загрязнений.

Для травления черных металлов применяют главным образом соляную и серную кислоты. Скорость растворения окислов железа зависит от их состава и структуры, а также от природы, концентрации и температуры кислот; растворение самого железа в кислотах нежелательно.

Исследование процесса травления железа в кислотах позволило сделать следующие выводы:

1) в соляной кислоте поверхность металлов очищается от различных окислов преимущественно за счет их растворения. В серной кислоте той же концентрации, что и соляная, растворимость окалины меньше, и очищение поверхности происходит в большей степени за счет подтравливания железа и механического отделения разрыхленного слоя окислов выделяющимся газообразным водородом;

2) скорость травления в серной кислоте увеличивается с повышением ее концентрации до известного предела, выше которого она начинает падать, причем максимум растворения наблюдается при концентрации кислоты около 25%. Оптимальной концентрацией серной кислоты, при которой происходит меньшее разведение металла, а скорость растворения значительна, является 20%-ный раствор. В соляной кислоте максимум растворения наблюдается при концентрации в 20%. При этой концентрации скорость травления в соляной кислоте значительно превосходит максимум скорости травления в серной. На прак-

тике чаще всего для травления используют 15%-ный раствор соляной кислоты.

Для удаления окалины полезно применять смеси серной и соляной кислот в соотношении 5—10% H_2SO_4 и 15—10% HCl .

Скорость травления как в серной, так и в соляной кислотах значительно возрастает с повышением температуры. Оптимальной для серной кислоты является температура 50—60°С, а для соляной 30—40°С. При дальнейшем нагревании соляной кислоты возможно выделение хлороводорода.

При травлении черных металлов в серной и соляной кислотах во избежание перетрава и для уменьшения включений водорода в травильный раствор добавляют различные присадки, в основном органические — «КС», «Антра» и другие в количестве 0,1—2%. Эти присадки называют ингибиторами — замедлителями растворения металла в кислотах. В настоящее время широко применяется особенно эффективная присадка «Уникол». Для серной и соляной кислот существуют различные виды этой присадки. Так, для травления в соляной кислоте применяются присадки ПБ-5 и ПБ-8 в количестве 8—9 г на 1 л травильного раствора. Присадку ПБ-8 перед введением в травильную ванну растворяют в воде. Перед введением ингибитора ПБ-5 его предварительно растворяют в концентрированной соляной кислоте. При травлении в соляной кислоте, содержащей присадку ПБ-5, образуется значительное количество пены, которую необходимо систематически удалять с поверхности раствора во избежание выброса кислоты из ванны.

Для серной кислоты применяется присадка «Уникол-ЧМ». Она включает два состава — «Р» (регулятор травления) и «П» (пенообразователь), которые поставляются комплектно в отдельной упакованной и маркированной таре. Состав «Р» представляет собой труднорастворимую в воде жидкость или пасту темного цвета с характерным запахом, а состав «П» — легко растворимую в воде темную липкую жидкость почти без запаха. Концентрацию ингибитора меняют в зависимости от температуры травильного раствора и состояния поверхности изделий.

Травильный раствор кислоты и присадку «ЧМ» готовят следующим образом. В травильную ванну заливают необходимое количество воды, затем осторожно небольшой струей при помешивании добавляют серную кислоту. В полученную травильную смесь сначала при помешивании вводят состав «П» в количестве 0,8 кг на каждый квадратный метр зеркала электролита, а затем добавляют 0,5 г/л состава «Р», если температура травильного раствора ниже +50°С. При более высокой температуре и значительном слое окалины вводят соответственно 1,5 кг/м² состава «П» и 1,5 г/л состава «Р». Ингибитор «ЧМ» в процессе травления не расходуется, концентрация его уменьшается за счет уноса с деталями и парами раствора.

В соляной ингибированной кислоте происходит меньшее наводороживание стали, чем в серной.

При травлении стали на ее поверхности в большей или меньшей степени выделяется шлам — порошкообразный налет карбидов железа, не растворяющийся в соляной и серной кислотах. Для его удаления можно применять механическую, химическую и электрохимическую обработку.

Механическая обработка заключается в крацевании стальными щетками или протирке абразивными материалами и является весьма трудоемкой.

Электрохимическая обработка для удаления шлама заключается в анодной обработке изделий в растворах едкого натра (100—150 г/л) при повышенном напряжении и плотности тока 5—10 а/дм². Хорошие результаты дает обработка в растворах азотной и хромовой кислот. Детали, имеющие на своей поверхности налет шлама, погружают на несколько секунд в концентрированную азотную кислоту, промывают и затем погружают в раствор хромовой кислоты. Раствор для травления в хромовой кислоте должен содержать 200—250 г/л CrO₃ и 5—10 мл концентрированной H₂SO₄. Для его приготовления целесообразно использовать отработанный электролит хромовых ванн. Обработанные таким способом изделия без промывки на несколько секунд погружают в концентрированную соляную кислоту, затем тщательно промывают и помещают для покрытия в соответствующую гальваническую ванну.

Для травления черных металлов применяются также фтористоводородная и фосфорная кислоты. Фтористоводородную кислоту используют при травлении отливок, имеющих на поверхности формовочный песок. Для растворения кремнезема применяется разбавленный раствор фтористоводородной кислоты, содержащий от 2 до 5% фтористого водорода. Фтористоводородная кислота ядовита и при работе с ней необходимо соблюдать соответствующие правила техники безопасности; хранят ее в парафиновой, каучуковой или свинцовой посуде, так как стекло и дерево она разъедает.

Фосфорную кислоту (2%-ный раствор при температуре 75—80° С) используют для травления стальных изделий перед окраской с целью удаления ржавчины и создания хорошего грунта. Изделия после травления в этом растворе сушат, не промывая в воде. Изделия, имеющие на своей поверхности толстые слои ржавчины, травят в 15%-ном растворе серной кислоты при температуре 40—50° С, промывают в воде, погружают в слабый раствор фосфорной кислоты и сушат без промывки.

Легированные стали часто травят в двух растворах. В первом растворе происходит разрыхление и частичное удаление окислов; во втором — полное удаление их и осветление поверх-

ности. Хромоникелевые стали рекомендуется последовательно травить в растворах, г/л:

1) Серная кислота H_2SO_4 (уд. в. 1,84 г/см ³)	250—300
Соляная » HCl (уд. в. 1,19 г/см ³)	400—450

Температура 40—50°С; продолжительность травления 40—80 мин.

2) Соляная кислота HCl (уд. в. 1,19 г/см ³)	500—550
Азотная » HNO_3 (уд. в. 1,4 г/см ³)	70—80
Ингибитор KC	1,8—2,2

Температура 40—50°С; продолжительность травления 3—5 мин.

Хромистые стали (содержание Cr 12—17%) предварительно травят в одном из следующих растворов, г/л:

1) Соляная кислота HCl (уд. в. 1,19 г/см ³)	100—120
Фтористоводородная кислота HF (уд. в. 1,15 г/см ³)	4—5

Температура 40—50°С, продолжительность травления 3—10 мин.

2) Соляная кислота HCl (уд. в. 1,19 г/см ³)	1500—1550
Азотная » HNO_3 (уд. в. 1,4 г/см ³)	70—80
Ингибитор KC	1,2—1,5

Температура 40—60°С; продолжительность травления 3—10 мин.

Затем изделия 40—90 мин. травят при 40—50°С в растворе, содержащем 100—150 г/л HCl.

Малолегированную сталь, содержащую 1—2% хрома и никеля, травят при температуре 55—65°С в растворе, содержащем 5—8% H_2SO_4 и 2% HCl.

Травление меди и ее сплавов для удаления окислов можно производить при температуре 60°С в одном из следующих растворов, г/л:

1) Серная кислота H_2SO_4 (уд. в. 1,84 г/см ³)	100
Азотная » HNO_3 (уд. в. 1,4 г/см ³)	20
2) Сернокислая медь $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	120
Серная кислота H_2SO_4 (уд. в. 1,84 г/см ³)	100

Для придания блеска меди ее сплавам травление производят в следующих растворах.

Предварительное травление, л:

Азотная кислота HNO_3 (уд. в. 1,39 г/см ³)	1
Соляная » HCl (уд. в. 1,19 г/см ³)	10

Травление для придания блеска:

Азотная кислота HNO_3 (уд. в. 1,39 г/см ³), л	1
Серная » H_2SO_4 (уд. в. 1,84 г/см ³), л	1
Натрий хлористый NaCl, г	10
Сажа, г	10

Для этих целей можно также использовать малоконцентрированные растворы кислот. Для предварительного травления рекомендуется раствор, мл:

Серная кислота H_2SO_4 (уд. в. 1,84 г/см ³)	380
Азотная » HNO_3 (уд. в. 1,4 г/см ³)	72
Соляная » HCl (уд. в. 1,19 г/см ³)	4
Вода	544

Для окончательного травления, мл:

Серная кислота H_2SO_4 (уд. в. 1,84 г/см ³)	435
Азотная » HNO_3 (уд. в. 1,4 г/см ³)	74
Соляная » HCl (уд. в. 1,19 г/см ³)	2
Вода	491

Для получения матовой поверхности рекомендуется раствор следующего состава (в весовых частях):

Азотная кислота HNO_3 (уд. в. 1,39 г/см ³)	300
Серная » H_2SO_4 (уд. в. 1,84 г/см ³)	200
Натрий хлористый NaCl	1—2

К указанному раствору после охлаждения добавляют 1 вес. ч. сернокислого цинка, растворенного в 5 вес. ч. воды.

Алюминий и его сплавы травят обычно в 10—15%-ных растворах щелочи при температуре 45—60°С; продолжительность обработки составляет 10—15 сек.

Для получения матовой поверхности алюминий травят в вышеуказанных растворах щелочи, насыщенных поваренной солью. После травления в щелочах алюминий и его сплавы обычно осветляют в концентрированной азотной кислоте. Для осветления можно также использовать раствор из 100 г/л CrO_3 и 15 г/л H_2SO_4 . Сплавы алюминия с кремнием следует осветлять в растворе, содержащем 75% (объемных) азотной кислоты и 25% (объемных) фтористоводородной или 10% раствора HF .

Изделия из титана и его сплавов для удаления с них окисной пленки, полученной при нагреве до 450—500°С, сначала 15 мин. травят в 15%-ном растворе серной кислоты при температуре 18—20°С, а затем 0,5 мин.—в растворе из 3 вес. ч. азотной кислоты (уд. в. 1,44 г/см³) и 1 вес. ч. 40%-ной фтористоводородной кислоты при 20—25°С.

Хорошие результаты при травлении изделий из прокатного титана, имеющего в состоянии поставки окисную пленку, показал раствор (в объемных процентах):

Азотная кислота HNO_3 (уд. в. 1,4 г/см ³)	20
Фтористоводородная кислота HF (уд. в. 1,15 г/см ³)	2
Вода	78

Температура 18—20°С, продолжительность травления 3—5 мин.

Струйный метод травления. Струйный метод травления применяется для подготовки деталей к покрытию, особенно для последующей окраски, и заключается в следующем. В специальную травильную установку помещают подлежащие травлению детали, на которые при помощи насадки направляют под давлением струю травильного раствора. В качестве травильных используют растворы серной и соляной кислот, применяемые в стационарных установках, с добавлением присадок и без них. Угол обработки при струйном травлении должен составлять 45—90°. Скорость движения травильного раствора для серной кислоты 15—30 м/сек, для соляной 20—26 м/сек. Скорость травления при струйном методе увеличивается по сравнению с травлением в стационарных ваннах для серной кислоты в 2,5—5 раз, для соляной — в 5—10 раз. Скорость травления в растворах, содержащих присадки, увеличивается не так значительно.

Для струйного травления можно использовать менее концентрированные растворы кислот. Наводороживание изделий при струйном травлении уменьшается. Так, при травлении струйным методом в серной кислоте при температуре в 60°С наводороживание стальных деталей в пять раз меньше, чем при тех же условиях травления в стационарной ванне.

Одновременное обезжиривание и травление. Одновременное обезжиривание и травление применяются при струйной обработке, а также в стационарных ваннах перед нанесением лакокрасочных покрытий.

Рекомендуется следующий состав для одновременного обезжиривания и травления, г/л:

Кислота серная или соляная	50—250
Пеногаситель ПМС-200	0,1—0,5
Эмульгатор ОП-7 или ОП-10	3—5

Температура раствора 18—60°С, продолжительность очистки 3—5 мин.¹

Соотношение компонентов выбирается в зависимости от степени загрязненности поверхности жирами, маслами и продуктами коррозии. При обработке изделий в стационарной ванне рекомендуется воздушное барбатирование раствора.

Детали после вышеуказанной обработки следует перед окраской пассивировать в растворе, содержащем 0,5% хромовой и 0,5% фосфорной кислот с сушкой без промывки.

Одновременное обезжиривание и травление сокращает число технологических операций, количество необходимого оборудования и дает значительный экономический эффект.

Электролитическое травление. Для черных и цветных металлов

¹ В отдельных случаях при образовании значительных количеств шлама на поверхности изделий в растворы стационарных ванн добавляют 3—5 г/л тиомочевины.

применяется электролитическое травление, которое производится как на катоде, так и на аноде. Скорость электролитического травления превышает скорость химического травления. При электролитическом травлении удастся уменьшить поглощение водорода травящейся поверхностью металла, приводящее обычно к образованию так называемой водородной хрупкости. Расход кислоты при этом способе травления меньше, чем при химическом.

Для обработки хромистых, хромоникелевых и кремнистых (электротехнических) сталей особенно целесообразно применять анодное травление, при котором с упомянутых сплавов легко удаляются окисные пленки; наводороживание при анодном травлении исключается.

Анодное травление основано на электролитическом растворении металла и механическом отрыве окислов выделяющимся кислородом. Этот процесс требует тщательного наблюдения, так как легко происходит перетравливание изделий. В качестве электролита при анодном травлении используют различные кислоты или раствор соли соответствующего металла. Из-за плохой рассеивающей способности электролитов, применяемых для анодного травления, данный способ пригоден только для обработки изделий несложной конфигурации.

Для анодного травления можно рекомендовать следующие растворы кислот и солей:

1) H_2SO_4 200 г/л при температуре 20—50°С и анодной плотности тока 5—10 а/дм²;

2) FeSO_4 100 г/л и H_2SO_4 10 г/л при температуре 35—40°С и анодной плотности тока 15 а/дм².

При повышении температуры и плотности тока скорость травления увеличивается, особенно в слабокислых растворах. После анодного травления в растворах солей и слабокислых растворах на поверхности изделий остается шлам, который необходимо удалить при последующей обработке, например при травлении в азотной, хромовой и соляной кислотах.

Катодное травление основано на восстановлении и механическом отрыве окислов металлов бурно выделяющимся водородом, который может проникать в изделия, меняя его свойства, как при катодном электрохимическом обезжиривании. Поэтому при данном способе в травильный раствор вводят ионы таких металлов, как свинец, на которых водород имеет высокое перенапряжение. Свинец, будучи осажденным на поверхность изделий, служит как бы барьером, через который водород не проникает в железо. Во время травления осадок свинца покрывает участки изделия, освободившиеся от окалина или ржавчины, процесс травления на них прекращается, а водород на свинце не выделяется, следовательно, исключается дальнейшее наводороживание поверхности металла. Для непрерывного введения

ионов свинца в раствор, наряду с чугунными нерастворимыми анодами, завешивают аноды из свинца, поверхность которых должна составить 2% от поверхности чугунных анодов. После окончания процесса осадок свинца или олова удаляют с деталей электролитическим путем на аноде в 10%-ном растворе едкого натра или в растворе, содержащем 80—90 г/л NaOH и 25—30 г/л $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ при температуре 60°С и анодной плотности тока 5—7 а/дм². Катодами служат железные пластины.

Указанным способом можно удалять окалину с поверхности изделий довольно сложной формы чаще всего после термообработки.

Для катодного травления может быть рекомендован раствор, г/л:

Серная кислота H_2SO_4	50
Соляная » HCl	30
Натрий хлористый NaCl	22

Температура 60—65°С, катодная плотность тока 8 а/дм². Анодами служат пластины из кремнистого чугуна.

Травление с наложением ультразвука. Ультразвук значительно ускоряет процессы травления.

Так, при травлении в 2н растворе соляной кислоты с наложением ультразвукового поля частотой 16 кГц и удельной мощностью в 2,5—5 Вт/см² скорость травления возрастает в 2—4 и более раз, причем изменение концентрации кислоты в довольно широких пределах не сказывается на скорости травления. Оптимальные частоты при травлении равны 16—25 кГц. При этих частотах скорость травления возрастает с увеличением удельной мощности от 2 до 5 Вт/см² и выше.

При удалении окалины с поверхности изделий весьма эффективно обычное непродолжительное травление в растворе кислот с последующей ультразвуковой обработкой в воде, в результате которой окалина легко удаляется.

Значительный интерес представляет травление в кислотах с наложением ультразвукового поля для уменьшения наводороживания. На рис. 4 приведены данные по травлению стали в ингибированной кислоте с наложением ультразвукового поля и без него. При наложении ультразвукового поля скорость травления значительно увеличивается. В первые две минуты травления снижения механических свойств стали не наблюдается, однако затем происходит резкое ухудшение механических свойств стали в результате наводороживания и хрупкость ее резко возрастает.

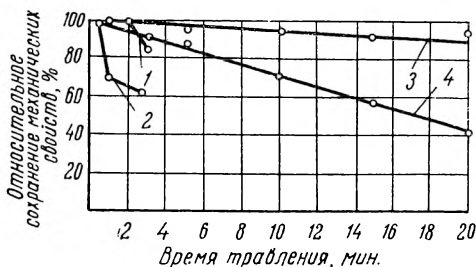


Рис. 4. Влияние продолжительности химического травления в 2н соляной кислоте на механические свойства стали У8А2ГК.

1 — с ингибитором ПБ-8 и наложением ультразвука; 2 — без ингибитора с наложением ультразвука; 3 — с ингибитором без наложения ультразвука; 4 — без ингибитора и ультразвука.

§ 5. ДЕКАПИРОВАНИЕ

Декапированием называется процесс удаления химическим или электрохимическим путем тончайших пленок окислов, образующихся на поверхности деталей во время транспортировки или хранения и перед погружением их в электролитическую ванну для покрытия. При декапировании одновременно происходит легкое протравливание верхнего слоя металла, обеспечивающее наилучшее сцепление его с гальваническим покрытием и позволяющее выявить его кристаллическую структуру.

Электрохимическое декапирование протекает исключительно на аноде и аналогично анодному травлению с той лишь разницей, что концентрация электролитов в большинстве случаев значительно слабее.

Для химического декапирования черных металлов используют 3—7%-ные растворы серной или соляной кислоты. В 5—10%-ном растворе серной кислоты можно декапировать и медные сплавы. Но лучше всего изделия из медных сплавов декапировать в 3—5%-ном растворе цианистого калия или натрия химическим или электрохимическим путем. При электрохимическом декапировании в указанный раствор добавляют 2—3%-ную соду; плотность тока равна 3—5 a/dm^2 .

Свинец и цинк можно декапировать в 3—5%-ном растворе азотной кислоты.

Для черных металлов хорошо применять электрохимическое декапирование в 5%-ном растворе серной кислоты в течение 10—15 сек. при плотности тока 5—8 a/dm^2 .

Декапирование алюминия рассмотрено в главе 12.

§ 6. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ И ХИМИЧЕСКОЕ ПОЛИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ

Механические способы полирования металлов имеют ряд существенных недостатков:

- 1) трудность, а иногда и невозможность полирования поверхности, имеющей сложный профиль;
- 2) значительная трудоемкость процесса и применение в больших размерах ручного труда;
- 3) сильное загрязнение поверхности изделий полировальными пастами, которые необходимо удалять при помощи обезжиривания;
- 4) некоторое искажение структуры поверхностного слоя и возможность деформации деталей, особенно тонкостенных.

Электролитическое полирование (электрополирование). Этот процесс, хотя и не может полностью заменить механического полирования, часто оказывается более экономичным, а в некоторых случаях значительно расширяет технологические возможности полирования.

При электрополировании поверхности некоторых металлов, например алюминия, можно получить величину отражательной способности, значительно большую, чем при полировании механическим способом.

Электрополированием в настоящее время удаляют заусеницы после механической обработки и заточки режущего инструмента. Электрополирование, как и механическое полирование, может быть окончательной операцией при изготовлении деталей и нанесении покрытий, а также промежуточной операцией перед нанесением последних.

При электрополировании металлов обрабатываемую деталь завешивают в качестве анода в электролит специального состава. Катодами служат пластины из различных металлов в зависимости от применяемого электролита.

Отличительной особенностью процесса электрополирования является то, что при нем одновременно достигается двойной эффект: поверхность выравнивается и приобретает блеск. Под выравниванием понимают удаление неровностей, превышающих $0,01 \text{ мк}$, а под глянецванием — меньших $0,01 \text{ мк}$.

Выравнивание поверхности и ее глянецвание, согласно существующим теориям, обусловлены двумя различными, но взаимосвязанными процессами.

1. Образованием на аноде относительно толстого вязкого слоя из продуктов растворения. Такой слой обуславливает выравнивание поверхности; на вершинах микровыступов поверхности он значительно тоньше, чем во впадинах, и сопротивление его во впадинах значительно выше, чем на выступах, поэтому плотность тока на поверхности дна впадин будет меньше, чем на выступах. Этим и объясняется преимущественное растворение микровыступов и сглаживание поверхности.

2. Образованием и удалением тонкой окисной пленки, которая толще во впадинах и тоньше на микровыступах поверхности анода. Здесь речь идет о неровностях, значительно меньших, чем в первом случае, при устранении которых повышается оптическая гладкость поверхности и усиливается блеск. Блеск усиливается только при определенном соотношении скоростей образования и удаления окисной пленки. При неправильных соотношениях происходит растравливание поверхности или, наоборот, полное ее пассивирование и нарушение процесса полирования.

Электролит для полирования должен быть устойчив в работе и обладать достаточно широким рабочим интервалом плотности тока и температуры. Он не должен разъедать поверхность полируемого изделия.

Для каждого металла имеются специальные составы электролитов.

Изделия, подвергающиеся электрополированию, должны быть

очищены от различных жировых и других загрязнений. На поверхности изделий не должно быть раковин, трещин и других поверхностных дефектов. Детали должны быть изготовлены из плотного беспористого металла с незначительным количеством неметаллических включений. Электрополированию лучше поддается изделие, изготовленное штамповкой из прокатного материала. При электрополировании гальванических покрытий толщина их на изделии должна быть равномерной, а на выступающих местах иметь даже припуск, который будет снят в процессе электрополирования. Гальванические покрытия не должны иметь на своей поверхности наростов, шероховатостей и т. п.

Электролитическое полирование стали. Для углеродистой стали рекомендуется электролит следующего состава (в весовых процентах):

Ортофосфорная кислота H_3PO_4	65
Серная кислота H_2SO_4	15
Хромовый ангидрид CrO_3	6
Вода	14

Удельный вес готового электролита $1,74 \text{ г/см}^3$ (при 20°C). Рабочая температура электролита $75\text{—}80^\circ \text{C}$; анодная плотность тока $35\text{—}50 \text{ а/дм}^2$; продолжительность обработки $5\text{—}10$ мин.

При длительной работе удельный вес нормально работающего электролита повышается до $1,76\text{—}1,78 \text{ г/см}^3$. При накоплении в электролите свыше $1,5 \text{ г/л}$ трехвалентного хрома необходимо произвести его анодное окисление при температуре электролита $20\text{—}45^\circ \text{C}$ и анодной плотности тока $3\text{—}6 \text{ а/дм}^2$ с применением свинцовых электродов. Катод необходимо помещать в диафрагму из пористой керамики. Электролит после окисления трехвалентного хрома рекомендуется прогреть до температуры $100\text{—}110^\circ \text{C}$.

В процессе работы в электролите накапливается железо. С накоплением железа продолжительность электрополирования увеличивается. При достижении концентрации ионов железа (Fe^{3+}) $6\text{—}7\%$ электролит заменяют или из раствора удаляют железо, что является довольно сложной операцией.

Для полирования нержавеющей стали 1X18H9T рекомендуется следующий состав электролита (в весовых частях):

Ортофосфорная кислота H_3PO_4 (в расчете на кристаллическую)	7
Серная кислота H_2SO_4 (уд. в. $1,84 \text{ г/см}^3$)	1

Температура $60\text{—}70^\circ \text{C}$, анодная плотность тока $10\text{—}20 \text{ а/дм}^2$, продолжительность процесса $0,5\text{—}5$ мин. Удельный вес электролита $1,65 \text{ г/см}^3$.

Процесс рекомендуется проводить с реверсированием тока, при котором полирование происходит более равномерно, без образования питтинга на поверхности изделий. При реверсиро-

вании тока анодное время должно составлять 10 сек., а отношение

$$\frac{t_a}{t_k} = \frac{10}{1},$$

где t_a — продолжительность анодного периода;

t_k — продолжительность катодного периода.

Электролитическое полирование меди и ее сплавов. В качестве электролита для электрополирования латуни и меди используют 70%-ный раствор ортофосфорной кислоты (уд. в. 1,55 г/см³) при анодной плотности тока 1,5—2 а/дм² и температуре электролита 18—20°С.

Электролит после составления должен быть проработан с медными анодами и катодами. Количество прошедшего через электролит тока должно составлять около 5 а-ч/л. Так, например, при объеме электролита 200 л и силе тока 100 а такая проработка будет продолжаться 10 час. После проработки электролит пригоден для эксплуатации. Продолжительность электрополирования обычно составляет 10—15 мин.

Для полирования меди, медных гальванических покрытий и латуни можно также использовать электролит следующего состава, %:

Ортофосфорная кислота H ₃ PO ₄	74
Хромовый ангидрид CrO ₃	6
Вода	20

Температура 20—40°С, анодная плотность тока 30—50 а/дм². Продолжительность обработки 1—3 мин.

Для приготовления электролита хромовый ангидрид растворяют в фосфорной кислоте, после чего раствор выпаривают при температуре 100—110°С до достижения удельного веса 1,6—1,65 г/см³.

Электролитическое полирование никеля. Для электрополирования никеля в качестве электролита может быть применена серная кислота (70%-ный раствор). Высокий блеск никелевых покрытий получается при анодной плотности тока 40 а/дм² и температуре электролита 40°С. Продолжительность процесса 30 сек.

Для электрополирования никелевых покрытий используют также следующий электролит:

Серная кислота H ₂ SO ₄ (уд. в. 1,84 г/см ³), г	910
Ортофосфорная кислота H ₃ PO ₄ (уд. в. 1,6 г/см ³), г	750
Лимонная кислота H ₈ C ₆ O ₇ , г	20
Вода, мл	20—40

Температура 20—25°С, анодная плотность тока 35—50 а/дм², продолжительность электрополирования 15—45 сек. Электролит

требует предварительной проработки из расчета 8—10 а·ч/л. Удельный вес готового электролита 1,65 г/см³.

Электролитическое полирование алюминия. Состав электролита, чаще всего применяемого для электрополирования алюминия (в весовых процентах):

Ортофосфорная кислота H_3PO_4	34
Серная кислота H_2SO_4	34
Хромовый ангидрид CrO_3	3,6
Вода	28,4

Температура электролита 80—90° С; анодная плотность тока 30—35 а/дм²; продолжительность электрополирования 1—6 мин.

Электролиты с меньшим содержанием воды обладают пониженной электропроводностью и не обеспечивают качественной полировки. При чрезмерном содержании воды в электролите растравливается поверхность металла. Катодами служат свинцовые пластины. Этот электролит целесообразно применять для полирования алюминия высокой чистоты — марок А0, А00 и других, а также его сплавов АМг, АМг5, АМц.

Электролиты с повышенной концентрацией серной и фосфорной кислот (37—43 весовых процента) можно применять для электрополирования сплавов типа дюралюминия, в частности сплава Д16.

При электрополировании алюминия целесообразно применять реверсивный ток: при этом устраняется питтинг на полированной поверхности и упрощается ведение процесса, так как расширяется рабочий интервал режимов полирования.

Для электрополирования алюминия и его сплавов АМг и АМц рекомендуется электролит (в весовых частях):

Ортофосфорная кислота H_3PO_4	65
Хромовый ангидрид CrO_3	8

Удельный вес электролита 1,72 г/см³, температура 70—72° С, плотность тока 10—20 а/дм², $t_a=10$ сек., $t_k=2$ сек. Продолжительность обработки 5—10 мин.

После полирования должна следовать быстрая промывка, так как электролит легко реагирует с металлом.

Для электрополирования изделий из алюминия в декоративных целях, когда не требуется получение высокой отражательной способности поверхности и отсутствует фосфорная кислота, можно рекомендовать электролит следующего состава, г/л:

Натрий фосфорнокислый трехзамещенный $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	150—200
Квасцы алюмокалиевые $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	40—50
Едкий натр NaOH	10—20

Температура электролита 75—80° С, напряжение 12 в, плотность тока 3—4 а/дм², рН=12.

Электролитическое полирование серебра. Для электрополирования серебра и серебряных изделий может быть применен электролит состава, г/л;

Серебро цианистое AgCN	35—38
Калий цианистый KCN	38—40
» углекислый K_2CO_3	38—40

Температура 18—25° С, анодная плотность тока 2—5 а/дм^2 , продолжительность процесса 18—20 мин.

Во время электрополирования следует непрерывно помешивать электролит мешалкой.

Электрополирование серебра можно также производить в 2—3%-ном растворе цианистого калия при анодной плотности тока 8 а/дм^2 и температуре 18—25° С. Процесс успешно протекает с применением прерывистого постоянного тока (при прерывании тока через каждые две минуты электролиза). Рекомендуется механическое перемешивание электролита. Растворяющееся в электролите серебро, накапливаясь, выделяется на катоде.

Химическое полирование. Механизм этого процесса выяснен недостаточно, но предполагается, что он сходен с механизмом электролитического полирования металлов. При электрополировании ток прикладывается извне, при химическом же полировании возникновение электрического тока объясняется тем, что на поверхности полируемого изделия образуется множество локальных гальванических элементов за счет ее физической и электрохимической неоднородности, а также в результате контактного выделения на ней различных металлов, часто присутствующих в растворах для химического полирования.

Преимущества химического полирования состоят в том, что для его осуществления не требуется специального источника тока и приспособлений для создания плотного контакта. Этим способом можно полировать изделия сложной формы.

Недостатками этого способа являются относительно небольшой срок службы электролита, значительная вредность процесса и необходимость работы с сильными вытяжными вентиляционными устройствами, а также меньшая отражательная способность полированной поверхности по сравнению с электрополированной.

Существует много рецептов химического полирования алюминия, стали, меди, никеля и других металлов. Однако на практике этот процесс применяется главным образом для полирования алюминия и его сплавов перед их анодированием и в известной степени для полирования нержавеющей сталей.

В настоящее время для химического полирования алюминия и его сплавов применяются растворы, содержащие:

NaOH , NaNO_3 , NaNO_2 (с различными добавками);

H_3PO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 с добавками (чаще всего солей тяжелых металлов);

NH_4HF , HNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Скорость растворения металла при химическом полировании увеличивают проведением процесса при повышенных температурах электролита, введением в электролит солей тяжелых (более благородных) металлов, контактно осаждающихся на полируемой поверхности, а также деполяризаторов.

Хорошие результаты получаются при полировании в следующих электролитах:

1) Медь сернокислая $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, г	45—50
Ортофосфорная кислота	
H_3PO_4 (уд. в. 1,7 г/см ³), мл	600
Азотная кислота HNO_3 (уд. в. 1,39 г/см ³), мл	150
Серная » H_2SO_4 (уд. в. 1,84 г/см ³), мл	200
Мочевина $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ г	5

При 100—110° С продолжительность обработки равна 1 мин., при 120° С — несколькими секундами.

Контактно выделившуюся медь удаляют с изделий сильной струей воды.

2) Фосфорная кислота H_3PO_4 (уд. в. 1,7 г/см ³)	78
Серная » H_2SO_4 (уд. в. 1,84 г/см ³)	11
Азотная » HNO_3 (уд. в. 1,4 г/см ³)	11

Обработку ведут при 100—110° С; продолжительность обработки 1 мин.

Эти электролиты целесообразно применять для химического полирования изделий из алюминия высокой чистоты, а также из сплавов алюминия с магнием, содержащих 0,5—1% магния. Удовлетворительные результаты получаются при полировании технического алюминия и сплавов алюминия с магнием (2—5% магния).

Полировать дюралюминий можно в растворе следующего состава, мл:

Ортофосфорная кислота H_3PO_4 (уд. в. 1,5 г/см ³)	700
Азотная кислота HNO_3 (уд. в. 1,4 г/см ³)	30
Уксусная » CH_3COOH (ледяная)	120
Вода	150

Температура 100—120° С, продолжительность обработки 1—3 мин.

Качество полирования ухудшается, если содержание алюминия в растворе составляет 20—30 г/л.

Алюминиевые сплавы, содержащие медь и цинк, полируются неудовлетворительно. Для сплавов алюминия с высоким содержанием кремния химическое полирование также неприемлемо.

Для химического полирования меди и ее сплавов, а также никеля, стали и титана рекомендуются следующие электролиты.

Для полирования латуни и бронз (КМЦ и Б2), %:

Ортофосфорная кислота H_3PO_4	$77,5 \pm 2$
Калий азотнокислый KNO_3	$22,5 \pm 2$

Температура электролита $95 \pm 5^\circ C$, продолжительность обработки 0,5—0,3 мин.

Для химического полирования никеля, мл:

Азотная кислота HNO_3 (уд. в. $1,42 \text{ г/см}^3$)	30
Серная » H_2SO_4 (уд. в. $1,84 \text{ г/см}^3$)	10
Ортофосфорная кислота H_3PO_4 (уд. в. $1,8 \text{ г/см}^3$)	10
Уксусная кислота CH_3COOH (уд. в. $1,06 \text{ г/см}^3$)	50

Температура электролита $85—95^\circ C$, продолжительность обработки 0,5—1 мин.

Для химического полирования углеродистой стали, мл:

Азотная кислота HNO_3 (уд. в. $1,4 \text{ г/см}^3$)	500
Уксусная » CH_3COOH (уд. в. $1,06 \text{ г/см}^3$)	750

Температура электролита $126^\circ C$, продолжительность обработки 10 сек.

Для химического полирования нержавеющей стали 1X18H9T и 1X18H9:

Соляная кислота HCl (уд. в. $1,19 \text{ г/см}^3$), мл	40
Серная » H_2SO_4 (уд. в. $1,84 \text{ г/см}^3$), мл	230
Азотная » HNO_3 (уд. в. $1,4 \text{ г/см}^3$), мл	70
Клей костный, г/л	10,5
Краситель кислотный черный, г/л	6
Натрий хлористый $NaCl$, г/л	6

Температура электролита $70—75^\circ C$; продолжительность обработки 5—30 мин.

Для химического полирования титана ИМП-10 (в объемных процентах):

Азотная кислота HNO_3 (уд. в. $1,4 \text{ г/см}^3$)	40
Серная » H_2SO_4 (уд. в. $1,84 \text{ г/см}^3$)	40
Фтористоводородная кислота HF (уд. в. $1,13 \text{ г/см}^3$)	20

Температура электролита $58—65^\circ C$, время обработки 1—2 мин.

§ 7. МЕСТНАЯ ИЗОЛЯЦИЯ ДЕТАЛЕЙ ОТ ПОКРЫТИЙ

При отделке деталей точных механизмов и приборов оказывается необходимым изолировать от покрытий различные части их поверхности: например, все посадочные места (соприкасающиеся поверхности), зубья шестерен и т. п. Изолируемая часть поверхности деталей после нанесения гальванических покрытий не должна иметь отдельных наростов металла, а после удаления изоляции не должна темнеть или покрываться продуктами

коррозии. Границы металла, отлагаемого у изолированной поверхности, должны быть ровными и без рваных линий; нанесенный металл не должен отслаиваться у непокрытой поверхности.

Детали, у которых отдельные места остаются непокрытыми, готовят соответствующим образом перед нанесением изоляции. Изоляция наносится сплошным равномерным слоем определенной толщины. В качестве изолирующего вещества следует выбирать материалы, не растворяющиеся в электролите и сравнительно хорошо сцепляющиеся с покрываемой поверхностью. Отделение изоляции от детали после покрытия не должно быть затруднительным.

Поверхность деталей, на которую наносят изоляционную массу, предварительно очищают от жировых и других загрязнений, а также от продуктов коррозии. Обезжиривание производится в растворителях и часто в щелочных растворах. Для удаления с поверхности продуктов коррозии промытые бензином детали дополнительно обезжиривают химическим или электрохимическим способом и подвергают травлению в соляной кислоте, содержащей присадку «Уникол». После травления детали промывают, нейтрализуют в слабом содовом растворе и сушат.

Изолирующим материалом служат составы из воска и канифоли в соотношении 1 : 1 или из парафина, воска, канифоли и каменноугольного пека в соотношении 7 : 1 : 1 : 1. В качестве изолирующих материалов можно использовать различные эмали и грунты на перхлорвиниловой, эпоксидной и других основах, в частности эмали марок ХСЭ-23, ХСЭ-26, ПХВ-29, ПХВ-1, грунт ХСГ-26 и нитроглифталевый лак № 754, ХСП, ХВП-21, Э-4100, а также клей АК-20. В отдельных случаях для изоляции применяют хлорвиниловую ленту, резиновые и хлорвиниловые трубки. Для изоляции отверстий можно использовать резиновые жгуты и пробки.

Изолирующие составы, содержащие воск, канифоль, парафин и другие легкоплавкие вещества, применяются при нанесении покрытий в электролитах, работающих без подогрева, температура которых не превышает 35° С. При нанесении покрытий в электролитах, работающих при повышенных температурах, эти составы непригодны и для изоляции используют эмали и грунты. Чаще всего применяют перхлорвиниловые эмали (за исключением случаев осаждения покрытий в горячих концентрированных щелочных электролитах). Для нанесения на детали изоляции из легкоплавких материалов мастику соответствующего состава расплавляют и нагревают до 110—120° С. Изоляционную массу наносят на деталь при помощи щетинных кистей или путем окунания. При нанесении изоляционной массы на зубья шестерен и в других аналогичных случаях возможна механизация процесса, что значительно ускоряет нанесение изоляционной массы, причем наносимый слой получается более равномерным.

После нанесения изоляции необходимо проверить качество изоляционного слоя. Затеки изоляционной массы на участках поверхности, подлежащих покрытию, подрезают ножом, а места, с которых сняты затеки, тщательно протирают марлей, смоченной бензином. После покрытия изолирующую массу снимают с деталей, погружая их в горячую воду с температурой 80—90° С или обдувая горячим воздухом. Остатки изоляционной массы следует снимать растворением в бензине. Для этого нагретые до 50—70° С детали погружают в бачок с бензином, находящийся в оборудованном вентиляцией специальном железном шкафу с закрывающимися дверцами. Значительно ускоряет процесс удаления изоляционных составов после покрытия ультразвуковая обработка.

При нанесении в качестве изоляционной массы перхлорвиниловых грунтов или эмалей поверхность деталей, подлежащую изоляции, нужно тщательно обезжирить бензином. Перхлорвиниловую эмаль наносят кистью или окунанием. Рабочая вязкость грунта или эмали должна быть в пределах 75—120 сек. по вискозиметру ВЗ-4. Для обеспечения надлежащей изоляции от покрытия грунт или эмаль наносят в три-четыре слоя. В отдельных случаях, например при длительном нахождении детали в электролите, эмаль наносят в пять-шесть слоев. Каждый слой перхлорвиниловой эмали после нанесения сушат в естественных условиях 20—30 мин., а последний слой 40—45 мин. Допускается также сушка покрытия при температуре 45—55° С в течение 10—20 мин. После нанесения гальванического покрытия пленку изоляции подрезают, благодаря чему она легко отделяется от поверхности детали. Изоляционную пленку можно снимать, погружая деталь в горячую воду, в которой пленка отслаивается.

При последующей подготовке к гальваническим покрытиям деталей с изоляцией необходимо помнить о невозможности применения горячих обезжиривающих растворов. Указанные детали обезжиривают электрохимическим способом в электролитах с температурой не выше 25—30° С и при такой же температуре промывают в воде.

ГЛАВА ВТОРАЯ

ОСНОВНЫЕ УСЛОВИЯ УСКОРЕНИЯ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛА

При постоянной продолжительности электролиза количество металла, осажденного на катоде, определяется величиной электрохимического эквивалента осаждаемого металла, выходом металла по току и применяемой катодной плотностью тока.

Естественно, что для ускорения процесса электролитического выделения металла следует стремиться выбирать электролиты с максимальной величиной электрохимического эквивалента осаждаемого металла. Но высокий электрохимический эквивалент металла, как сказано, не единственное условие, влияющее на скорость его осаждения. Например, для осаждения толстых слоев меди в большинстве случаев применяют кислые медные электролиты, в которых медь обладает вдвое меньшим электрохимическим эквивалентом, чем в цианистых, но которые дают возможность вести электролиз при более высоких плотностях тока и почти при 100 %-ном выходе металла. Отсюда и большая скорость осаждения меди. В то же время возможно и во многих случаях более целесообразно осаждать медные покрытия нужной толщины в цианистых электролитах, содержащих одновалентные соединения меди.

Нанося оловянные покрытия в кислых электролитах вместо щелочных (станнатных), можно получить двойное увеличение осаждаемого осадка олова.

При золочении в цианистых электролитах выделяется в 3 раза больше металла, чем при использовании железистосинеродистых электролитов. Естественно, что, выбирая тот или иной электролит, необходимо рассматривать не только скорость осаждения металла, но и другие факторы: рассеивающую способность, стоимость химикатов, вредность процесса и т. п.

Выход металла по току зависит от состава электролита и режима электролиза и, как известно, может колебаться при выделении различных металлов в очень широких пределах. В цианистых, цинковых и медных электролитах в зависимости от со-

става и режима электролиза выход по току колеблется от 60 до 90% и выше. Цинковые электролиты с малым содержанием едкого натра имеют небольшой выход по току. При повышении содержания в электролите едкого натра выход металла по току резко возрастает и приближается к 95%. В медных цианистых электролитах на выход металла по току сильно влияют концентрация свободных цианидов, температура, а также механическое перемешивание.

В специальных электролитах для меднения с низким содержанием свободных цианидов, в которых присутствует также едкий натр для предотвращения гидролиза и разложения цианидов, при повышенной температуре и перемешивании выход по току можно увеличить до 97%.

Большое влияние на выход по току в никелевых электролитах оказывает правильное соотношение катодной плотности тока и величины pH электролита, а также концентрация в нем соли, содержащей металл. В зависимости от указанных факторов катодный выход по току изменяется от 0 до 98%.

В широко распространенных хромовых электролитах, содержащих хромовый ангидрид и серную кислоту, выход по току обычно не превышает 13%. Выход по току при хромировании может быть повышен до 18%, если добавить в хромовый электролит, содержащий CrO_3 , вместо серной кислоты малорастворимые соли: кремнефтористый калий и серноокислый стронций, в количествах, превышающих их растворимость. В таких электролитах происходит автоматическое регулирование концентрации посторонних анионов: кремнефторидов и сульфатов. Поэтому их называют саморегулирующимися.

В тетрахроматных электролитах выход по току еще выше.

Для увеличения выхода металла по току следует правильно выбрать рецептуру электролита, непрерывно сохраняя его состав в определенных пределах, и применять оптимальный режим работы, дающий максимальный выход по току. При этом в каждом отдельном случае следует учитывать индивидуальные особенности того или иного электролита.

Плотность тока, при прочих равных условиях, определяет в конечном счете скорость отложения металла на катоде. Однако повышение плотности тока возможно для каждого электролита только в определенных пределах.

Остановимся на факторах, позволяющих повышать плотность тока при электролизе и получать при этом качественные осадки. Как известно, повышение плотности тока, при прочих неизменных условиях, обычно влечет за собой возрастание катодной поляризации и, следовательно, образование мелкокристаллических осадков. Однако после повышения плотности тока сверх определенной величины структура электролитического осадка резко ухудшается, и при дальнейшем повышении плотности

тока выделяется осадок в виде неплотно держащегося темного порошка. Рыхлый губчатый осадок получается главным образом при резком обеднении электролита ионами металла в прикатодном слое, вследствие чего поляризация увеличивается и катодный потенциал делается более отрицательным. Резкое обеднение прикатодного слоя ионами металла приводит обычно к усиленному выделению водорода, значительному уменьшению выхода по току и образованию рыхлых неплотных осадков.

В слабокислых электролитах обильное выделение водорода на катоде приводит к защелачиванию прикатодного слоя и выпадению гидроокисей осаждаемого металла, включающихся в осадок. Чрезмерное повышение плотности тока в таких электролитах часто приводит к образованию губки и дендритных осадков, получающихся в результате роста кристаллов осаждаемого металла преимущественно в направлении, перпендикулярном к поверхности катода. Максимальная плотность тока, при которой еще получается удовлетворительный осадок, тем выше, чем интенсивнее проявляются факторы, приводящие к восстановлению концентрации ионов осаждаемого металла в прикатодном слое. Такими факторами являются прежде всего концентрация ионов осаждаемого металла в электролите, температура электролита, а также перемешивание и непрерывная фильтрация. Эта зависимость является общей почти для всех металлов.

Рассмотрим влияние вышеуказанных факторов. Предельный ток диффузии тем ниже, чем меньше концентрация соли выделяемого металла в электролите и ниже температура. Повышение температуры электролита вызывает ускорение диффузии, что способствует пополнению прикатодного слоя ионами металла. При повышении температуры увеличивается электропроводность электролитов, а также повышается растворимость солей, что важно для увеличения концентрации электролита.

На величину предельного тока большое влияние оказывает также перемешивание электролита, которое ускоряет подачу ионов металла к катоду, способствуя выравниванию концентрации в прикатодном слое. Поэтому, применяя концентрированные электролиты, работающие при повышенных температурах с интенсивным перемешиванием, можно значительно увеличить катодную плотность тока, ускорив электроосаждение металла. К отрицательным явлениям, связанным с повышением температуры и интенсивным перемешиванием, относится снижение катодной поляризации, что приводит к осаждению более крупных кристаллов и некоторому ухудшению рассеивающей способности электролита. Однако при высокой катодной плотности тока величина катодной поляризации настолько повышается, что это компенсирует снижение ее, обусловленное подогревом и перемешиванием.

Вторым недостатком, связанным с перемешиванием, является взмучивание различных загрязнений и анодного шлама, образующегося при растворении анодов. Поэтому при интенсивном перемешивании необходимо одновременно производить непрерывную фильтрацию электролита (любыми способами).

При работе с растворимыми анодами обязательно следует применять аноды, выделяющие минимальное количество шлама. Чтобы не допустить попадания анодного шлама в электролит, аноды рекомендуется заключать в чехлы из специальной ткани.

Возможность повышения катодной плотности тока в значительной мере зависит от природы электролита. В электролитах, содержащих простые соли осаждаемых металлов, можно применять большие плотности тока, чем в электролитах, содержащих комплексные соли осаждаемого металла. Однако и в последних электролитах, при увеличении в них концентрации соли осаждаемого металла, можно значительно повысить катодную плотность тока при электролизе.

В настоящее время широко распространены борфтористоводородные электролиты, в которых возможно применение весьма больших плотностей тока. Эти электролиты используют для осаждения никеля, меди, цинка, олова, кадмия, железа, свинца и сплава свинец — олово. Так, например, при меднении в этих электролитах с применением подогрева и перемешивания катодная плотность тока может быть доведена до 80 а/дм^2 . Структура медных осадков из них получается более тонкой, чем осадков из сернокислых электролитов. В борфтористоводородных электролитах допустима значительно большая плотность тока, чем в сернокислых, так как коэффициент диффузии медной соли в них в 6 раз выше. Эта соль также отличается очень высокой растворимостью.

Существенным фактором, позволяющим получать качественные осадки при повышенных плотностях тока, является периодическое изменение его направления — реверсирование тока. Этот фактор в ряде случаев дает больший эффект, чем другие факторы, влияющие на процесс электроосаждения металлов. Изучение влияния реверсирования тока при электроосаждении из цианистых электролитов позволило установить, что реверсирование снижает концентрационную поляризацию электродов. Во время анодного периода при изменении поляризации происходит некоторое растворение микровыступов, приводящее к сглаживанию поверхности. В результате образуются более равномерные гладкие осадки. Благодаря некоторому растворению осадков при перемене полярности электродов в известной степени уменьшается обеднение прикатодного слоя ионами осаждаемого металла, что и дает возможность применять повышенные плотности тока. При периодическом изменении направления тока во время анодного периода в ряде электролитов происходит

пассивирование электродной поверхности, в результате чего при дальнейшем осаждении образуются новые центры кристаллизации и структура осадков улучшается.

Реверсивный ток при электроосаждении металлов оказывает положительное действие лишь при определенных значениях отношения $t_k : t_a$. Особенно сильно величина этого отношения влияет на выход металла по току.

Реверсирование тока значительно уменьшает пассивирование анодов, которое при осаждении некоторых металлов препятствует ведению процесса с повышенными катодными плотностями тока.

Процесс нанесения гальванических покрытий в ряде случаев значительно ускоряется при электроосаждении металлов в ультразвуковом поле. Ультразвуковое поле оказывает положительное влияние на процесс электроосаждения многих металлов, благодаря чему улучшается качество осадков, а сам процесс можно значительно интенсифицировать.

Мелкокристаллические плотные осадки меди, хорошо сцепленные с покрываемой поверхностью, получают при осаждении их в медных кислых электролитах с применением высоких плотностей тока и наложением ультразвука. Такой же эффект дает использование ультразвука при осаждении серебра. При электроосаждении никеля с наложением ультразвука можно получить блестящие беспористые осадки, не имеющие питтинга даже в толстых слоях. Блестящие осадки получаются и при осаждении в ультразвуковом поле меди, олова и свинца. Выход по току при наложении ультразвукового поля в большинстве случаев повышается при применении больших плотностей тока.

Способ электроосаждения металлов с наложением ультразвукового поля уже применяется в промышленности, однако он требует существенной доработки.

Процессы нанесения защитно-декоративных покрытий значительно ускоряются, когда блестящие осадки получают непосредственно в процессе электролиза. При этом сокращается технологический цикл за счет упразднения трудоемких операций полирования (особенно механического, после которого необходимо удалять с изделий полировальные пасты) и экономится металл. В ряде случаев, например при никелировании, блестящие осадки, полученные в гальванических ваннах, обладают несколько лучшими защитными свойствами, чем осадки, полученные при обычном покрытии, за счет большей равномерности толщины слоя и меньшей пористости.

Покрытия получают блестящими непосредственно при электролизе чаще всего в результате введения в электролит специальных блескообразующих добавок, но в ряде случаев блестящие осадки можно получить при применении реверсированного тока и наложении ультразвукового поля. В большинстве

случаев осаждение блестящих покрытий можно производить при интенсифицированном режиме с применением повышенных плотностей тока.

Для максимальной интенсификации процессов электролитического осаждения металлов и улучшения качества покрытий необходимо всемерно внедрять автоматы для нанесения покрытий, а также приборы автоматического регулирования и поддержания заданных режимов осаждения, а иногда и состава электролита.

Особенно эффективными являются автоматические и полуавтоматические установки с программным управлением для электролитического осаждения металлов и получения химических покрытий. Краткие сведения о них приведены в главе 19.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ

ЦИНКОВАНИЕ

Цинк — металл светло-серого цвета, сравнительно твердый и весьма хрупкий в холодном состоянии. Температура плавления цинка 419°C , удельный вес $7,1 \text{ г/см}^3$, атомный вес 65,38, электрохимический эквивалент $1,22 \text{ г/а-ч}$, нормальный электродный потенциал $-0,76 \text{ в}$.

Цинк — амфотерный металл, т. е. он может проявлять в зависимости от условий среды либо металлические, либо неметаллические свойства; он легко растворим в кислотах и щелочах. Сероводород и другие сернистые соединения действуют на цинк разрушающе. В силу своих электрохимических свойств цинк анодно защищает железные и стальные изделия от коррозии.

Цинковые покрытия — наиболее распространенные; на них расходуют значительную часть всего добываемого цинка. Существует целый ряд способов нанесения цинковых покрытий: горячий, электролитический, способ распыления расплавленного металла и термодиффузионный, при котором изделия помещают в цинковый порошок и выдерживают при температуре 400°C в течение нескольких часов.

В приборостроении и машиностроении применяется главным образом электролитический способ нанесения цинковых покрытий, предназначенных для защиты изделий от коррозии в атмосферных условиях и в пресной воде. На детали, непосредственно соприкасающиеся с морской водой, брызгами и т. п., цинковые покрытия наносить не рекомендуется.

Цинком покрывают различные детали приборов и механизмов (валики, шестерни, втулки, каретки и т. п.) и крепежные детали, а также изделия из жести — коробки, экраны, резервуары для воды и водопроводные трубы, различные сосуды для хранения и транспортировки бензина и бензопроводы.

Чистота поверхности деталей, подвергаемых цинкованию, обычно не превышает 7-го класса по ГОСТ 2789—59. Как правило, цинком покрывают детали с чистотой поверхности более

низких классов. При цинковании чистота поверхности снижается в среднем на один класс, что особенно заметно на поверхности с чистотой высокого класса.

В приборостроении установлено три класса толщины покрытий (для различных коррозионных условий) и нулевой класс для покрытия специального назначения, *мк*:

1-й класс — для жестких условий	33±3
2-й » » средних »	17±2
3-й » легких »	10±2

Крепежные резьбовые детали диаметром до 6 *мм* покрывают цинком на толщину 7^{+1}_{-2} *мк*; диаметром более 6 *мм*—на толщину 10^{+1}_{-2} *мк*.

§ 8. ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ЦИНКОВАНИЯ

Для цинкования применяются главным образом сернокислые, щелочные цинкатные, щелочные цианистые, аммиакатные и борфтористоводородные электролиты.

Сернокислые цинковые электролиты просты по составу, отличаются стабильной работой и высоким выходом металла, близким к теоретическому. Однако они обладают низкой рассеивающей способностью и пригодны только для покрытия изделий несложной конфигурации и полуфабрикатов: листов, проволоки и т. п. Борфтористоводородные электролиты более сложны по составу и стоят дороже. Приготовление их сопряжено с некоторыми трудностями, так как непосредственно в цехе приходится готовить борфтористоводородную кислоту, которая в настоящее время еще не выпускается промышленностью. Но они имеют ряд преимуществ перед сернокислыми. Цинкование в них происходит при более высоких плотностях тока, что позволяет значительно интенсифицировать процесс; рассеивающая способность их несколько выше, чем у сернокислых. Они отличаются весьма высоким выходом металла и стабильной работой. В борфтористоводородных электролитах осаждаются светлые мелкокристаллические осадки.

В настоящее время широкое внедрение борфтористоводородных электролитов тормозится отсутствием в продаже готовой борфтористоводородной кислоты и некоторой дефицитностью борной кислоты.

В последние годы были проведены работы по замене борфтористоводородных электролитов кремнефтористоводородными. Кремнефтористоводородная кислота — дешевый и недефицитный продукт, образующийся при изготовлении суперфосфата. Проведенные работы показали, что в кремнефтористоводородных электролитах выход по току приближается к 100%, величина

рассеивающей способности примерно такая же, как и в сернокислых, но максимально допустимая катодная плотность тока значительно выше. В них образуются мелкокристаллические цинковые осадки.

В аммиакатном электролите цинк находится в виде комплексной соли.

При осаждении цинка из аммиакатных электролитов получают светлые мелкокристаллические осадки. В аммиакатных электролитах катодная плотность тока не должна превышать $1,5 \text{ а/дм}^2$, выход по току при этом близок к 100%. При дальнейшем повышении плотности тока выход металла резко снижается и покрытие становится губчатым.

Рассеивающая способность у аммиакатных электролитов выше, чем у кислых и щелочных нецианистых электролитов, но несколько ниже, чем у цианистых.

Щелочные (цинкатные) электролиты просты по составу и неядовиты, отличаются значительным выходом металла и большей стабильностью в работе, чем цианистые. Однако осадки цинка в них получают более крупнозернистыми, а рассеивающая способность у этих электролитов, как и допустимая катодная плотность тока при электролизе, значительно меньше, чем у цианистых.

Цианистые щелочные электролиты отличаются высокой рассеивающей способностью, что позволяет покрывать в них изделия сложной конфигурации. Цинковые покрытия, полученные в этих электролитах, отличаются от покрытий, осажденных из других электролитов, более мелкозернистой структурой и более равномерной толщиной. Однако цианистые электролиты имеют ряд недостатков, к которым прежде всего относятся ядовитость и меньший, чем в кислых электролитах, выход металла. Эти электролиты менее устойчивы по составу, так как в процессе электролиза и под воздействием воздуха происходит разложение цианидов, поэтому требуется более частая их корректировка. Несмотря на указанные недостатки, очевидные преимущества этих электролитов сделали их наиболее распространенными в машино- и приборостроении.

Сернокислые электролиты. В этих электролитах солью, дающей ионы осаждаемого металла, является сернокислый цинк.

Буферными добавками, способствующими поддержанию постоянной величины pH электролита, могут быть сернокислый алюминий, алюмокалиевые квасцы, уксуснокислый натрий и борная кислота. Для цинковых электролитов, имеющих склонность к защелачиванию вследствие того, что анодный выход по току больше катодного, присутствие в электролите буферных добавок особенно важно.

Для повышения электропроводности электролита, а также некоторого повышения рассеивающей способности и улучшения

структуры покрытий в цинковый электролит вводят сернокислый натрий.

При повышении концентрации сульфатов в электролите наблюдается рост катодной поляризации.

Из указанных выше буферов чаще всего применяются сульфаты алюминия.

В кислый цинковый электролит вводят специальные добавки, повышающие катодную поляризацию, что несколько увеличивает рассеивающую способность электролита, улучшает структуру осадка и его внешний вид. К таким добавкам относятся дисульфонафталиновая кислота, декстрин, клей и пр. Добавление дисульфонафталиновой кислоты дает возможность получать блестящие цинковые осадки непосредственно из электролита.

Для цинкования несложных изделий при небольшой плотности тока можно рекомендовать кислый электролит такого состава, г/л:

Цинк сернокислый	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	200—300
Натрий »	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	50—100
Алюминий »	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	20—30
Декстрин		10—12

Температура 18—25° С, плотность тока 1—2 а/дм², величина рН=3,5—4,2. В этом электролите получают плотные и светлые осадки цинка. При перемешивании электролита катодная плотность тока может быть повышена до 3—4 а/дм².

Приготавливают кислый электролит таким образом. В отдельных сосудах в небольшом объеме горячей воды растворяют нужное количество солей согласно рецепту. Приготовленные растворы декантируют в рабочую ванну и устанавливают соответствующую величину рН электролита. В свежеприготовленный электролит необходимо добавить небольшое количество серной кислоты (0,1—0,2 г/л). Электролит перед пуском в эксплуатацию рекомендуется предварительно проработать при рН=3 и напряжении тока 1,5—2 в в течение 3—4 час. Если по истечении указанного времени на катоде продолжают выделяться темные или губчатые осадки (из-за наличия примесей в электролите), то проработку следует продлить до получения качественных осадков.

Блестящие цинковые покрытия получают в быстродействующем кислом электролите при введении в него дисульфонафталиновой кислоты и применении специального режима.

Состав быстродействующего электролита, г/л:

Цинк сернокислый	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	300—350
Алюминий »	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	25—30
Натрий »	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	50—100
2,6—2,7 дисульфонафталиновая кислота	$\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{SO}_3\text{H})_2$	
или ее натриевая соль		1,5—3

Температура 18—25° С, плотность тока 3—8 а/дм², рН=3,8—4,2. Необходимо воздушное перемешивание электролита и желательно применение непрерывной фильтрации.

Для приготовления электролита в отдельных сосудах растворяют в небольшом объеме горячей воды соответствующие количества указанных в рецептуре солей. Полученные растворы после фильтрации или декантации выливают в рабочую ванну и добавляют дисульфонафталиновую кислоту.

Дисульфонафталиновую кислоту готовят путем сульфирования нафталина; на одну весовую часть нафталина берут три весовых части серной кислоты (уд. в. 1,84 г/см³). В нагретую до 65° С серную кислоту добавляют небольшими порциями измельченный нафталин при непрерывном перемешивании. Смесь быстро подогревают до 160° С и выдерживают при такой температуре и постоянном перемешивании 10 час. В результате получается густая масса черного цвета, состоящая из изомеров дисульфонафталиновой кислоты: 2,6 — C₁₀H₆(SO₃H)₂ и 2,7 — C₁₀H₆(SO₃H)₂.

Перед добавлением в электролит дисульфонафталиновую кислоту или ее соль растворяют в небольшом объеме воды и нейтрализуют 5%-ным раствором едкого натра до слабокислой реакции (рН=3,8—4,4). Полученный раствор отфильтровывают и добавляют в ванну.

В начале электролиза в приготовленном электролите осаждаются цинковые осадки с темной или матовой кромкой по краям детали; блестящие осадки начинают появляться после кратковременной проработки электролита, когда он приобретает желтый или коричневатый цвет.

Корректировка электролита сводится главным образом к поддержанию установленной кислотности. Блеск цинкового покрытия благодаря введению в электролит дисульфонафталиновой кислоты сохраняется в течение 4—5 мес. без корректировки. Для усиления блеска оцинкованной поверхности рекомендуется после цинкования обрабатывать изделия в растворе хромового ангидрида (150 г/л) и серной кислоты (3—4 г/л) в течение 3—5 сек.

Ненормальности в работе сернокислых электролитов. Отложение темных и губчатых осадков цинка может быть вызвано присутствием в электролите примесей меди, свинца, сурьмы, мышьяка, азотной кислоты и некоторых органических веществ: скипидара, ацетона и т. п. Органические примеси могут вызвать также шелушение покрытия.

Удаляют перечисленные металлы проработкой подкисленного электролита при напряжении 1—1,2 в. Продолжительность проработки зависит от количества примесей. От присутствия очень малых количеств азотной кислоты или ее солей электролит можно избавить длительной проработкой; при значительном

загрязнении электролита он подлежит замене. Органические примеси можно удалить добавлением в электролит окислителей (например, перекиси водорода) с последующим нагревом до 70°С в течение нескольких часов или длительной проработкой со свинцовыми анодами.

Удаление примесей производится также фильтрованием электролита через активированный уголь, при котором органические примеси адсорбируются углем.

Темные крупнокристаллические и иногда «подгоревшие» на углах покрытия выделяются при слишком высоком значении рН электролита и повышенной плотности тока; неплотные и рыхлые светлые осадки могут выделяться из-за слишком низкого значения рН электролита. Дендриты образуются на покрытии при высокой плотности тока и при недостаточной концентрации ионов цинка в электролите.

Образование темных осадков цинка, особенно во вновь составленном или только что откорректированном электролите, связано с применением некачественного декстрина. В этом случае электролит следует проработать при низких значениях рН (2—3) и повышенных плотностях тока. Во время проработки желательно перемешивать электролит сжатым воздухом. Проработку производят до образования светлых осадков цинка.

Образование питтинга вызывается прилипанием пузырьков водорода к покрываемой поверхности. Это происходит чаще всего при наличии в электролите различных загрязнений, в первую очередь органических, и при неправильном значении рН. Для ликвидации питтинга полезно вводить в электролит перекись водорода по 0,5—1 мл/л.

Светлые, но грубые и шероховатые осадки образуются при наличии в электролите взвешенных частиц и анодного шлама. В таком случае электролит необходимо тщательно отфильтровать, а аноды следует заключить в специальные чехлы.

Во избежание растворения деталей и скопления в электролите значительных количеств железа, отрицательно влияющего на работу электролита, загрузку деталей в ванну нужно производить под током.

Образование темных осадков в электролитах для осаждения блестящих цинковых покрытий может быть вызвано загрязнением электролита другими металлами и в первую очередь медью, сурьмой, мышьяком, а также повышенной температурой электролита. Применение некачественной дисульфонафталиновой кислоты и повышение ее концентрации в электролите также приводят к образованию темных осадков. При недостаточной проработке электролита после составления или корректировки блескообразующей добавкой покрытие может получиться матовым с темной кромкой по краям. Осадки цинка

могут получиться матовыми после осветления при нагреве электролита, недостаточной катодной плотности тока, низком значении pH, а также при наличии в электролите излишних количеств органических добавок (клея, декстрина и других) или значительного количества хлоридов.

Борфтористоводородные и кремнефтористоводородные электролиты. В этих электролитах солью, содержащей ионы осаждаемого металла, является борфтористый или кремнефтористый цинк.

Борфтористый цинк обладает значительно большей растворимостью, чем серноокислый, что позволяет повысить концентрацию металла в электролите и вести электролиз при значительно больших плотностях тока.

В электролит обычно вводят борфтористый аммоний, который благодаря наличию одноименных ионов с солью, содержащей металл, снижает концентрацию ионов цинка, отчего несколько повышается рассеивающая способность электролита и улучшается структура осаждаемого металла.

Для повышения электропроводности борфтористоводородного электролита в него вводят хлористый аммоний, однако чрезмерное содержание хлористого аммония вызывает образование темных осадков. Для повышения катодной поляризации, улучшения структуры покрытий и некоторого увеличения рассеивающей способности в электролит вводят солодковый корень.

Электролит должен содержать некоторое количество свободной борфтористоводородной кислоты для создания определенной концентрации водородных ионов.

Оптимальный количественный состав борфтористоводородного электролита для цинкования, г/л:

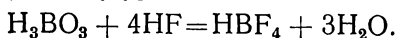
	Для стационарной ванны	Для барабанов и колоколов
Цинк борфтористый $Zn(BF_4)_2$	250—300	200—220
Аммоний борфтористый NH_4BF_4	25—30	35—45
Аммоний хлористый NH_4Cl	25—30	55—60
Солодковый корень	0,5—1,0	1—2
Борфтористоводородная кислота HBF_4	до pH=	1—3

Применяемая плотность тока зависит от температуры электролита. При температуре 18—25°С катодная плотность тока составляет 4—8 а/дм². Повышение температуры до 50—55°С позволяет значительно повысить плотность тока (до 35—40 а/дм²).

Выход металла по току в борфтористоводородных электролитах колеблется от 80 до 95% в зависимости от режима электролиза. С повышением плотности тока выход металла уменьшается, с повышением температуры значительно повышается выход по току. Зависимость выхода по току от плотности тока и температуры показана на рис. 5.

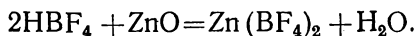
Цинковый борфтористоводородный электролит готовят следующим образом. Прежде всего готовят борфтористоводород-

ную кислоту, для чего в винипластовую гуммированную ванну заливают необходимое количество фтористоводородной кислоты и постепенно при перемешивании вводят соответствующее количество борной. Реакция идет с большим выделением тепла, поэтому ведут ее замедленно и обязательно под тягой. Реакция протекает по следующему уравнению:

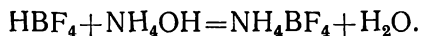


По стехиометрическому расчету для получения 88 г HBF_4 нужно 80 г 100%-ной фтористоводородной кислоты и 62 г кристаллической борной кислоты.

Для приготовления 250 г борфтористого цинка по расчетам требуется 184 г борфтористоводородной кислоты и 85 г окиси цинка:



Для приготовления 25 г борфтористого аммония требуется 21 г борфтористоводородной кислоты и 8,5 г NH_4OH (из расчета 100%-ного их содержания в применяемых продуктах):



Таким образом, для приготовления борфтористых солей, необходимых для составления электролита, требуется 205 г/л борфтористоводородной кислоты, однако эту кислоту нужно готовить в больших количествах с учетом необходимых корректировок электролита.

Для приготовления борфтористого цинка и аммония в нужное количество борфтористоводородной кислоты вводят при перемешивании необходимые количества окиси цинка и водного раствора аммиака. Хлористый аммоний растворяют в теплой воде и добавляют к раствору борфтористых солей, доводя электролит до рабочего уровня. Затем устанавливают указанное значение pH.

Солодковый корень нужно размолоть в фарфоровой ступке и вымочить в течение двух суток в 1 л воды, после чего отфильтровать и добавить в электролит.

Представляет интерес также применение кремнефтористоводородных электролитов, так как кремнефтористоводородная кислота является готовым дешевым продуктом, выпускаемым промышленностью. В этих электролитах солью, содержащей ионы осаждаемого металла, является кремнефтористый цинк. Добав-

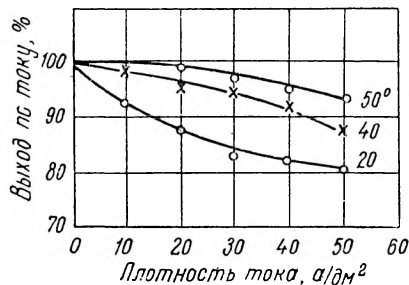


Рис. 5. Влияние плотности тока и температуры электролита на выход по току в борфтористоводородных электролитах для цинкования.

кой, повышающей электропроводность электролита и улучшающей структуру осадка, служит хлористый аммоний; для улучшения структуры осажденного цинка используют также сернокислый алюминий. При добавлении хлористого аммония возможно применение более высокой катодной плотности тока.

Оптимальный количественный состав кремнефтористоводородного электролита для цинкования, г/л:

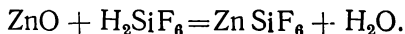
Цинк кремнефтористый ZnSiF_6	300—320
Аммоний хлористый NH_4Cl	40—45

Катодная плотность тока 8—10 а/дм², рН=4,6—5,4.

При использовании в качестве добавки сернокислого алюминия его содержание в электролите должно составлять 30—35 г/л, катодная плотность тока должна быть 6—8 а/дм², рН=4,3—5.

Повышение температуры кремнефтористоводородных электролитов вызывает значительное ухудшение качества цинковых покрытий; механическое перемешивание электролита дает возможность очень незначительно повысить катодную плотность тока, поэтому для этих электролитов подогрев и перемешивание не применяются.

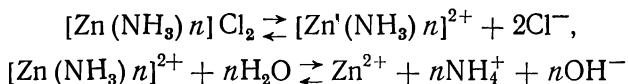
Приготовление электролита. Кремнефтористый цинк готовят растворением окиси цинка в кремнефтористоводородной кислоте. Реакция протекает следующим образом:



Кремнефтористоводородная кислота является побочным продуктом при изготовлении суперфосфата и выпускается по ТУ МХП 502—41. Она содержит не более 120 г/л H_2SiF_6 . Для приготовления кремнефтористого цинка необходимо повысить концентрацию кислоты выпариванием раствора в ванне со свинцовой футеровкой до содержания в нем H_2SiF_6 в количестве 220 г/л. Затем в раствор кислоты нужно ввести окись цинка в виде жидкой кашицы в количестве 122 г/л (несколько превышающем расчетное). Для получения кашицы окись цинка разводят в небольшом объеме кремнефтористоводородной кислоты. При растворении указанного количества окиси цинка в одном литре раствора кислоты образуется необходимое по рецепту количество кремнефтористого цинка. В приготовленный раствор кремнефтористого цинка вводят нужное количество хлористого аммония или сернокислого алюминия, предварительно растворив их в теплой воде. Затем в составленном электролите устанавливают необходимое значение рН, вводя в зависимости от его величины соответствующие количества окиси цинка или кремнефтористоводородной кислоты, и прорабатывают электролит в течение 8—10 час., после чего он готов к употреблению.

При эксплуатации электролита количество цинка в нем практически не уменьшается, так как выход по току на аноде превышает 100% за счет одновременного химического растворения цинка. Поэтому корректировка электролита заключается в добавлении кремнефтористоводородной кислоты и хлористого аммония или сернокислого алюминия.

Аммиакатный электролит. В аммиакатных электролитах солью, дающей ионы осаждаемого металла, является комплексная соль цинка $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_n]\text{Cl}_2$, диссоциирующая в воде по схеме:



В аммиакатном электролите должен содержаться значительный избыток хлористого аммония, который повышает прочность комплексного иона цинка, что приводит к росту катодной поляризации. При повышении катодной поляризации улучшается структура цинковых покрытий и возрастает рассеивающая способность электролита.

Аммиакатный электролит работает при строго определенном значении pH, поэтому в него вводят буферные соединения. Буферным соединением обычно служит борная кислота.

Для повышения катодной поляризации, улучшения структуры осадка и увеличения рассеивающей способности электролита вводят столярный клей.

Оптимальным количественным составом аммиакатного электролита является следующий, г/л:

Окись цинка ZnO	12—15
Аммоний хлористый NH_4Cl	240—260
Борная кислота H_3BO_3	20—25
Клей столярный	1—2

Температура электролита 18—35° С, катодная плотность тока 0,5—1,5 а/дм², pH = 6,5—6,7. При плотностях тока выше 1,5 а/дм² образуются губчатые покрытия.

При цинковании в колокольных ваннах температура электролита должна быть 18—25° С.

Приготовление электролита. Необходимое количество хлористого аммония растворяют в половинном объеме горячей (70—80° С) воды. Раствор нужно подогревать, поддерживая температуру в указанном интервале, так как растворение хлористого аммония протекает с поглощением тепла, а при понижении температуры его растворимость значительно снижается. В раствор хлористого аммония вводят окись цинка в виде жидкой кашицы. В отдельном сосуде в горячей воде растворяют борную кислоту и заливают в раствор хлористого аммония, после чего электролит фильтруют.

Необходимое количество клея измельчают и помещают в со-

суд с холодной водой, где вымачивают в течение суток для набухания, затем нагревают на водяной бане при температуре 50—60°С до полного растворения. Растворенный клей заливают в электролит и доводят его объем до рабочего уровня.

После составления электролита проверяют величину рН, устанавливая ее в соответствии с рецептурой, и прорабатывают электролит 8—10 час. на случайных катодах до осаждения светлых мелкокристаллических осадков.

Ненормальности в работе аммиакатных электролитов. Грубые, шероховатые осадки при плохой рассеивающей способности электролита получаются при недостатке в электролите борной кислоты и хлористого аммония. Чрезмерно повышенная катодная плотность тока приводит к образованию подгоревших краев и незначительной губчатости осадка.

Темный губчатый осадок на всей поверхности катода образуется в результате загрязнения электролита солями тяжелых металлов. Для удаления тяжелых металлов подкисленный электролит необходимо проработать на железных листах при напряжении между электродами 0,8—1 в до улучшения качества осадка.

Темно-серые осадки цинка образуются при недостаточном содержании клея в электролите. При этом раствор отличается повышенной прозрачностью и отсутствием пенообразования.

Незначительный выход по току и обильное выделение водорода на катоде наблюдаются при низком значении рН электролита и недостаточном содержании в нем цинка.

Цианистые электролиты. Основной составной частью цианистых цинковых электролитов являются комплексные цианистые соединения цинка и цинкатов, а также свободной щелочи и цианистого натрия. Из всех разработанных цианистых электролитов сейчас наиболее распространены электролиты, содержащие сернистый натрий или гипосульфит и допускающие применение повышенных плотностей тока. В них отлагаются блестящие цинковые осадки. Осаждение цинковых покрытий в этих электролитах происходит при значительной катодной поляризации, резко возрастающей с повышением катодной плотности тока. Благодаря этому образующиеся цинковые осадки имеют мелкокристаллическую структуру. Имея высокую катодную поляризацию, эти электролиты обладают значительной рассеивающей и кроющей способностью, что обеспечивает сравнительно равномерное покрытие цинком изделий сложной конфигурации. Однако рассеивающая способность самих цианистых электролитов может колебаться в известных пределах в зависимости от количественного соотношения концентраций основных компонентов (цинка, цианидов, щелочи).

Цинковые цианистые электролиты для блестящего цинкования можно подразделить на две группы:

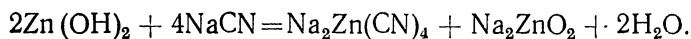
1) электролиты со сравнительно высоким содержанием цинка и повышенной относительно едкой щелочи концентрацией цианида;

2) электролиты с пониженным содержанием цинка и повышенным относительно цианида содержанием щелочи.

На практике широко применяются электролиты первого состава, в которых можно получать высококачественные блестящие осадки цинка при весьма высоких плотностях тока, достигающих $8\text{--}10\text{ а/дм}^2$. Однако эти электролиты не обеспечивают полного покрытия деталей и достаточно равномерного распределения цинка по поверхности изделий, имеющих очень сложную конфигурацию, глубокие отверстия малого диаметра, глухие отверстия и т. п. Электролиты второй группы обладают значительно большей рассеивающей способностью, что позволяет получать в них более равномерные покрытия на рельефных деталях самой сложной формы. К их достоинствам относится также меньшая токсичность, связанная с низкой концентрацией цианидов и повышенной концентрацией щелочи. Однако эти электролиты допускают применение значительно меньших плотностей тока, выход по току в них также ниже, чем в электролитах первой группы.

Улучшение рассеивающей способности у малоцианистых электролитов можно объяснить тем, что несмотря на снижение концентрации цианидов в электролите, приводящее к снижению катодной поляризации и связанному с этим некоторому уменьшению рассеивающей способности, снижение концентрации цинка влияет в обратном направлении. К тому же значительное повышение концентрации щелочи обуславливает увеличение электропроводности электролита, а также более резкое снижение выхода по току с ростом плотности тока, что с избытком компенсирует уменьшение рассеивающей способности, связанное с понижением концентрации цианидов.

Цианистые цинковые электролиты содержат комплексную цианистую соль и цинкат, которые можно получить по уравнению



Соотношение этих компонентов в растворе точно не установлено.

Состав электролита для блестящего цинкования, г/л:

Окись цинка ZnO	32—40
Натрий цианистый NaCN	82—100
Едкий натр NaOH	75—85
Натрий сернистый $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ или гипосульфит $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	3—5

Температура $18\text{--}25^\circ\text{C}$, плотность тока $6\text{--}10\text{ а/дм}^2$.

Для покрытия деталей очень сложной конфигурации рекомендуется такой электролит, г/л:

Оксид цинка ZnO	10—20
Натрий цианистый $NaCN$	30—40
Едкий натр $NaOH$	70—85
Натрий сернистый $Na_2S \cdot 9H_2O$	2—5

Цианистый электролит готовят следующим образом. В железной посуде растворяют цианистый и едкий натр, каждый в отдельности, в небольшом объеме теплой воды ($\frac{1}{3}$ объема ванны), строго соблюдая правила техники безопасности. Затем размешивают оксид или гидрооксид цинка в небольшом объеме теплой воды и постепенно при тщательном перемешивании вводят ее в раствор цианистого и едкого натра. После полного растворения соли цинка электролиту дают отстояться и сливают его с помощью сифона в рабочую ванну, куда добавляют необходимое количество гипосульфита или сернистого натрия, предварительно растворенных в воде. Затем в ванну добавляют воду до рабочего уровня, и электролит готов к эксплуатации.

Анодный выход по току в этих электролитах превышает катодный.

Соль цинка обычно в электролит не добавляют, таким образом корректировка его сводится к добавлению цианистого и едкого натра, поскольку эти соединения под действием угольной кислоты воздуха и в результате электролиза разлагаются. В жаркие летние месяцы или при непрерывной эксплуатации ванн, когда возможен нагрев электролита выше $25^\circ C$, концентрация цинка в нем повышается за счет ускорения химического растворения анодов. При повышении плотности тока катодный выход по току в цинковых цианистых электролитах значительно снижается, в то время как анодный выход по току почти не меняется и накопление цинка в электролите увеличивается. Следовательно, всякое ускорение процесса, связанное с повышением плотности тока, вызывает накопление цинка в электролите. Таким же образом действует и реверсирование тока. Чтобы не допустить этого, следует часть цинковых анодов заменять на стальные, что рекомендуется и при накоплении в электролите большего количества цинка, чем указано в рецептуре. Однако установлено, что простая замена части цинковых анодов стальными не всегда дает желательный результат.

Применение стальных анодов целесообразно только при анодных плотностях тока определенного значения. При анодной поляризации цинковых и стальных анодов в цианистых цинковых электролитах возможно пассивирование их поверхности. Сталь пассивируется легко при весьма малых плотностях тока, в то время как пассивирование цинка происходит при значительно более высоких плотностях тока. Поэтому при определенных плот-

ностях ток практически будет протекать только через цинковые аноды, так как пассивирование стали создаст значительное переходное сопротивление для прохождения тока. Таким образом, для регулирования растворения цинка надо выбирать такую плотность тока, при которой происходит пассивирование цинковых анодов. При этом распределение тока будет происходить между цинковыми и стальными анодами пропорционально их переходным сопротивлениям. Регулируя соотношение анодных площадей цинка и стали, можно добиться соответствия между анодным и катодным выходами по току и предотвратить накопление цинка в электролите. Поверхность стальных анодов по отношению к цинковым должна составлять 30—50%. Оптимальная катодная плотность тока при работе с частичным применением стальных анодов должна быть 4—8 а/дм^2 .

Когда необходимо более точное регулирование растворения цинка, применяют отдельные анодные штанги для цинковых и стальных анодов с отдельными цепями питания, имеющими реостат и амперметр. В цепь стальных анодов включают также прерыватель для выключения их при перерыве электролиза, так как при этом в образующейся гальванопаре железо — цинк последний усиленно растворяется.

Изменяя сопротивление в анодной цепи, можно с большой точностью регулировать распределение тока и влиять на анодный выход цинка.

Корректировка электролита сернистым натрием или гипосульфитом производится систематически. При двухсменной работе ванны рекомендуется добавлять раз в два дня 0,1—0,3 г/л гипосульфита или сернистого натрия. Цианистые цинковые электролиты при правильной эксплуатации и корректировке работают годами без полной замены. При выливании испорченного или отработанного электролита следует выполнять соответствующие правила по нейтрализации цианистых растворов и соблюдать технику безопасности.

Ненормальности в работе цианистых электролитов блестящего цинкования. Неравномерное покрытие (плохо покрываются углубленные места) объясняется плохой рассеивающей способностью электролита вследствие: а) высокой концентрации цинка; б) низкой концентрации цианидов по сравнению с концентрацией едкой щелочи; в) высокой температуры электролита.

Хрупкость цинкового покрытия возникает в результате загрязнения электролита органическими примесями.

Недостаточно быстрое выделение цинка и низкий выход металла по току с одновременным чересчур бурным выделением водорода являются следствием избытка цианидов и щелочи и слишком высокой катодной плотности тока.

Пассивирование анодов и отложение грубых шероховатых осадков вызываются недостатком в ванне цианидов и щелочи;

образование неблестящих осадков — недостаточной концентрации блескодавателя или цианидов.

При нормальной работе цианистого электролита для блестящего цинкования изделия, вынутые из ванны после покрытия цинком, должны иметь равномерный желтовато-золотистый оттенок. Эти изделия после тщательной промывки погружают на несколько секунд в 3—5%-ный раствор HNO_3 , в котором осадок осветляется и приобретает блестящую белую поверхность. После осветления детали, если они не подлежат специальной так называемой хроматной обработке, о которой будет сказано ниже, пассивируют в 5%-ном растворе хромового ангидрида в течение 2—3 сек. Для получения цинковых осадков с надлежащим блеском рекомендуется за 1—2 мин. перед выгрузкой повысить катодную плотность тока на 30—50%.

В практике цинкования бывают случаи, когда нормальный по внешнему виду желтовато-золотистый осадок темнеет и не осветляется в 3%-ном растворе HNO_3 . Обычно это происходит при попадании в электролит различных примесей и, в частности, солей тяжелых металлов, в особенности свинца. При подобном явлении необходимо произвести проработку электролитов на случайных катодах в течение нескольких часов, иногда можно использовать другие осветлители, состоящие из хромового ангидрида и серной или азотной кислоты.

В процессе работы в результате шламования анодов и добавления в электролит для цинкования блескодавателя в нем образуется значительное количество загрязнений, для удаления которых электролит необходимо декантировать не реже одного раза в месяц. Шлам и другие загрязнения на дне электролита после соответствующей нейтрализации удаляют из ванны.

Цинкатные электролиты. Этот тип электролитов не нашел широкого применения в приборостроительной промышленности, однако в ряде случаев применение цинкатных электролитов стало возможным после коренного улучшения их состава Н. Т. Кудрявцевым. Он предложил вводить в электролит соли олова или свинца, что способствует отложению качественных осадков и предупреждает образование губки.

Состав цинкатного электролита, г/л:

Окись цинка ZnO	4—6
Едкое кали KOH	85—100
Едкий натр NaOH	60—72
Олово в виде станната Na_2SnO_3	0,15—0,25

Температура электролита 50°C ; катодная плотность тока $0,5 \text{ а/дм}^2$. В электролит следует вводить четырехвалентные соединения олова.

Электролит готовят таким образом. Растворяют необ-

ходимое количество щелочи в небольшом объеме воды, подогревают этот раствор до 90—100° С, растворяют в нем окись цинка при непрерывном перемешивании и добавляют необходимое количество станната. Затем раствор разбавляют водой примерно до половины объема рабочей ванны и дают отстояться. Отстоявшийся раствор декантируют в рабочую ванну, подогревают до 60—70° С и доливают теплой водой до рабочего уровня. Приготовленный таким образом электролит анализируют и, если необходимо, добавляют соответствующие соли, затем прорабатывают его при нормальном режиме до получения нормальных осадков.

Ненормальности в работе цинкатных электролитов. Темный губчатый осадок цинка образуется вследствие: а) повышенной катодной плотности тока и низкой температуры электролита; б) недостаточного содержания цинка в электролите; в) несоответствия указанной в рецептуре концентрации соли олова в электролите.

Пассивирование анодов наступает при недостатке в электролите щелочи или чрезмерно высокой плотности тока.

Покрытие может получиться темным при загрязнении раствора гидроокисью железа, которую следует удалить декантацией после отстаивания электролита.

Цинкование с реверсированием тока. Цинкование с применением реверсивного тока можно вести как в цианистых, так и в кислых электролитах. Однако анализ работы этих электролитов показывает, что применение тока переменной полярности при осаждении из концентрированных цианистых электролитов нецелесообразно.

В электролитах для блестящего цинкования с повышенной концентрацией цинка рабочая плотность тока практически составляет 6—8 а/дм², при этом осаждаются мелкокристаллические, компактные блестящие осадки цинка; выход по току в этих электролитах составляет 85—90%. Применение при цинковании в них реверсивного тока не дает каких-либо значительных улучшений; в то же время рабочая плотность тока при комнатной температуре электролита может быть более низкой, выход по току тоже ниже, чем при работе на постоянном токе.

Реверсивный ток целесообразно использовать при осаждении цинка из цианистых электролитов с малым содержанием цинка, а также из сернокислых электролитов.

В цианистых электролитах с небольшой концентрацией цинка применение реверсивного тока дает возможность в два раза повысить катодную плотность тока, при этом несмотря на некоторое снижение выхода по току скорость осаждения цинка увеличивается. Рассеивающая способность при осаждении высокая, осадки получают мелкокристаллическими, компактными и хорошо освещаются в слабых растворах азотной кислоты.

Для цинкования с применением реверсивного тока можно рекомендовать электролиты следующего состава, г/л:

1) Окись цинка ZnO	10—15
Натрий цианистый $NaCN$	35—50
Едкий натр $NaOH$.	85—95
Натрий сернистый $Na_2S \cdot 9H_2O$	2—3

Температура 18—25° С, катодная плотность тока 3—4 a/dm^2 , $t_k = 10$, $t_a = 1$.

При цинковании в кислых электролитах с реверсированием тока можно применять большие плотности тока. Осаждаемые покрытия имеют мелкокристаллическую структуру и пониженную пористость, а также светлый тон.

2) Цинк сернокислый $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	200—220
Натрий » $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	40—50
Квасцы алюмокалиевые $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	35—40
Декстрин	8—10

$pH = 3,5 - 4,2$, плотность тока 4—6 a/dm^2 , $t_k = 6$ сек., $t_a = 1$ сек.

Значение pH электролита при работе с реверсивным током должно быть ниже, чем при работе с постоянным током. При снижении величины pH ниже указанной уменьшается выход по току и происходит ускоренное растворение анодов, при повышении значения pH качество покрытия ухудшается и возможно образование дендритов на краях.

Цинкование с наложением ультразвукового поля. Влияние ультразвука на наводороживание стали. При нанесении гальванических покрытий на различные металлы происходит изменение их механических свойств.

При цинковании стальных пружин, изготовленных из термически обработанной стали, изменение механических свойств металла (появление хрупкости) настолько велико, что в ряде случаев пружины становятся непригодными для эксплуатации, особенно если цинкование велось в цианистых электролитах. Механические свойства стали изменяются в результате диффузии водорода в металл в процессе электроосаждения и во время подготовительных операций (обезжиривания и травления).

Для уменьшения наводороживания пружин и других стальных изделий цинкование их после термообработки рекомендуется производить в аммиакатных, борфтористоводородных и сернокислых электролитах, в которых происходит наименьшее снижение механических свойств; наибольшая хрупкость возникает в цианистых электролитах (рис. 6).

В обычных цианистых электролитах для блестящего цинкования изменение механических свойств стали в известной степени зависит от катодной плотности тока. Оптимальные результаты получаются при плотности тока 2 a/dm^2 , но и в этом случае потеря механических свойств может достигнуть 40—50%,

а иногда и более. Однако многие детали сложной конфигурации (спиральные пружины и т. п.) приходится цинковать в цианистых электролитах, отличающихся высокой рассеивающей способностью. Проведенные работы показали, что наложение ультразвукового поля в процессе электролитического осаждения металла оказывает значительное влияние на наводороживание стали. Наложение ультразвукового поля (частота 16 кгц; удельная мощность 2,5 Вт/см²) при цинковании пружин в цианистом и серноокислом электролитах улучшает их механические свойства. Однако положительное действие ультразвука сказывается только при осаждении слоя цинка толщиной 5—7 мк в цианистых и 6—8 мк в кислых электролитах. За этими пределами действие ультразвука ослабляется и при толщинах в 10 мк механические свойства стали, покрытой цинком в ультразвуковом поле, приближаются к свойствам стали, покрытой без ультразвука.

При цинковании используют аноды из цинка с содержанием последнего не менее 99,94%, что соответствует марке Ц1. Аноды должны быть прокатные толщиной 5—10 мм. В кислых или цинканных электролитах рекомендуется применять аноды, содержащие 0,5% алюминия и 0,3% ртути. Эти аноды растворяются более равномерно и в процессе работы не выделяют шлама.

§ 9. ПОВЫШЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Цинк почти при всех условиях отличается значительно большим электроотрицательным потенциалом, чем железо, и является по отношению к нему анодом.

В условиях повышенной влажности на цинке легко образуются гидроокисные соединения и основные карбонаты в виде белого порошкообразного налета. При наличии деталей с частичным покрытием в гальванической паре железо — цинк скорость коррозии увеличивается и гидроокисные соединения образуются в больших количествах. В герметичных и плотно закрывающихся приборах, внутри которых имеются различные лакокрасочные покрытия, линоксиновые трубки, лакоткани и т. п. и в деревян-

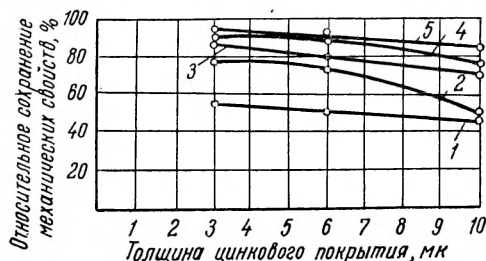


Рис. 6. Влияние толщины слоя цинка и ультразвукового поля на механические свойства стали У8А2ПҚ при цинковании в различных электролитах.

1 — цианистый электролит; 2 — то же с наложением ультразвука; 3 — серноокислый электролит; 4 — то же с наложением ультразвука; 5 — аммиакатный электролит.

ных ящиках, пропитанных олифой, происходит интенсивная коррозия цинковых покрытий. Продукты коррозии цинка (белый или светло-серый легко осыпающийся порошок) отличаются резким, неприятным и специфическим запахом. Анализы показали, что это — продукты взаимодействия цинка с выделяющимися при «старении» лаковых пленок муравьиной, уксусной и другими органическими кислотами. В продуктах окислительного распада были также обнаружены различные альдегиды, окись углерода, углекислый газ и пары воды.

В приборостроении значительное количество внутренних деталей приборов, таких как шестерни, валики, втулки, направляющие и т. п., покрывают цинком. Многие из перечисленных деталей покрывают только частично. Образующиеся на цинковом покрытии различные продукты коррозии в виде легко осыпающегося белого порошка засоряют приборы и механизмы и могут вызвать нарушение их нормальной работы.

Антикоррозионную стойкость цинковых покрытий можно повысить следующими способами обработки: хроматной пассивацией, фосфатированием, лакировкой, а также легированием цинка другими металлами в процессе электрохимического осаждения.

Хроматная пассивация цинка производится в растворах, содержащих различные хромовые соединения с добавлением H_2SO_4 , HNO_3 , NaCl и др. Хроматная пленка, образующаяся на поверхности цинкового покрытия, состоит главным образом из основных хроматов хрома — $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})\text{CrO}_4$ — и незначительного количества хроматов цинка ZnCrO_4 . В состав пленки входят ионы трехвалентного Cr^{3+} и шестивалентного Cr^{6+} хрома. Соединения трехвалентного хрома придают пленке зеленый цвет, а шестивалентного — желтый. Другие радужные оттенки, которыми отличается пленка, возникают в результате явления интерференции света, часто наблюдаемого на тонких пассивных пленках.

Изучение процессов образования и роста хроматных пленок на цинке показало, что эти пленки отличаются известной пористостью. Толщины хроматных пленок колеблются от нескольких десятых микрона до полмикрона. При утолщении пленка делается рыхлой, непрочной сцепленной с поверхностью цинка. Условия получения хроматной пленки влияют на ее химический состав, структуру, толщину и сцепление с основной поверхностью, т. е. на факторы, которыми определяются ее защитные свойства. Нагрев пленки (особенно свежеполученной) выше 70°C снижает ее защитные свойства. Горячая вода оказывает неблагоприятное влияние на свежеполученную хроматную пленку.

В настоящее время в приборостроительной промышленности чаще всего применяются следующие растворы для пассивиро-

вания: 1) двухромовокислый аммоний—200 г/л и серная кислота (уд. в. 1,82 г/см³) — 10 мл/л; 2) двухромовокислый натрий — 200 г/л и серная кислота (уд. в. 1,84 г/см³) — 10 мл/л.

Основную роль при получении качественных пассивных пленок в растворах указанного состава играет концентрация в них кислоты, время обработки и температура раствора. Установлено, что наиболее прочные и коррозионностойкие пассивные пленки образуются при концентрации серной кислоты в растворе 8—10 мл/л. При меньшем содержании кислоты образование пленки замедляется, и она не достигает нужной толщины. Если концентрация серной кислоты выше 15 мл/л пленка получается рыхлой, механически менее прочной и плохо сцепленной с поверхностью цинка.

Продолжительность обработки влияет на качество защитной пленки. Оптимальная продолжительность обработки 5—10 сек. При меньшем времени обработки пленка получается очень тонкой, иногда невидимой для глаза. Более продолжительная обработка вызывает утолщение пленки, и она делается более рыхлой и менее прочной.

Температура раствора, при которой происходит нормальный процесс хроматной пассивации, не должна выходить за пределы 18—25° С. Дальнейшее повышение температуры настолько повышает скорость взаимодействия раствора с поверхностью цинка, что для получения качественных пленок требуются доли секунды, а это практически трудно осуществимо. При повышении температуры, особенно в летнее время, возможно образование некачественной сползающей пленки. Поэтому при нагреве хроматирующего раствора выше указанной температуры им пользоваться нельзя.

При получении утолщенной некачественной пленки изменяется и ее цвет. Пропадают светлые тона и радужная окраска. Пленки приобретают коричневый цвет. Цинковые покрытия с такими пленками считаются некачественными и подлежат переделке.

В последние годы на ленинградских предприятиях применяется пассивирующий раствор следующего состава, г/л:

Хромовый ангидрид CrO_3	8—25
Натрий сернокислый Na_2SO_4 (безводный)	6—10
Азотная кислота HNO_3 (уд. в. 1,4 г/см ³)	2,5—4

Температура 18—25° С, продолжительность обработки 3—5 сек.

Хроматные пленки, образующиеся в этом растворе, отличаются повышенной механической прочностью и выдерживают большие температуры, чем пленки, полученные в обычных растворах для хроматирования.

После обработки в указанном растворе детали можно сушить при температуре 80—100° С, причем качество пленки не снижается. Перед хроматной обработкой цинковые покрытия, полученные в цианистых электролитах, содержащих добавки гипосульфита или сернистого натрия, осветляют в 3%-ном растворе азотной кислоты. Разработан также электрохимический способ хроматной пассивации оцинкованных деталей, заключающийся в анодной обработке в растворе, г/л:

Натрий двуххромовокислый $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	150—175
» хромовокислый Na_2CrO_4	20—25
Стронций сернокислый Sr_2SO_4	0,110—0,115
Натрий кремнефтористый Na_2SiF_6	7,0—7,3

Продолжительность обработки 2—5 мин., плотность тока 2 а/дм^2 , $\text{pH}=5,2$.

Внешний вид пленки определяется главным образом количеством электричества, прошедшего через раствор, и в меньшей степени плотностью тока. Его можно значительно улучшить последующей обработкой в кипящем растворе из 45 г/л тринатрийфосфата в течение 3—5 мин. Хроматная пленка приобретает блеск и светлую слегка золотистую окраску. Надо, однако, отметить, что при такой обработке несколько снижается коррозионная стойкость пленки.

Электрохимическая хроматная пассивация позволяет получить равномерно окрашенные красивые пленки с повышенными механической прочностью и химической стойкостью по сравнению с пленками, полученными химическим методом.

Проведенные нами испытания показали, что все виды хроматной пассивации при длительных испытаниях в условиях высокой влажности и повышенной температуры полностью не предохраняют цинковые покрытия от образования гидроокисных соединений. Предохраняет от образования этих соединений нанесение на хроматные пленки слоя лака, причем лучше всего наносить лаки на эпоксидной основе.

Хорошие результаты получаются при фосфатировании цинка. При этом значительно повышается его химическая стойкость.

Для фосфатирования оцинкованных деталей можно использовать следующие растворы, г/л:

1) Соль «Мажеф»	30—35
Цинк азотнокислый $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	50—60

Общая кислотность раствора 40—50 точек, свободная кислотность 3—6 точек, температура 75—85° С, время выдержки 5—10 мин.

После фосфатирования и тщательной промывки детали в течение 20 мин. обрабатывают в растворе $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (80—100 г/л) при температуре 80—95°. Промытые детали для полного удале-

ния влаги сушат при 100—110° С в течение 30—40 мин. и затем лакируют.

2) Окись цинка ZnO	20—25
Ортофосфорная кислота H_3PO_4	20—30
Азотная кислота HNO_3	20—30
Цинк азотистокислый $ZnNO_2$	1,5—2

Температура 18—33° С, продолжительность обработки 25—30 мин., pH раствора 2,4—2,8. Общая кислотность раствора 55—60 точек, свободная кислотность 2—5 точек.

Перед фосфатированием оцинкованные детали необходимо протереть песком, водной суспензией наждака или корунда или обработать в течение 30—60 сек. в мыльно-содовом растворе следующего состава, г/л:

Сода кальцинированная Na_2CO_3	5—6
Мыло хозяйственное	3—5

Температура раствора 18—20° С.

Детали после фосфатирования обрабатывают в течение 30—60 сек. в растворе, содержащем 2—3 г/л бихромата калия (или натрия), при температуре 50—80° С, тщательно промывают и 5—10 мин. сушат горячим воздухом (80—100° С). После обработки детали лакируют бесцветным лаком. Фосфатирование повышает химическую стойкость цинка по сравнению с хроматной пассивацией в несколько раз.

В настоящее время проводятся работы по повышению химической стойкости цинкового покрытия легированием цинка в процессе осаждения другими металлами [31]. Практически речь идет об осаждении сплава цинка с более электроположительными металлами, причем для осуществления электрохимической защиты стальных изделий потенциал получаемого сплава должен быть электроотрицательнее потенциала стали. Положительные результаты показали сплавы цинка с никелем и цинка с молибденом.

Для получения сплава цинка с небольшим содержанием никеля (около 2%) рекомендуется следующий состав электролита, г/л:

Комплексная цианистонатриевая соль цинка $Na_2Zn(CN)_4$ (в пересчете на металлический Zn)	32—34
Натрий цианистый $NaCN$	75—100
Едкий натр $NaOH$	65—68
Комплексная цианистонатриевая соль никеля $Na_2Ni(CN)_4$ (в пересчете на металлический Ni)	0,15—0,75

Температура электролита 20—25° С, катодная плотность тока 1—3 а/дм².

После приготовления электролит в течение 3—4 час. прорабатывают при катодной плотности тока 2—3 а/дм². Цвет элект-

тролита меняется от оранжевого до светло-желтого, а темные и пятнистые осадки после проработки становятся белыми и блестящими.

Полученные покрытия отличаются повышенной химической стойкостью по сравнению с обыкновенными цинковыми покрытиями, а также повышенной твердостью. При обработке в растворах бихромата калия или аммония на покрытии образуется хроматная пленка желтовато-бурого цвета. Химическая стойкость цинкового покрытия и сплава цинк — никель после хроматной пассивации примерно одинакова. Добавление в цинковый цианистый электролит с небольшим содержанием цианидов 1—1,5 г/л солей молибдена Na_2MoO_4 дает также возможность получить цинковое покрытие с повышенной химической стойкостью.

Проводимые исследования по легированию цинка другими металлами представляют значительный интерес, но требуют еще доработки перед внедрением в производство.

Выше указывалось, что на участки деталей, не подлежащие цинкованию, наносят изоляционный состав на основе воска и канифоли. Хроматная пассивация таких деталей осложняется необходимостью удаления изоляционной массы в кипящей воде или горячим воздухом. Но в кипящей воде свежее образовавшаяся пассивная пленка сползает, а при удалении изоляционных составов горячим воздухом ухудшаются защитные свойства пленки. Кроме того, в отдельных случаях в изоляционной массе задерживаются остатки щелочного электролита, разрушающие пленку при расплавлении изоляции. Поэтому рекомендуется снимать изоляционный слой перед хроматной пассивацией. После снятия изоляции перед хроматированием необходимо провести кратковременное катодное обезжиривание в растворе цианистого натрия (10—15 г/л) и кальцинированной соды (15—20 г/л). После обезжиривания детали тщательно промывают, обрабатывают в 3%-ном растворе азотной кислоты и затем пассивируют.

Снятие цинковых покрытий осуществляется в 10%-ном растворе соляной или серной кислоты при температуре 18—25° С.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

КАДМИРОВАНИЕ

Кадмий — металл серебристо-белого цвета, довольно мягкий и очень пластичный. По электрохимическим свойствам кадмий относится к электроотрицательным металлам. Удельный вес его $8,6 \text{ г/см}^3$; атомный вес 112,4; электрохимический эквивалент $2,1 \text{ г/а-ч}$; нормальный потенциал $-0,4 \text{ в}$; температура плавления 321°С . В отличие от цинка кадмий не реагирует с едкими щелочами. С разбавленными кислотами — соляной и серной — кадмий реагирует медленнее, чем цинк, а с азотной кислотой быстрее.

В ряду напряжений относительное расположение железа и кадмия не вполне определено, так как потенциалы их по данным разных исследователей различны. Однако по всем данным разность потенциалов кадмия и железа невелика и в зависимости от условий эксплуатации изделий в различных средах может меняться в разных направлениях. Соотношение между потенциалами кадмия и железа меняется иногда таким образом, что кадмий электрохимически перестает защищать железо.

В ряде случаев в эксплуатационных условиях кадмий оказывается химически менее стойким, чем цинк. Так, стойкость кадмиевых покрытий в атмосферных условиях промышленных районов, где воздух значительно загрязнен, хуже, чем цинковых.

В герметичных или плотно закрывающихся приборах при наличии лакокрасочных материалов, линоксиновых трубок и других изделий, содержащих олифу, химическая стойкость кадмиевых покрытий ниже, чем цинковых. Поэтому в одних и тех же условиях специфический белый налет значительно быстрее образуется на кадмированных деталях, чем на деталях, покрытых цинком. Необходимо учитывать дороговизну и значительную дефицитность кадмия.

Большое достоинство кадмиевых покрытий — их химическая стойкость в морской или соленой воде, которая значительно выше стойкости цинка. Кроме того, рядом исследователей установлено, что потенциал кадмия в растворе хлористого натрия электроотрицательнее потенциала железа, вследствие чего при

образовании гальванопары кадмий — железо изделие в морской и соленой воде будет иметь электрохимическую защиту. Кадмиевые покрытия эффективно защищают изделия в условиях тропического климата. Таким образом, на детали, непосредственно соприкасающиеся с морской и соленой водой, содержащей соли с ионом хлора, и на изделия, предназначенные для работы в тропиках, следует наносить кадмиевые покрытия. Толщина кадмиевого покрытия для атмосферы, насыщенной морскими испарениями, колеблется от 10 до 40 мк. Для деталей, соприкасающихся непосредственно с морской водой, толщину покрытия устанавливают в каждом отдельном случае, однако она не должна быть менее 35—40 мк.

При кадмировании чистота поверхности деталей не изменяется и остается в том же классе, что и после механической обработки.

§ 10. ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ КАДМИРОВАНИЯ

Для кадмирования используют сернокислые, борфтористоводородные, аммиакатные и цианистые электролиты.

Сернокислые кадмиевые электролиты обладают незначительной рассеивающей способностью, в этом отношении они похожи на цинковые. При осаждении в них применение повышенных плотностей тока недопустимо. Осадки, полученные из этих электролитов, отличаются крупнокристаллической структурой. При работе с сернокислыми кадмиевыми электролитами в них нужно обязательно вводить специальные добавки, улучшающие структуру покрытий. Концентрация добавок имеет узкие пределы.

Борфтористоводородные электролиты обладают несколько большей рассеивающей способностью, чем сернокислые, осаждение в них можно производить при значительно больших плотностях тока, получая мелкокристаллические светлые покрытия. В этих электролитах при определенном составе и режиме электролиза можно получать блестящие кадмиевые покрытия.

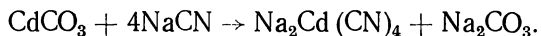
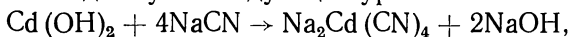
Аммиакатные электролиты обладают значительной рассеивающей способностью, уступая в этом отношении только цианистым электролитам, осаждение в них идет при таких же плотностях тока, как и в сернокислых, при этом осаждаются плотные мелкокристаллические бело-матовые осадки.

Цианистые кадмиевые электролиты обладают высокой рассеивающей способностью, еще большей, чем аналогичные цинковые электролиты. Кадмиевые осадки из цианистых электролитов получаются плотными и мелкокристаллическими даже без присутствия специальных добавок. Выход по току в них составляет 90—95%. При введении специальных добавок в цианистые электролиты можно получать блестящие кадмиевые покрытия. В то же время эти электролиты отличаются всеми недостатками, присущими цианистым электролитам: ядовитостью, непостоян-

ством состава вследствие разложения цианидов и сравнительной дороговизной. Однако преимущества, присущие кадмиевым цианистым электролитам, настолько значительны, что они нашли широкое применение в промышленности.

В приборостроительной промышленности, изготавлиющей и использующей значительное количество сложных по конфигурации деталей, применяются главным образом цианистые электролиты.

Цианистые кадмиевые электролиты. Основной составной частью цианистых кадмиевых электролитов является комплексное соединение $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$, которое можно приготовить растворением свежесажженного гидрата окиси кадмия или углекислого кадмия в цианистом натрии. Образование комплексной соли кадмия идет по одному из следующих уравнений:



В электролите для кадмирования должно присутствовать некоторое количество свободного цианистого натрия, который способствует понижению анодной поляризации и растворимости анодов, предотвращает выпадение из раствора гидроокиси кадмия и повышает величину катодной поляризации, что обуславливает уменьшение размеров кристаллов и увеличивает рассеивающую способность электролита.

Благодаря гидролизу цианидов в электролите всегда содержится некоторое количество свободной едкой щелочи. При приготовлении кадмиевого электролита из гидроокиси кадмия едкий натр образуется в эквивалентных по отношению к соли кадмия количествах. Мнения о полезности наличия едкого натра в кадмиевом электролите противоречивы. Некоторые исследователи считают, что повышение концентрации едкой щелочи по сравнению с той, которая естественно создается в электролите в результате гидролиза цианистого натрия, вредно сказывается на качестве осадка. Многолетняя практика работы с цианистыми кадмиевыми электролитами показывает, что приготовление электролита из гидроокиси кадмия с образованием в нем значительного количества свободной едкой щелочи благотворно сказывается на процессе электроосаждения кадмия. Свободная щелочь повышает проводимость электролита и катодный выход металла по току и улучшает качество покрытия. В присутствии едкого натра осадки получаются более равномерными и светлыми.

При получении блестящих покрытий отсутствие едкого натра отрицательно сказывается на блеске покрытия. Тем не менее введения больших количеств едкого натра следует избегать, так как это вызывает снижение катодного выхода металла по току и приводит к образованию шероховатых неблестящих осадков.

Для улучшения работы кадмиевого электролита в состав его вводят специальные добавки, механизм действия которых в настоящее время недостаточно выяснен. Так, например, введение в электролит сернокислого натрия делает состав электролита более устойчивым. Некоторые добавки вводят в электролит в качестве блескодавателей. К их числу относятся органические вещества: фурфурол, декстрин, клей, сульфированное касторовое масло и пр. Из металлов в качестве добавок применяют никель, кобальт и медь. Практика показала, что значительный блеск кадмиевым покрытиям придает добавление в электролит незначительных количеств сернокислого никеля и сульфированного касторового масла. Особенно эффективно совместное введение указанных веществ в кадмиевый электролит.

Можно рекомендовать следующий состав электролита для получения блестящих осадков кадмия, г/л:

Окись или гидроокись кадмия CdO или $\text{Cd}(\text{OH})_2$	40—45
Натрий цианистый NaCN	90—120
» сернокислый $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	40—50
Никель » $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1—1,6
Сульфированное касторовое масло	10—12

Температура электролита 18—25° С, катодная плотность тока 1,5 а/дм².

Приготавливают электролит так. В небольшом объеме (примерно 1/4 ванны) теплой воды растворяют цианистый натрий, тщательно соблюдая правила обращения с сильнодействующими ядовитыми веществами. Раствору дают отстояться, затем его декантируют. В полученный раствор (лучше в нагретый) загружают окись или гидроокись кадмия и тщательно его перемешивают. После растворения электролит отстаивают в течение нескольких часов и сливают в ванну с помощью сифона. В отдельной посуде растворяют сернокислый натрий и сернокислый никель, отфильтровывают и также заливают в ванну, а затем добавляют в нее раствор сульфированного касторового масла. После проработки на случайных катодах в течение 4—6 час. электролит пригоден для эксплуатации.

Касторовое масло сульфировать следующим образом. Берут четыре весовые части касторового масла на одну часть крепкой серной кислоты (уд. в. 1,84 г/см³). Кислоту при помешивании постепенно отдельными порциями вливают в масло. Реакция считается законченной, если после добавления последней порции кислоты выделение газа прекращается. Если выделение газа продолжается, вводят еще некоторое количество кислоты, тщательно перемешивают и оставляют стоять на 12 час. Затем добавляют 0,5 части 30%-ного раствора едкого натра, перемешивают и после отстаивания сливают водный раствор. Сульфированное масло, нейтрализованное раствором едкого натра до щелочной реакции, вводят в электролит при непрерывном помешивании.

Корректировка кадмиевого электролита сводится главным образом к поддержанию установленной концентрации свободного цианистого натрия и едкого натра. Рекомендуется на каждый грамм металлического кадмия в электролите вводить 1,5 г свободного цианистого натрия и 0,25—1 г едкого натра. Для определения содержания в электролите цианистого натрия, едкого натра и металлического кадмия необходимо не реже одного раза в неделю делать соответствующие анализы, по результатам которых производить корректировку.

Действие блескодавателей — сульфированного касторового масла и серноокислого никеля — продолжается долго. Их добавляют в количестве 15—20% от первоначальной концентрации при получении матовых осадков.

Ненормальности в работе цианистых кадмиевых электролитов. Темные осадки кадмия получаются обычно при наличии примесей олова, сурьмы, мышьяка или же вследствие недостатка в электролите цианидов и щелочи, при этом аноды приобретают темный цвет. Подгоревший и шероховатый осадок образуется при чрезмерно высокой катодной плотности тока. Шероховатые осадки получаются при значительном загрязнении электролита взвешенными частицами.

Осаждение некачественных осадков при чрезмерном газовыделении на катоде происходит, как правило, в результате сильного обеднения электролита металлом, а также при значительном содержании в нем щелочи и цианистого натрия. Почернение анодов при нормальном составе электролита вызывается повышенной анодной плотностью тока вследствие недостаточной поверхности анодов. Плохая растворимость и почернение анодов, а также помутнение электролита и выпадение осадка на дно ванны вызываются недостатком в электролите цианистого натрия.

Серноокислые борфтористоводородные и аммиачатные кадмиевые электролиты. Для покрытия изделий применяется электролит следующего состава, г/л:

Кадмий серноокислый	$\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$	60—65
Аммоний	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	30—35
Алюминий	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	25—30
Клей столярный		0,5—0,7

Температура электролита 18—25° С, катодная плотность тока 0,5—1 а/дм², рН = 3,5—5,5.

Для осаждения блестящих осадков кадмия применяется борфтористоводородный электролит [50] такого состава, г/л:

Кадмий борфтористый	$\text{Cd}(\text{BF}_4)_2$	143—256
Аммоний фтористый	NH_4F	20—40
Клей столярный		1—2
100%-ная 2,6—2,7 дисульфонафталиновая кислота	$\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{SO}_3\text{H})_2$	1—1,5
Свинец углекислый	PbCO_3	0,106
Борфтористоводородная кислота	HBF_4	40—43

Температура электролита 18—25° С, катодная плотность тока 2,5—8 а/дм^2 , рН = 3—4.

Электролит готовят следующим образом. В ванну, футерованную винипластом или фторопластом, заливают 40%-ную фтористоводородную кислоту из расчета 300 г/л (для электролита с концентрацией 143 г/л). Затем при перемешивании вводят 92,7 г/л борной кислоты для образования борфтористоводородной кислоты. Раствор не должен нагреваться выше 50° С.

После растворения борной кислоты и охлаждения электролита небольшими порциями при помешивании вводят 86,2 г/л углекислого кадмия. Отдельно растворяют необходимое количество фтористого аммония и, профильтровав его, заливают в рабочую ванну. После тщательного перемешивания определяют рН электролита и устанавливают его необходимое значение, затем вводят нужное количество углекислого свинца, предварительно растворенного столярного клея и дисульфонафталиновой кислоты. Электролит после составления прорабатывают на стальных катодах. Проработка обычно заканчивается после прохождения через 1 л электролита 2 а-ч электрического тока.

Кадмированные детали после покрытия осветляют в растворе из 150 г/л CrO_3 и 4 г/л H_2SO_4 .

Для кадмирования рельефных изделий при отсутствии цианистых электролитов можно использовать аммиакатный электролит, отличающийся значительной рассеивающей способностью. В аммиакатных электролитах осаждаются плотные мелкокристаллические бело-матовые осадки.

Состав аммиакатного электролита, г/л :

Окись кадмия CdO	12—15
Кадмий хлористый CdCl_2	35—40
Аммоний » NH_4Cl	180—200
Борная кислота H_3BO_3	15—20
Клей столярный	0,8—1

Температура 18—30° С, катодная плотность тока 1,5—2 а/дм^2 , рН = 6,3.

Аммиакатный электролит для кадмирования готовят аналогично цинковому (см. стр. 56—57).

Аноды для кадмирования изготовляют только из чистого металлического кадмия (ГОСТ 1468—53). Вредными примесями в анодах являются олово, свинец, мышьяк и сурьма, поэтому допустимо их содержание в ничтожных количествах (тысячные доли процента). Присутствие в анодах цинка, железа и никеля допускается не более 0,5%.

§ 11. ОСВЕТЛЕНИЕ КАДМИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ И ПОВЫШЕНИЕ ИХ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ

Для осветления, придания блеска и некоторого пассивирования поверхности изделий после кадмирования рекомендуется в течение 5—10 сек. обрабатывать их в растворе из 150 г/л хро-

мового ангидрида и 4 г/л серной кислоты (уд. в. 1,84 г/см³) при температуре раствора 18—25° С. Затем необходимо тщательно промыть изделия в нескольких водах.

Для повышения стойкости кадмиевых покрытий рекомендуется применять химическую обработку в растворах, аналогичную обработке цинковых покрытий, а также последующее лакирование (если это допустимо). На кадмиевом покрытии образуются тонкие хроматные пленки от темно-зеленого до коричневого цвета, состоящие в основном из труднорастворимых хроматов хрома и небольшого количества хроматов кадмия. Окраска пленки кадмия при такой обработке получается более яркой, чем пленки цинка.

Удаляют кадмиевые покрытия растворением в 15%-ном растворе азотнокислого аммония при температуре 18—25° С или в растворах хромового ангидрида с концентрацией 100—250 г/л, содержащих небольшие количества серной кислоты. Для этой цели используют отработанные и непригодные электролиты для хромирования и растворы для осветления покрытий.

ГЛАВА ПЯТАЯ

МЕДНЕНИЕ

Медь — сравнительно мягкий металл, с высокими пластическими свойствами. Медь обладает высокой электропроводностью, уступая (из металлов) только серебру. Удельный вес меди $8,9 \text{ г/см}^3$, атомный вес 63,57, электрохимический эквивалент двухвалентной меди 1,186 и одновалентной 2,372 г/а-ч , нормальный потенциал (Cu^{++}) + 0,34 в; температура плавления 1083°C .

Медь легко растворяется в азотной кислоте. Концентрированная горячая серная кислота легко реагирует с медью. В соляной кислоте медь практически не растворяется. Щелочи (за исключением аммиака) на медь почти не действуют. В атмосферных условиях медь малоустойчива и легко окисляется. Углекислота воздуха в присутствии влаги образует на медных изделиях налет из основных углекислых солей меди. Под действием сернистых соединений медь окрашивается в коричневые и черные цвета.

Медные покрытия, в силу химических свойств меди, не могут служить самостоятельным наружным покрытием без дополнительной защиты. В образующейся гальванопаре с железом медь является катодом, а потому медные покрытия могут лишь механически защищать стальные изделия от коррозии при условии отсутствия в них пористости.

Медные покрытия легко полируются и обеспечивают прочное сцепление с осаждаемыми металлами, в частности с никелем, хромом и серебром. Поэтому медные покрытия используют чаще всего в качестве подслоя при никелировании и хромировании стальных изделий, а также для защиты отдельных участков деталей, не подлежащих цементации, от диффузии углерода. Толщина покрытия в последнем случае колеблется от 20 до 40 $\mu\text{м}$ в зависимости от глубины слоя науглероживания. Защищенные участки не цементируются и сохраняют первоначальную твердость стали, что позволяет производить их последующую механическую обработку.

Меднение используют и для покрытия металлов (сталь,

алюминий, титан) под последующую пайку при толщине слоя покрытия 10—20 мк. Угольные или меднографитовые щетки также меднят под пайку. Кроме того, изделия покрывают медью на толщину 5—15 мк для сообщения притирочных свойств поверхности деталей. Меднение применяют также для восстановления размеров некоторых деталей и при гальванопластическом изготовлении различных полых изделий. В отдельных случаях медные покрытия наносят для последующего оксидирования в декоративных целях. При использовании меди в качестве подслоев на стальные изделия при декоративно-защитном никелировании и хромировании наносят 7; 15 и 30 мк меди соответственно для легких, средних и жестких условий эксплуатации.

§ 12. ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ МЕДНЕНИЯ

Медные покрытия наносят в кислых и цианистых электролитах. Из кислых электролитов используют сернокислые, пирофосфатные, борфтористоводородные и щавелевокислые. В промышленности применяются главным образом сернокислые электролиты, простые по составу, стабильные в работе и относительно дешевые, а также цианистые, борфтористоводородные и, в известной мере, пирофосфатные. Состав сернокислых электролитов при электролизе меняется сравнительно медленно, и они не нуждаются в частой корректировке. В определенных условиях в кислых электролитах можно при электроосаждении меди применять значительные плотности тока (20—30 а/дм² и выше). Выход по току в этих электролитах практически приближается к 100%. Вводя специальные добавки, из медных сернокислых электролитов можно получать высококачественные мелкокристаллические блестящие осадки меди, не требующие дополнительного полирования.

Основной недостаток медных сернокислых электролитов — невозможность получения из них качественных покрытий непосредственно на железе и его сплавах вследствие растворения железа в этих электролитах и выделения на нем осадка так называемой контактной меди, обладающего большой пористостью и непрочно держащегося на покрываемой поверхности. Поэтому перед меднением железных или стальных изделий в сернокислых электролитах на их поверхность необходимо предварительно осадить тонкий слой меди в цианистых медных электролитах или слой никеля. Недостатком медных сернокислых электролитов является также их невысокая рассеивающая способность. Электрохимический эквивалент меди в сернокислых электролитах, в которых медь находится в виде двухвалентных соединений, в два раза меньше, чем в медных цианистых электролитах, содержащих одновалентные соединения меди.

Борфтористоводородные электролиты просты по составу и

обладают несколько большей рассеивающей способностью по сравнению с сернокислыми. В них осаждаются эластичные мелкокристаллические медные осадки. Электролиз в борфтористоводородных электролитах можно вести при весьма больших плотностях тока. Выход по току в них приближается к 100%. В этих электролитах также невозможно непосредственное осаждение меди на сталь.

Медные цианистые электролиты лишены упомянутых недостатков. Контактного вытеснения меди железом в этих электролитах не происходит, в результате чего образуются медные осадки, хорошо сцепленные с железом. Медные покрытия из этих электролитов имеют плотную мелкокристаллическую структуру и незначительную пористость. Медные цианистые электролиты отличаются высокой рассеивающей способностью, что обеспечивает отложение сравнительно равномерных слоев меди на изделиях сложной конфигурации.

Однако медные цианистые электролиты обладают рядом недостатков, к которым прежде всего относится ядовитость цианистых соединений. В процессе работы они быстро разлагаются, что приводит к изменению их состава и к необходимости частой корректировки электролита. Большинство цианистых медных электролитов отличается пониженным катодным выходом по току (60—70%) и работает при незначительных плотностях тока. В таких электролитах осаждают только тонкие слои меди на стальных деталях. Слой меди, осажденный в цианистых электролитах, служит подслоем при осаждении более толстых слоев в медных кислых электролитах.

Разработана рецептура медных цианистых быстродействующих электролитов, позволяющих применять катодную плотность тока до 10 а/дм^2 .

В быстродействующих медных цианистых электролитах, допускающих применение больших плотностей тока и имеющих выход металла по току, близкий к 100%, а также в два раза больший, чем в кислых электролитах, электрохимический эквивалент, можно непосредственно осаждать медные покрытия нужной толщины.

Имеется ряд электролитов (пирофосфатные, щавелевокислые и др.), в которых также не происходит контактного вытеснения меди при меднении железных деталей. Однако эти электролиты нельзя широко использовать в связи с тем, что они неустойчивы в работе, отличаются сравнительно невысокой рассеивающей способностью и допускают при электролизе небольшие плотности тока. Кроме того, осадки, полученные в них, отличаются повышенной хрупкостью и не всегда хорошо сцеплены с покрываемым металлом. Пирофосфатные электролиты действуют лучше других и используются при меднении алюминия.

В последнее время разработаны и применяются весьма перспективные этилендиаминовые электролиты, в которых можно непосредственно покрывать стальные детали.

Сернокислые медные электролиты. В медных сернокислых электролитах солью, дающей ионы меди, является сернокислая медь. В состав электролита входит серная кислота, роль которой многообразна. Серная кислота значительно повышает электропроводность электролита, понижает в нем активность ионов меди, что способствует образованию мелкокристаллических осадков и предотвращает гидролиз сернокислой меди, сопровождающийся образованием рыхлого осадка закиси меди.

Для улучшения структуры осадков, получения блестящих покрытий и расширения рабочего интервала применяемой катодной плотности тока рекомендуют вводить в электролит различные добавки: декстрин, фенол, этиловый спирт, тиомочевину, черную патоку, дисульфонафталиновую кислоту и т. п. Последние три вещества рекомендуется вводить для получения блестящих медных покрытий. Необходимо отметить, что чрезмерное включение различных добавок в медный электролит может вызвать повышение внутренних напряжений в осадке и значительную его хрупкость.

Состав электролита для осаждения матовых осадков меди следующий, г/л:

Сернокислая медь $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	180—220
Серная кислота H_2SO_4	40—60

Температура раствора 18—25° С, плотность тока 1—1,5 а/дм².

Состав быстродействующего электролита, допускающего применение высоких плотностей тока, г/л:

Сернокислая медь $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	230—270
Серная кислота H_2SO_4	60—75
Спирт этиловый $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	8—10

Температура электролита 35—38° С, плотность тока 6—12 а/дм². Во время работы электролита применяется интенсивное воздушное перемешивание. Желательна непрерывная фильтрация электролита. Для фильтрации проще всего использовать аэрофильтр.

Состав электролита, в котором получают блестящие медные покрытия, не нуждающиеся в дополнительном механическом полировании, г/л:

Сернокислая медь $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	175—210
Серная кислота H_2SO_4	50—60
Тиомочевина $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$	0,03—0,05
2,6—2,7 дисульфонафталиновая кислота $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{SO}_3\text{H})_2$	0,2—0,5

Температура электролита 15—18°С, плотность тока 5—7 а/дм². Необходимо воздушное перемешивание.

Для приготовления медного электролита нужное количество медного купороса растворяют в горячей воде в посуде из керамики или винипласта. После растворения отстоявшийся электролит декантируют в рабочую ванну, куда постепенно при непрерывном перемешивании вливают требуемое количество серной кислоты, а затем вводят, согласно рецепту, необходимые добавки. Тиомочевину и дисульфонафталиновую кислоту предварительно растворяют в небольших количествах горячей воды.

В медном кислом электролите анодный и катодный выходы по току примерно одинаковы, поэтому резкого изменения в составе электролита не происходит. Убыль всех компонентов в электролите вызывается разбрызгиванием его во время перемешивания, непрерывной фильтрацией и уносом с деталями. В соответствии с данными анализа не реже одного раза в неделю производят корректировку электролита медью и серной кислотой. Корректировку быстродействующих электролитов этиловым спиртом (в количестве 0,5—2 г/л) при двухсменной работе производят один раз в неделю.

Методика анализа электролита на содержание тиомочевины и дисульфонафталиновой кислоты довольно сложна. Действие этих добавок продолжается длительное время. Их добавляют в количестве 20—30% от первоначальной концентрации, указанной в рецептуре, при получении матовых осадков.

Меднение в сернокислых электролитах с применением реверсивного тока. Медные покрытия, осаждаемые реверсивным током в кислых электролитах, имеют более мелкокристаллическую структуру и пониженную пористость, чем покрытия, нанесенные обычным путем. Эти покрытия отличаются также большей гладкостью поверхности и отсутствием наростов по краям и на выступающих местах, что особенно важно при наращивании толстых слоев меди. Реверсирование тока дает возможность интенсифицировать процесс осаждения меди.

При меднении реверсивным током применяют электролит для осаждения меди при обычных режимах. Рекомендуемый режим реверсирования: $t_k=10$ сек., $t_a=2$ сек., $\frac{t_k}{t_a}=5$.

Плотность тока при комнатной температуре 3—5 а/дм², при температуре 50—60°С она равна 10—12 а/дм², а если применяются воздушное перемешивание и непрерывная фильтрация электролита, плотность тока при 50—60°С достигает 15 а/дм² и более.

При осаждении толстых слоев меди (1 мм и выше) рекомендуются такие режимы реверсирования: $t_k=25$, $t_k=15$, $t_a=5$; $\frac{t_k}{t_a}=5$, $\frac{t_k}{t_a}=3$.

Ненормальности в работе медных кислых электролитов. Темно-красные грубые и шероховатые покрытия, особенно на краях изделий, получаются при слишком высокой катодной плотности тока.

Шероховатые осадки образуются в результате присутствия в электролите взвешенных частиц (чаще всего анодного шлама). Образование грубых темно-красных осадков, особенно на углубленных местах деталей, вызывается появлением в электролите соединений закиси меди Cu_2O из-за недостаточного содержания в нем серной кислоты или недостаточной плотности тока. Рыхлые и губчатые осадки получаются при низкой концентрации медного купороса и слишком высокой плотности тока, когда на катоде происходит заметное газовыделение, что совершенно недопустимо. Темно-коричневые пятна и наносы на покрытии могут появиться из-за примесей в электролите сурьмы или мышьяка. Если анализ подтвердит наличие этих примесей в количестве около 1 г/л, электролит подлежит замене. Неудовлетворительное сцепление медных осадков с покрываемой железной поверхностью может явиться следствием осаждения контактной меди при плохом качестве подслоя или недостаточной его толщине.

В покрытиях, осажденных в электролитах, содержащих для получения блеска добавки тиомочевины и дисульфонафталиновой кислоты, возможны следующие отклонения от нормы.

1. Отсутствие блеска покрытия при нормальном режиме электролиза. Причиной является недостаточное содержание в электролите тиомочевины и дисульфонафталиновой кислоты.

2. Недостаточный блеск покрытия после добавления блескодавателя. Причина — низкое содержание серной кислоты и медного купороса.

3. Слабый блеск покрытия при нормальном составе электролита. Причина — низкая плотность тока, не соответствующая указанной в режиме работы.

4. Покрытие получается в середине блестящим, а по краям темным. Причина — высокая катодная плотность тока и слабое перемешивание электролита.

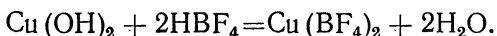
Борфтористоводородные медные электролиты. Основными составляющими борфтористоводородных электролитов являются борфтористая медь и свободная борфтористоводородная кислота. Борфтористая медь отличается значительной растворимостью в воде, благодаря чему эти электролиты могут иметь концентрацию медных солей в несколько раз большую, чем сернокислые. Коэффициент диффузии медной соли в борфтористоводородных электролитах в 6 раз больше, чем в сернокислых. Этими свойствами объясняется возможность применения в борфтористоводородных электролитах большей плотности тока по сравнению с сернокислыми.

Для меднения можно рекомендовать электролит состава, г/л:

Медь борфтористая $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$	230—238
Борфтористоводородная кислота HBF_4 (свободная)	10—15
Борная кислота H_3BO_3	10—15

Плотность тока равна 10—20 а/дм^2 при 18—25° С и 35 а/дм^2 при 50° С, при воздушном перемешивании она доходит до 55 а/дм^2 .

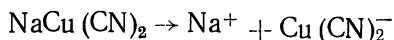
Электролит готовят следующим образом. Готовят необходимое количество борфтористоводородной кислоты и свежесажженный гидрат окиси меди. Осадок гидрата окиси меди промывают и растворяют в борфтористоводородной кислоте для получения борфтористой меди по уравнению



К полученному фторборату меди добавляют требуемое количество растворенной борной и борфтористоводородной кислот и доливают ванну водой до необходимого объема. Методику приготовления борфтористоводородных электролитов см. в главе 3.

Медные цианистые электролиты. Главными составными частями медных цианистых электролитов являются комплексная медноцианистая соль $\text{NaCu}(\text{CN})_2$ или $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CN})_3$ и свободный цианистый натрий NaCN .

Диссоциация комплексных соединений происходит следующим образом:



Комплексный анион $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ очень слабо диссоциирован, поэтому концентрация ионов меди в растворе ничтожна. Этим и объясняется то, что потенциал меди в данном растворе оказывается значительно отрицательнее нормального потенциала, вследствие чего не происходит контактного вытеснения меди железом. Из приведенной схемы диссоциации комплексного аниона видно, что чем выше концентрация в электролите свободного цианистого натрия, а следовательно, и ионов циана CN^- , тем ниже концентрация ионов меди Cu^+ . С другой стороны, при отсутствии в растворе свободного цианистого натрия или при очень небольших его концентрациях в результате разложения цианистых соединений возможно выпадение в осадок нерастворимой в воде цианистой меди. Кроме того, для нормального растворения анодов в электролите необходим определенный избыток свободного цианистого натрия. Таким образом, очевидно, что концентрацию свободного цианистого натрия для обеспечения нормальной работы электролита нужно поддержи-

вать в ограниченных пределах, что является особенностью цианистых электролитов для меднения. Кроме комплексных соединений и свободного цианида, в состав электролита входят карбонаты, сульфит и различного рода добавки, к числу которых можно отнести сегнетову соль $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, роданистый аммоний и гипосульфит. В отдельных случаях в электролит вводят некоторое количество едкого натра.

В медных цианистых электролитах карбонаты накапливаются, даже если их и не вводят при составлении. Это происходит за счет карбонизации цианистого натрия в процессе работы электролита. Присутствие в электролите карбонатов до известного предела считается полезным, так как они увеличивают его электропроводность. Сульфит, применяемый при составлении электролита и его корректировке, являясь сильным восстановителем, переводит образующиеся в процессе растворения анодов двухвалентные ионы меди в одновалентные, предупреждая затрату цианистых соединений на восстановление ионов меди и поддерживая постоянство состава электролита.

В медный электролит иногда вводят гипосульфит (0,5—1 г/л), который способствует образованию светлых блестящих покрытий. В больших концентрациях гипосульфит оказывает вредное влияние, вызывая повышенную хрупкость осадков и окрашивая их в черный цвет.

Сегнетова соль и роданиды, вводимые в медные цианистые электролиты, играют роль депассиваторов анодов, т. е. приводят их в активное состояние для нормального растворения. Такие добавки делают возможным ведение электролиза при повышенных плотностях тока, при которых в обычных электролитах чрезвычайно быстро наступает пассивирование анодов и прекращается нормальный процесс.

Едкий натр добавляют в медный цианистый электролит главным образом для предотвращения процесса карбонизации цианистого натрия, который в его присутствии практически не карбонизируется. Введение едкого натра делает медные электролиты более устойчивыми и снижает расход цианидов, позволяя снизить концентрацию свободного цианида в электролите.

Для меднения при обычных условиях и небольших плотностях тока применяется следующий электролит, г/л:

Медь Cu (в пересчете на металл)	13—15
Натрий цианистый NaCN (свободный)	7—10
Сода кальцинированная Na_2CO_3	13—15
Натрий сернистоокислый $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	25—35

Температура 18—25° С, катодная плотность тока 0,3 а/дм².

Этот электролит, хотя и непроизводителен из-за небольших плотностей тока, но удобен, так как медь осаждается при обычных температурах без подогрева.

Широко применяется во многих отраслях промышленности цианистый электролит для меднения, г/л:

Медь металлическая (в виде Na_2CuCN_3)	25—30
Натрий цианистый NaCN (свободный)	8—12
Углекислый натрий Na_2CO_3	20—30
Едкий натр NaOH	10—15

Температура 18—35° С, плотность тока 0,8—1 а/дм².

В настоящее время начинают выпускать этот электролит в сухом виде, что облегчает его приготовление и способствует внедрению его в производство. Хорошие результаты получаются при осаждении в нем меди реверсивным током с отношением $\frac{t_{\text{к}}}{t_{\text{а}}} = 10$, $t_{\text{к}} = 10$ сек.

Медный цианистый электролит проще всего приготовить из цианистой меди, однако она не всегда имеется на заводах, и для изготовления медного электролита часто приходится использовать сернокислую медь, которую переводят предварительно в соль Шевреля $\text{CuSO}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{SO}_3$, или углекислую медь, а затем растворяют в цианистом натрии.

Для приготовления электролита (содержащего 15 г/л меди в пересчете на металл) с переводом сернокислой меди в соль Шевреля растворяют при температуре воды 70° С в одном сосуде 60 г/л сернокислой меди, а в другом — 115 г/л сульфита. Затем, поддерживая температуру около 70° С, смешивают оба раствора, приливая постепенно при перемешивании раствор медного купороса к раствору сульфита, при этом обесцвечивается синий раствор медного купороса и выпадает кирпично-красная соль Шевреля. Раствору дают отстояться и, добавляя небольшими порциями раствор сульфита, пробуют на полноту осаждения. Затем раствор, находящийся над осадком, декантируют. Осадок промывают несколько раз теплой водой. В отдельных сосудах растворяют в теплой воде (30° С) 55 г/л цианистого натрия и в горячей воде — 15 г/л кальцинированной соды. В промытый осадок соли Шевреля вливают раствор соды, а затем постепенно при перемешивании добавляют раствор цианистого натрия, причем осадок полностью растворяется. В полученном растворе, кроме комплексных соединений меди и добавленных 15 г/л соды, содержится также сульфит (около 25 г/л), образовавшийся при взаимодействии соли Шевреля с цианистым натрием. Поэтому сульфит не следует дополнительно вводить в электролит, приготовленный на основе соли Шевреля. Так как цианистый натрий может иметь различный процентный состав, который всегда анализируют перед раство-

рением, необходимо после приготовления электролита аналитически определить содержание свободного цианида, доведя затем его концентрацию до указанной в рецепте.

Для приготовления такого же электролита на основе углекислой соли в отдельном сосуде в теплой воде (40—50° С) растворяют необходимое количество кальцинированной соды из расчета 30 г/л, а в другом сосуде — серноокислую медь из расчета 60 г/л. Затем при непрерывном помешивании вливают раствор соды в раствор серноокислой меди. В процессе реакции обесцвечивается синий раствор медного купороса и выпадает зеленоватый осадок основной углекислой соли меди. При смешении растворов важно сохранять температуру 40—50° С, так как при более низкой температуре осадок очень медленно отстаивается, а при более высокой образуется труднорастворимый осадок безводной окиси меди. Образовавшемуся осадку основной углекислой соли меди дают отстояться, раствор после пробы на полноту осаждения сливают, а осадок два-три раза промывают теплой водой. Цианистый натрий (55 г/л) и сульфит (35 г/л) растворяют в отдельных сосудах в теплой воде. К осадку углекислой меди добавляют раствор сульфита, а затем, после тщательного перемешивания, — раствор цианистого натрия, в котором осадок полностью растворяется. Полученному раствору дают отстояться, декантируют его и доливают водой до нужного уровня. Затем, произведя необходимые аналитические определения, устанавливают нужную концентрацию свободного цианистого натрия в электролите. После этого электролит можно считать пригодным для эксплуатации.

В процессе изготовления электролита указанным способом при растворении основной углекислой соли меди в цианистом натрии образуется сода, поэтому дополнительно вводить соду в приготовленный электролит не следует.

Как уже отмечалось, в ходе электролиза в результате взаимодействия цианистого электролита с воздухом и других процессов происходит непрерывное разрушение цианидов. Содержание меди в электролите при электролизе вследствие недостаточной растворимости анодов также уменьшается, но значительно медленнее, чем содержание цианидов; содержание же карбонатов непрерывно возрастает, что является следствием карбонизации цианистых соединений; возрастает также и концентрация сульфатов, образующихся от окисления сульфита. Для корректировки медного цианистого электролита необходимо систематически определять содержание в нем меди, свободного цианида и сульфита, причем определение свободного цианида и соответствующую корректировку следует производить не реже одного раза в неделю.

Быстродействующий цианистый электролит, работающий

при высокой плотности тока, с выходом по току 97%, имеет следующий состав, г/л:

Медь цианистая CuCN	110—120
Натрий цианистый NaCN (свободный)	3—4
Калий роданистый KCNS	15—17
Едкий натр NaOH	30—35

Температура раствора 75°C , катодная плотность тока $6—10 \text{ а/дм}^2$. Желательно механическое перемешивание электролита.

Для приготовления этого электролита растворяют в теплой воде необходимое количество цианистого натрия из расчета 135 г/л, соблюдая правила техники безопасности. В раствор цианистого натрия при непрерывном помешивании вводят небольшими порциями цианистую медь. Остальные составные части растворяют в отдельных сосудах и после отставивания заливают в рабочую ванну, куда затем добавляют воду до нужного объема, тщательно перемешивая электролит. Корректируют электролит по данным анализов, которые производят ежедневно для определения свободной щелочи и цианида и два раза в неделю для определения меди. В качестве анодов рекомендуется использовать электролитическую медь, поддерживая анодную плотность тока $3—3,2 \text{ а/дм}^2$.

На практике часто используют электролиты, содержащие в качестве депассиваторов анодов сегнетову соль и допускающие применение повышенных плотностей тока при электролизе.

Сегнетова соль активизирует аноды, что позволяет значительно снизить концентрацию свободного цианида в ванне и уменьшить расход цианистого натрия. При введении в электролит сегнетовой соли осадки меди заметно темнеют, однако потемнение исчезает после добавления щелочи. Таким образом, в этих электролитах должно присутствовать некоторое количество едкого натра.

Состав электролита, содержащего сегнетову соль:

Медь цианистая CuCN , г/л	23—30
Натрий цианистый NaCN (свободный), г/л	5—7
» углекислый Na_2CO_3 , г/л	20—30
Сегнетова соль $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, г/л	50—70
Едкий натр NaOH	до pH 12,6

Температура электролита $45—55^\circ\text{C}$, плотность тока $2—4 \text{ а/дм}^2$.

Электролит готовят так же, как электролит, содержащий роданиды.

Меднение с реверсированием тока можно производить в цианистом электролите, разработанном Г. Т. Бахваловым.

Состав электролита, г/л:

Медь цианистая CuCN	60—110
Натрий цианистый NaCN (свободный)	4—6
Едкий натр NaOH	5—10
Натрий углекислый Na_2CO_3	30
Аммоний кислый фосфорнокислый $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	5—10

Катодная плотность тока: при температуре 30—35°С — 1—3 а/дм^2 , при 40—50°С — 2—5 а/дм^2 , при 70—75°С — 4—8 а/дм^2 ; $t_{\text{к}} = 10$ сек., $t_{\text{а}} = 1$ сек.

Желательно применение движущихся катодов. При меднении получают малопористые светлые (часто блестящие) осадки меди.

Ненормальности в работе медных цианистых электролитов. Медные цианистые электролиты в отличие от других цианистых электролитов могут работать только при наличии небольшого и вполне определенного избытка цианистого натрия.

При нормальной работе электролита аноды частично могут покрываться легким и неплотным налетом зеленого цвета, состоящим из окисных и закисных соединений цианистой меди. Налет должен быстро растворяться в электролите во время перерывов в работе. На катоде же происходит спокойное не очень значительное газовыделение.

Избыток цианида вызывает бурное выделение водорода на катоде, резкое снижение выхода по току и образование пористых осадков меди. При большом избытке свободного цианида выделение металла прекращается и выделяется один водород.

Недостаток цианидов обычно приводит к образованию темно-красных пятнистых осадков. При этом аноды становятся пассивными, покрываясь густым налетом, а электролит приобретает голубоватый оттенок, в первую очередь вблизи анодов. Повышенная анодная плотность тока может вызвать пассивирование анодов, поэтому она не должна превышать 0,3 а/дм^2 . Обильное газовыделение на катоде и образование темно-красного пористого осадка при нормальной плотности тока свидетельствуют о низкой концентрации меди в электролите.

При окрашивании анодов в темно-коричневый цвет (происходит образование окисной цианистой меди) необходимо ввести в раствор 0,2—0,5 г/л восстановителя — сульфита натрия. Если в электролите сульфит находится в избытке, то аноды покрываются белым налетом в результате образования закисной цианистой соли меди. Налет на анодах при наличии в электролите необходимого количества свободного цианистого натрия будет растворяться в перерывах между загрузками.

Нецианистые электролиты для непосредственного меднения стали. Из электролитов этой группы чаще всего применяются пирофосфатные, однако они по своей рассеивающей способ-

ности, качеству отлагаемых осадков и эксплуатационным свойствам не всегда могут заменить цианистые.

Можно рекомендовать пирофосфатный электролит такого состава, г/л:

Натрий пирофосфорнокислый $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	130—140
» фосфорнокислый двухзамещенный кристаллический $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	85—95
Медь сернокислая $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	30—35

Температура раствора 18—40° С, плотность тока 0,3—0,75 а/дм².

Электролит готовят так. В отдельных сосудах растворяют сернокислую медь и пирофосфорнокислый натрий, раствор которого выливают при постоянном перемешивании в раствор сернокислой меди. При этом сначала образуются белые хлопья пирофосфорнокислой меди, которые растворяются в избытке пирофосфорнокислого натрия. В полученный прозрачный синий раствор вводят растворенный двухзамещенный фосфорнокислый натрий и доводят раствор до нужного объема.

Подготовленные обычным образом стальные изделия перед покрытием в указанном электролите анодно декапируют в растворе следующего состава, г/л:

Фосфорная кислота H_3PO_4	200
Серная кислота H_2SO_4	50
Хромовый ангидрид CrO_3	10

Температура 18—25° С, анодная плотность тока 10 а/дм², продолжительность обработки 5 мин.

Для анодного декапирования можно также рекомендовать 10%-ный раствор пирофосфорнокислого натрия при температуре 18—25° С и анодной плотности тока 5—6 а/дм².

В настоящее время для осаждения различных металлов используют водные растворы комплексных солей этих металлов с этилендиамином. Практическое применение нашли прежде всего этилендиаминовые электролиты для меднения. В них медь непосредственно осаждается на сталь при комнатной температуре, сравнительно высоких плотностях тока и выходе по току, приближающемуся к 100%. Осаждаемые покрытия — гладкие, мелкокристаллические, отличаются хорошим сцеплением с покрываемой поверхностью. Рассеивающая способность этилендиаминовых электролитов довольно высока.

Состав одного из таких электролитов, г/л:

Медь сернокислая $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	115—125
Этилендиамин $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$	50—60
Натрий сернокислый $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	50—60
Аммоний » $(\text{NH})_2\text{SO}_4$	50—60

Температура электролита 18—25° С, плотность тока 2—4 а/дм², рН=7,3—7,8 (устанавливается добавлением серной кислоты).

Анодами при меднении во всех электролитах являются медные пластины толщиной 4—8 мм марки М1. Для сернокислых электролитов, в которых аноды растворяются легко, следует применять вальцованные аноды, так как на них образуется меньшее количество шлама, который вызывает образование шероховатых осадков. Чтобы предотвратить попадание анодного шлама в электролит, рекомендуется помещать медные аноды в специальные чехлы. Обычные чехлы из хлопчатобумажных или других тканей непригодны, так как быстро разрушаются из-за наличия в электролите серной кислоты; шерстяные же чехлы частично растворяются в электролите и делают его непригодным для употребления. Чехлы из стеклянной ткани сравнительно быстро разрушаются. Можно рекомендовать в качестве чехлов для анодов в медных кислых электролитах хлориновую ткань или любую хлопчатобумажную ткань, пропитанную дважды перхлорвиниловой эмалью ПХВ-29, сильно разбавленной растворителем. Чехлы на анодах закрепляют таким образом, чтобы они не выходили за пределы зеркала электролита, поскольку на границе воздух — электролит они особенно интенсивно разрушаются.

Для цианистых электролитов следует применять литые аноды или аноды из электролитической катодной меди, которые лучше растворяются. При применении в цианистых электролитах вальцованных анодов рекомендуется их предварительно отжечь, протравить в разбавленной азотной кислоте, промыть и прокрасцевать для полной очистки поверхности.

Для химического снятия медных покрытий можно рекомендовать раствор, состоящий из 250 г/л хромового ангидрида и 100 г/л сернокислого аммония. Кроме того, может быть успешно использован отработанный хромовый электролит любого состава.

Для электрохимического снятия медных покрытий рекомендуется раствор из 100—150 г/л хромового ангидрида и 1—1,5 г/л серной кислоты. Анодная плотность тока 5—10 а/дм², температура раствора 18—20° С. С изделий из цинковых сплавов медь снимается электрохимически при напряжении 2 в в растворе, содержащем 120 г/л сернистого натрия.

ГЛАВА ШЕСТАЯ

НИКЕЛИРОВАНИЕ

Никель — металл белого цвета с незначительным желтоватым оттенком, довольно твердый и ковкий. Никель очень хорошо полируется. Изделия из никеля или никелевые покрытия могут быть отполированы до высокой степени блеска. Температура плавления никеля 1452°C , удельный вес $8,8 \text{ г/см}^3$, атомный вес 58,7, электрохимический эквивалент $1,095 \text{ г/а-ч}$, нормальный потенциал $-0,25 \text{ в}$. Никель, как показывает его электрохимический потенциал, относится к электроотрицательным металлам. В атмосферных условиях благодаря образованию пассивной пленки он длительное время сохраняет блеск, но при наличии в атмосфере различных газовых загрязнений и влаги никель быстро тускнеет.

Электродный потенциал никеля более положительный, чем железа, поэтому в гальванопаре с железом он служит катодом, ускоряя коррозию железа. Таким образом, никелевые покрытия при отсутствии в них пор защищают железо только механически.

Никелевые покрытия на железе, особенно тонкослойные, отличаются значительной пористостью. Беспористые никелевые покрытия получают при толщине 25 мк . Для уменьшения пористости покрытия на железе часто сначала осаждают в качестве подслоя слой меди, а затем никелевое покрытие меньшей толщины. Если детали работают в атмосферных условиях, то обычно ограничиваются толщиной слоя никеля максимум 30 мк ; для деталей, расположенных внутри приборов, и для деталей из цветных металлов применяют никелевые покрытия меньшей толщины. Суммарная толщина никеля и меди не должна быть меньше положенной толщины никеля. Толщина наружного слоя никеля должна составлять не менее 50% от суммарной толщины.

В приборостроении приняты следующие толщины покрытий никелем без подслоя и с подслоем меди.

При жестких условиях эксплуатации:	мк
для стальных изделий с подслоем меди (15 мк)	30
» деталей из меди и медных сплавов	15
При средних условиях эксплуатации:	
для стальных изделий с подслоем меди (10 мк)	15
» деталей из меди и медных сплавов	12
При легких условиях эксплуатации:	
для стальных изделий с подслоем меди (7 мк)	8
» меди и ее сплавов	9

В приборо- и машиностроении покрытие никелем применяется как антикоррозионное и защитно-декоративное средство, в особенности для изделий из меди и ее сплавов — пружин, мембран, контактных пластин и т. д. Никелированию обычно подвергается весь крепеж из латуни и других медных сплавов. Никель наносят и как подслоу при хромировании различных наружных деталей приборов.

Никелируют, как правило, нетрущиеся поверхности. На детали с точными допусками и крепежные детали с диаметром до 6 мм наносят слой никеля толщиной до 5—7 мк.

§ 13. ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ НИКЕЛИРОВАНИЯ

В настоящее время для никелирования применяются кислые или слабокислые электролиты. В состав никелевых электролитов входят соли, содержащие никель и химические соединения, назначением которых является повышение электропроводности электролита, поддержание определенной его кислотности, активирование анодов для улучшения их растворения, придания блеска никелевому покрытию и сглаживания покрываемой поверхности.

Для приготовления никелевых электролитов используют соли, содержащие никель: сернокислый никель, хлористый никель, двойную сернокислую соль никеля и аммония и борфтористый и сульфаминовокислый никель. Чаще всего применяется сернокислый никель.

Двойная соль никеля и аммония, широко использовавшаяся раньше в мелких кустарных установках, сейчас не употребляется из-за незначительной растворимости ее в воде, что препятствует применению значительных плотностей тока при никелировании. Кроме того, присутствие в электролите иона аммония способствует получению твердых, склонных к отслаиванию, осадков никеля.

Хлористый никель, широко применяющийся за границей, не нашел в СССР значительного распространения.

Борфтористый никель используется в ряде производств за границей и все шире применяется в СССР. Электролиты, содержащие борфтористый никель, допускают применение значи-

тельных плотностей тока при электролизе и устойчивы в работе, в них осаждаются мелкокристаллические осадки.

Никелевая соль сульфаминовой кислоты очень хорошо растворяется в воде и электролиты на ее основе работают при высоких плотностях тока. Никель, осажденный в сульфаминовых электролитах, отличается минимальными внутренними напряжениями, эти электролиты применяются на ряде отечественных и заграничных предприятий.

К солям увеличивающим электропроводность никелевого электролита, относятся серноокислые соли натрия и магния. Из них наиболее распространена серноокислая соль натрия, отличающаяся значительно большей электропроводностью, чем серноокислый магний. Однако присутствие в обычном электролите серноокислого магния несколько улучшает качество никелевых покрытий — они получаются более светлыми и мягкими. Поэтому часто, кроме серноокислого натрия, в никелевый электролит вводят и некоторое количество серноокислого магния.

В качестве буферных соединений, препятствующих легкому изменению кислотности электролита, можно использовать борную кислоту и уксуснокислый натрий. Однако уксуснокислый натрий в настоящее время почти не употребляется, так как при длительной эксплуатации электролита с уксуснокислым натрием в нем накапливаются различные органические соединения, включающиеся в осадок, причем никелевые покрытия приобретают желтый оттенок.

Для активирования анодов в никелевые электролиты вводят в небольших количествах ионы хлора в виде хлористого натрия, хлористого калия или хлористого никеля. Чаще всего применяется хлористый натрий. В качестве активатора можно добавлять также фтористый натрий, который, образуя комплексные соединения с борной кислотой, увеличивает буферные свойства электролита.

Для придания блеска никелевому покрытию некоторые исследователи рекомендуют добавлять в электролиты ряд органических веществ и металлов: муравьинокислые соли и муравьиную кислоту, формальдегид, различные ароматические соединения и сульфопроизводные нафталина, кобальт и, в отдельных случаях, кадмий, селенистокислый натрий, паратолуолсульфамид, диацетоновый спирт и пр. Однако многие из указанных добавок вызывают повышенную хрупкость никелевых осадков и склонность к отслаиванию; электролиты, содержащие кобальт и муравьиную кислоту, сложны в эксплуатации и со временем начинают хуже работать. Самыми распространенными добавками до сих пор являются дисульфонафталиновая кислота (изомеры 2,6 и 2,7) и формалин.

В настоящее время разработаны и успешно применяются как за границей, так и в Советском Союзе электролиты для

никелирования с выравнивающими добавками. Эти электролиты выравнивают микрогеометрические и частично макрогеометрические неровности поверхности и обеспечивают осаждение блестящего слоя никеля даже на неполированной поверхности. Никелевые покрытия из таких электролитов отличаются повышенной твердостью, наряду с этим они эластичны, почти беспористы и нехрупки.

Выравнивающую добавку, добавляемую в электролит, готовят на основе кумарина, в качестве блескообразователя используют паратолуолсульфамид.

Электролитическое выделение никеля и других металлов группы железа сопровождается значительной анодной и катодной поляризацией. В сильноокислых электролитах выделение никеля на катоде в обычных условиях невозможно, поскольку на нем выделяется почти один водород. В растворах с небольшой кислотностью, близких к нейтральным, изменение рН резко скачивается на работе электролита, причем изменяются как свойства никелевых осадков, так и выход металла по току. Чрезвычайно важную роль играет также режим работы никелевых электролитов, так как катодная плотность тока, температура электролита и перемешивание значительно влияют на величину поляризации и структуру осаждаемых никелевых осадков. Значение рН электролита, концентрация никеля и режим никелирования должны быть тесно увязаны друг с другом. Определяя оптимальную кислотность никелевого электролита, необходимо учитывать два обстоятельства: 1) при недостаточном содержании ионов водорода в электролите (рН выше 6,3) образуется гидроокись никеля и осадки делаются темными; 2) при уменьшении значения рН электролита (ниже 4) в обычных электролитах количество водорода, выделившегося на катоде, значительно увеличивается, так как потенциал никеля электроотрицательнее потенциала водорода. В результате резко снижается выход металла по току и ухудшается сцепление осадка с покрываемой поверхностью.

Для каждой рецептуры никелевых электролитов устанавливают свое оптимальное значение рН в соответствии с концентрацией солей никеля в электролите и применяемой плотностью тока. Выход же металла по току в никелевых электролитах при данной их кислотности повышается с плотностью тока до определенного предела, после которого благодаря сильному обеднению прикатодного слоя ионами никеля выход металла по току резко снижается и может приблизиться к нулю.

В обычных никелевых электролитах рН поддерживают в пределах от 4 до 6,3. Если $\text{pH} < 4$, то осадки никеля получают блестящими, но они плохо пристают к покрываемому металлу и содержат большое количество трещин и пор. Если $\text{pH} > 6$, осадки никеля получаются темными, они также имеют

склонность к отслаиванию, причем в большей степени, чем при осаждении в сильноокислых электролитах. Концентрация ионов водорода в электролите влияет на структуру и твердость электроосажденного никеля.

Из сказанного выше очевидно, что при работе с повышенными плотностями тока необходима большая концентрация ионов никеля в прикатодном слое. Концентрация ионов никеля в прикатодном слое повышается за счет увеличения концентрации солей никеля в электролите, подогрева и интенсивного перемешивания. Перемешивание значительно ускоряет также пополнение прикатодного слоя ионами водорода при большем значении pH электролита. Быстродействующие электролиты для никелирования имеют обычно значительные концентрации никелевых солей и повышенное содержание водородных ионов. Естественно, что электролиты, работающие без перемешивания, должны содержать больше кислоты. Основное преимущество электролитов с низким pH заключается в том, что они допускают применение высоких плотностей тока и при этом не происходит защелачивания прикатодного слоя и осаждения на деталях гидроокиси никеля зеленого цвета. При низком значении pH значительно повышается растворимость анодов и отпадает необходимость в добавлении никелевых солей в электролит. Недостатком никелевых электролитов с повышенной концентрацией водородных ионов является пониженный выход по току и необходимость частого корректирования pH электролита, связанная с энергичным растворением анодов. Растворяющая способность у никелевых электролитов с низким значением pH ниже, чем у электролитов с обычной концентрацией водородных ионов.

Растворение никелевых анодов сопровождается значительной поляризацией, вследствие чего на никеле выделяется кислород, который, взаимодействуя с его поверхностью, образует на ней окисные и гидроокисные соединения никеля, и растворение анодов резко замедляется или прекращается совершенно. Внешним признаком пассивности анодов является сильное потемнение их поверхности, причем во время работы на анодах происходит сильное выделение кислорода, а иногда и хлора.

При пассивировании никелевых анодов трудно поддерживать постоянный состав электролита, так как концентрация солей никеля в нем непрерывно падает. Поэтому при никелировании принимают все меры для того, чтобы уменьшить или вообще предотвратить пассивирование анодов. К подобным мероприятиям относятся увеличение анодной поверхности (отчего снижается анодная плотность тока и, следовательно, величина анодной поляризации), применение анодов специального состава и введение специальных активаторов, на действии которых мы уже останавливались.

Наряду с пассивированием анодов наблюдается и обратное явление — чрезмерное их растворение с анодным выходом по току, превышающим 100%. Оно вызывается тем, что значительная часть никеля не переходит в раствор в виде ионов, а выпадает на дно в виде отдельных кристаллов. Такое явление наблюдается обычно в литых анодах и анодах, содержащих различные загрязнения, особенно серу. Все никелевые электролиты весьма чувствительны к загрязнениям их различными металлами и, в частности, медью, цинком и железом, которые присутствуют в электролите и анодах в очень небольших количествах. Эти металлы отрицательно влияют на работу никелевых электролитов.

Для никелирования в обычных условиях в стационарной ванне рекомендуется следующий состав электролита, г/л:

Никель сернокислый	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	140—200
Натрий	» $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	40—80
Магний	» $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5—15
Борная кислота	H_3BO_3	20—30
Натрий хлористый	NaCl	3—7

Температура электролита 18—25° С, плотность тока 0,5—1 а/дм², рН=5,2—5,6. При подогреве до 30—35° С и воздушном перемешивании допустима плотность тока 1,5—2 а/дм².

Значительный интерес представляет применение такого электролита, г/л:

Никель сернокислый	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	200—240
» хлористый	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40—50
Борная кислота	H_3BO_3	25—30

Температура 18—35° С, плотность тока 1—1,5 а/дм², рН=5—5,2.

Приведенная рецептура может служить основой для составления скоростного электролита с блескообразующей добавкой — дисульфонафталиновой кислотой, а также для блестящего никелирования с выравниванием поверхности.

В ближайшее время отечественная промышленность начнет выпуск сухой композиции приведенного состава, к которой будут прилагаться в отдельной упаковке названные специальные добавки. Кроме сухой композиции для никелирования, будут выпускать сухие композиции для других видов покрытий.

Из существующих быстродействующих электролитов заслуживает внимания электролит с большой концентрацией сернокислого никеля, г/л:

Никель сернокислый	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	400—420
Натрий	» $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	140—160
Никель хлористый	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20—25
Борная кислота	H_3BO_3	35—45
Натрий фтористый	NaF	3—5

Температура электролита 55—60° С, катодная плотность тока 8—12 a/dm^2 , pH = 3,5—4,5.

Обязательны интенсивное воздушное перемешивание и непрерывная фильтрация электролита.

Для блестящего никелирования рекомендуется электролит следующего состава, г/л:

Никель сернокислый $NiSO_4 \cdot 7H_2O$	200—240
Борная кислота H_3BO_3	25—30
Натрий хлористый NaCl	5—6
» фтористый NaF	4—5
2,6 и 2,7 дисульфонафталиновая кислота	
$C_{10}H_6(SO_3H)_2$	0,8—1
50%-ый формалин	0,8—1

Температура электролита 38—45° С, катодная плотность тока 1,5—2,5 a/dm^2 , pH = 5,5—5,8. Обязательно интенсивное воздушное перемешивание.

Для приготовления никелевого электролита отдельно растворяют в теплой или горячей воде необходимое количество сернокислых и хлористых солей, а в кипящей воде — борную кислоту и фтористый натрий (также отдельно). Фтористый натрий рекомендуется растворять в посуде из винипласта. Растворам дают отстояться и декантируют их в ванну для никелирования, в которую затем заливают воду до рабочего уровня. После тщательного перемешивания берут пробу для определения pH. В соответствии с полученным результатом производят корректировку электролита. При пониженном значении pH в ванну добавляют при тщательном помешивании 3%-ный раствор едкого натра, при повышенном значении pH — 5%-ный раствор серной кислоты. Установив нужную величину pH, опробывают никелевый электролит на случайных катодах. Если получаются нормальные осадки, электролит пригоден для эксплуатации.

При наличии в электролите примесей нужна продолжительная проработка его на случайных катодах до получения качественного покрытия.

В электролит для блестящего никелирования добавляют дисульфонафталиновую кислоту и формалин, которые предварительно растворяют в небольших количествах никелевого электролита. Раствор дисульфонафталиновой кислоты должен быть нейтральным. Если в блескодавателе присутствует свободная кислота, необходимо его перед введением в электролит нейтрализовать разбавленным раствором едкого натра. Для электролита с блескодавателем рекомендуется проработка на случайных катодах с прохождением тока не менее 8 $a \cdot ч$ на 1 л электролита. При приготовлении электролита для блестящего никелирования необходимо применять соли с минимальным количеством примесей. Электролит следует готовить на дистиллированной воде. При наличии примесей в солях необ-

ходимо очистить от них электролит до добавления блескодавателей.

В настоящее время разработан новый электролит для осаждения блестящих осадков никеля с несколько более сложным составом, чем у электролитов, применяемых ранее. Этот электролит позволяет получить никелевое покрытие со значительной отражательной способностью и равномерным блеском по всей поверхности деталей даже сложной конфигурации и вести осаждение при комнатной температуре.

Состав электролита:

Никель серноокислый	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, г/л	240—250
Магний	» $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, г/л	20—25
Натрий	» $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, г/л	15—20
Аммоний хлористый	NH_4Cl , г/л	3—4
Борная кислота	H_3BO_3 , г/л	8—10
Паратолуолсульфамид	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{O}_2\text{N}_2$, г/л	0,5—0,6
Диацетоновый спирт	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, мл/л	18—20
Натрий селенистоокислый	Na_2SeO_3 , г/л	0,18—0,2

Температура 18—25° С, плотность тока 1,6—1,8 а/дм², pH = 5,8—6,3.

Блескообразующей добавкой является натрий селенистоокислый, однако при добавлении его в электролит осадки получаются крупнокристаллические пятнистые, с темноватым блеском. Для улучшения структуры осадка и его цвета в электролит вводят паратолуолсульфамид и диацетоновый спирт, после чего никелевые осадки получают мелкокристаллическими, блестящими, по цвету близкими к хромовым. Необходимо отметить, что последние две добавки эффективны только при совместном добавлении в электролит.

Состав электролита для получения блестящих покрытий с выравниванием поверхности следующий:

Никель серноокислый	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, г/л	240—250
Натрий хлористый	NaCl , г/л	10—15
Борная кислота	H_3BO_3 , г/л	30—35
Кумарин $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$ в качестве выравнивающей добавки,	г/л	1
Паратолуолсульфамид	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{O}_2\text{N}_2$, г/л	2
Моющее средство «Прогресс»,	мл/л	0,5—2

Температура 50—60° С, плотность тока 4—6 а/дм², pH = 4—5.

Выравнивающая добавка готовится на основе кумарина (лактон ортодксикоричной кислоты). На 125 г кумарина берут 450 г ледяной уксусной кислоты и 150 г углекислого никеля. Кумарин вводят в уксусную кислоту и после растворения добавляют свежесосажденный углекислый никель, подогревают

до 50° С и выдерживают при этой температуре до полного растворения компонентов и осветления раствора. Затем добавляют в него воду до получения 1 л раствора.

Паратолуолсульфамид (блескообразователь), являющийся промежуточным продуктом в производстве сахарина, — труднорастворимая соль, поэтому ее растворяют по частям в небольшом количестве электролита при температуре 80—90° С. Раствор соли фильтруют и добавляют в ванну для никелирования.

В процессе работы желательна регулярная очистка электролита от примесей проработкой при небольшой плотности тока (0,1—0,2 а/дм²) и напряжении 1 в.

Корректировка блескообразующими и выравнивающими добавками производится в зависимости от практических результатов работы электролита. Паратолуолсульфамид добавляют небольшими порциями (0,3—0,5 г/л) при уменьшении блеска покрытий, моющее средство «Прогресс» (антипиттинговую добавку) вводят при исчезновении на поверхности электролита пены. Выравнивающую добавку вводят один раз в 10—15 дней в половинном (от указанного в рецепте) количестве.

Электролит для получения твердых осадков никеля. Значительный интерес представляет электролит для получения твердых осадков никеля, приближающихся к твердости электролитических хромовых покрытий.

Состав электролита, г/л:

Никель серноокислый $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	135—145
Аммоний щавелевоокислый $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	290—310

Температура 75—80° С, плотность тока 10 а/дм², рН=7,5—8.

В указанном электролите осаждаются никелевые покрытия, превосходящие по твердости обычные никелевые покрытия в 2—2,5 раза, светлые, со значительным блеском, часто не требующие дополнительной полировки.

Для поддержания необходимого значения рН электролита в него периодически вводят аммиак.

Последующая термообработка никелевых покрытий при 300° С повышает их твердость на 200—250 кг/мм², в результате чего она приближается к твердости хрома. При этом значительную роль играет температурный режим термообработки (рис. 7). Оптимальное время термообработки 60 мин. После термообработки никелевые покрытия приобретают золотистый оттенок. Необходимо отметить, что коррозионная стойкость таких никелевых покрытий ниже, чем у покрытий из обычных электролитов. Термообработка повышает также и коррозионную стойкость.

Для никелирования можно рекомендовать фторборатный электролит, г/л:

Никель углекислый NiCO_3	195
40%-ная фтористоводородная кислота HF	612
Борная кислота H_3BO_3	188,5
Никель хлористый $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	15
Формалин HCHO	2,5
Эмульгатор ОП-7	0,0002—0,0003

Температура 30—40° С, плотность тока 5—6 а/дм², рН = 2,5—3,5.

Электролит готовят следующим образом. Вначале готовят борфтористоводородную кислоту. Этот процесс подробно описан в разделе о цинковых борфтористоводородных электролитах. После приготовления борфтористоводородной кислоты необходимо убедиться в том, что в растворе отсутствуют свободные ионы фтора. Для этого каплю приготовленной кислоты вносят в раствор какой-либо свинцовой соли. При наличии свободных ионов фтора выпадает белый осадок. Тогда к раствору добавляют еще небольшое количество борной кислоты. В полученный раствор борфтористоводородной кислоты вводят при перемешивании порциями углекислый никель. При этом образуется большое количество пены, поэтому сосуд, в котором происходит реакция, должен быть заполнен кислотой не больше чем на половину его объема. Для ускорения растворения углекислого никеля раствор рекомендуется подогреть до 40—60° С.

Когда рН раствора достигнет значения 2—2,3, добавление углекислого никеля прекращают и, вводя концентрированный раствор едкого натра или аммиака, доводят значение рН раствора до 2,5—2,8.

Приготовленный раствор имеет удельный вес 1,4—1,5 г/см³. Объем его составляет 660—680 мл. Рабочий фторборатный электролит должен содержать 80—90 г/л металлического никеля и иметь удельный вес 1,24—1,25 г/см³, для чего его разбавляют водой до объема в 1 л. При этом растворяют и вводят в электролит хлористый никель и ОП-7. Хлористый никель необходим для активации анодов и повышения анодного и катодного выхода по току.

Эмульгатор ОП-7 добавляют для устранения питтинга. В электролит необходимо систематически добавлять 2—3 мл/л раствора ОП-7 с концентрацией 0,1 г/л после прохождения

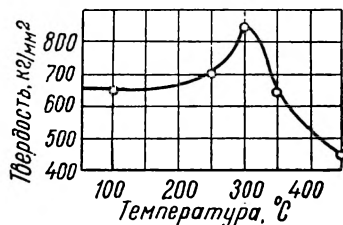


Рис. 7. Изменение твердости никелевых покрытий в зависимости от температурного режима при термообработке (время термообработки 1 час) [55].

100 а-ч тока через каждый литр электролита. Формалин добавляют в электролит для получения блестящих или полублестящих легкополирующихся осадков.

Фторборатные электролиты отличаются от обычных сернокислых повышенной рассеивающей способностью, а осадки, полученные в этих электролитах, менее напряженны, более эластичны и тверды.

В настоящее время имеются сообщения о применении реверсивного тока при электролитическом осаждении никеля. Однако никелирование реверсивным током значительно затруднено.

При никелировании из-за легкого пассивирования анодный период должен быть очень непродолжительным, а количество электричества, протекающего через анод, не должно превышать 0,6 а-сек/дм². При большем количестве электричества никелевое покрытие легко пассивируется и возможно расслоение покрытия, а также растворение покрываемого металла. Все это делает невозможным широкое промышленное применение никелирования реверсивным током без соответствующей доработки процесса.

Хорошие результаты получаются при использовании для никелирования прерывистого тока. При этом можно повышать катодную плотность тока в 2—3 раза и получать плотные, полублестящие осадки никеля, хорошо сцепленные с покрываемым металлом.

Для осаждения никеля прерывистым током используют электролит следующего состава, г/л:

Никель сернокислый	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	225—250
Натрий »	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	50—60
Борная кислота	H_3BO_3	25—30
Натрий хлористый	NaCl	4—5

Температура электролита 18—30° С, катодное время 5—7 сек., перерыв тока 1 сек., катодная плотность тока 1—2,5 а/дм², рН = 4,3—5,3.

Величину рН никелевых электролитов определяют не реже одного раза в смену потенциометрически, после чего производят соответствующую корректировку. В электролитах для неблестящего никелирования определять рН в пределах значения 5—6 можно с помощью индикатора — 0,1%-ного спиртового раствора метилрота. Для этого в пробирку наливают 5 мл никелевого электролита, добавляют в нее 3—5 капель индикатора и несколько раз взбалтывают. Если рН электролита равно 5,6—5,8, то электролит после добавления спиртового раствора метилрота приобретает цвет крепкого чая. Если рН меньше 5,6, то цвет электролита будет фиолетово-красноватый с переходом в вишнево-красный при дальнейшем уменьшении рН.

При значениях рН выше нормального цвет электролита будет желтым, переходящим в зеленый с дальнейшим повышением величины рН.

Значение рН никелевого электролита изменяется обычно в результате несоответствия анодного выхода по току катодному. Так, если катодный выход по току меньше анодного, то чем больше разряжается и выделяется ионов водорода, тем больше будет величина рН. Чем меньше выход по току на аноде, тем больше разряжается на нем анионов (ОН и др.). Таким образом, за счет разрядки ионов ОН выделяется преимущественно кислород, концентрация ионов Н растет, и, следовательно, величина рН снижается. Если анодный выход по току равен катодному, величина рН практически не изменяется.

Содержание составляющих частей в никелевом электролите в процессе работы непрерывно уменьшается. Количество никеля в электролите уменьшается за счет того, что анодный выход по току обычно практически меньше катодного, особенно при применении вальцованных анодов. Кроме того, содержание никеля в ванне, как и других составляющих, непрерывно уменьшается за счет уноса электролита с деталями и потерь, связанных с фильтрацией электролита.

Обычные никелевые электролиты необходимо один раз в неделю анализировать на содержание никеля, борной кислоты, сульфатов и хлоридов и в соответствии с данными анализов производить корректировку. Быстродействующие электролиты нужно анализировать не реже одного раза в пять дней. В электролитах для блестящего никелирования необходимо один раз в две недели определять содержание дисульфонафталиновой кислоты и ежедневно — формалина, а в других электролитах один раз в 5—7 дней определять содержание блескообразующих добавок.

Никелевый электролит нужно периодически очищать от механических загрязнений. Поэтому электролиты, не подвергающиеся непрерывной фильтрации, следует фильтровать не реже одного раза в две-три недели.

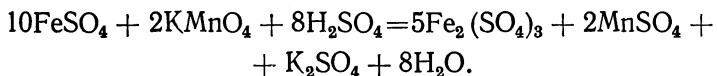
Фильтрацию электролита рекомендуется периодически совмещать с его очисткой от некоторых примесей, в частности от железа, которое присутствует в анодах и солях, а также скапливается в электролите за счет частичного растворения деталей. Хотя железо частично осаждается на катоде вместе с никелем, удалить его проработкой электролита не удастся. Его удаляют из электролита при помощи осаждения гидрата окиси железа при повышенном значении рН.

Так как гидрат окиси железа выпадает в осадок гораздо легче и быстрее, чем гидрат закиси, необходимо перед осаждением провести окисление закисного железа в окисное. На практике применяют такие окислители, как перекись водорода, пер-

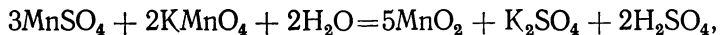
сульфат калия и пр. Часто используют 10%-ный раствор H_2O_2 из расчета 3 мл/л. После окисления при температуре 70°C , длящегося один-два часа, в электролит добавляют разбавленный раствор едкого натра до установления $\text{pH} = 6,2$ и перемешивают его. Железо выпадает из раствора в виде осадка гидрата окиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$. После отстаивания в течение четырех-пяти часов электролит фильтруют через плотную ткань, на которой остается красно-бурый осадок гидрата окиси железа.

В настоящее время разработан более рациональный способ осаждения железа при помощи перманганата калия. Этот окислитель имеет ряд преимуществ. Он недефицитен, является более сильным окислителем, чем перекись водорода, и, обесцвечиваясь, одновременно служит индикатором, показывающим полноту окисления. Кроме того, выпадающая в процессе окисления перекись марганца адсорбирует из электролита органические загрязнения, которые способствуют образованию некачественных осадков.

Очистку электролита производят следующим образом. Растворяют 0,1—0,2 г/л перманганата калия в теплой воде и выливают в никелевый электролит. Реакция перманганата калия с железом в слабокислой среде протекает так:



Серноокислая соль марганца реагирует с избытком перманганата по формуле



образуя бурый осадок перекиси марганца. Если после прибавления перманганата никелевый электролит не изменил окраски, то в него следует добавить еще некоторое количество окислителя, пока электролит не окрасится в фиолетово-красный цвет.

Обычно для электролита достаточно 0,2—0,3 г/л перманганата калия. Для сильно загрязненных электролитов количество перманганата приходится увеличивать в несколько раз. Раствор, в который добавлен перманганат калия, нагревают до 70 — 75°C , выдерживая при этой температуре 4—5 час. и время от времени перемешивая, при этом железо переходит в осадок.

Если нет возможности нагреть электролит с перманганатом до 70°C , раствор выдерживают при комнатной температуре трое суток, изредка перемешивая его. Если в течение указанного срока электролит не обесцветился, то для разрушения перманганата вводят 0,1 г/л пергидроля при интенсивном перемешивании. После восстановления естественного цвета электролиту дают отстояться в течение 10—12 час., затем декантируют его или фильтруют. Необходимо отметить, что окислители разрушают блескообразующие органические добавки.

Значительно труднее удалить из электролита цинк. Для удаления цинка к электролиту прибавляют тонко измельченный мел (углекислый кальций) до установления $\text{pH} = 6,3$ и тщательно перемешивают его. Затем электролит кипятят в течение двух-трех часов, после чего дают ему отстояться и декантацией удаляют осевший на дно осадок. В осадке остаются часть никеля в виде гидрата окиси и гидраты окисей цинка и меди, если их примеси присутствовали в растворе.

Сравнительно легко удалить из электролита медь. Электролит, подлежащий очистке, подкисляют раствором серной кислоты до $\text{pH} = 2,5-3$ и завешивают на катодную штангу железные листы, на которых медь через несколько часов выделится в результате контактного осаждения. Если содержание меди в электролите значительно, то ее удаляют электролизом. Для этого электролит подкисляют и завешивают на катодную штангу железные листы. Электролиз ведут при напряжении $0,8 \text{ в}$. На катоде будет осаждаться главным образом медь в виде черного неплотного осадка. Для удаления меди требуется производить такую проработку в течение одной-двух смен.

Ненормальности в работе электролитов для никелирования. Темные или пятнистые осадки никеля осаждаются из-за присутствия в электролите примесей меди или цинка, а также из-за повышенного значения pH электролита. Для определения причины ненормальной работы необходимо прежде всего установить правильное значение pH электролита. Если несмотря на правильное значение pH никелевые покрытия будут темными, с черными пятнами, наносами или точками, то следует произвести анализ на наличие в электролите цинка и меди, которые удаляют из него согласно методике, описанной выше.

Блестящие, хрупкие и растрескивающиеся осадки получают главным образом при наличии в электролите значительных количеств железа или при неправильном значении pH электролита, наличии в нем органических примесей и пониженной температуре электролита. При получении хрупких и растрескивающихся покрытий, после проверки и установления правильных значений pH и температуры, необходимо обработать электролит перманганатом для удаления из него железа и значительного количества органических загрязнений.

Шероховатые осадки обычно образуются вследствие загрязнения электролита взвешенными частицами — анодным шлаком, пылью и т. п., а также при повышенном значении pH или повышенной плотности тока. Если, несмотря на правильную величину pH и плотности тока, осадки получаются шероховатыми, то электролит следует отфильтровать.

Мелкие углубления круглой и эллиптической формы (питтинг) возникают вследствие задержки на покрываемой поверхности пузырьков водорода, не позволяющих осаждаться в этом

месте никелю. При медленном скольжении пузырьков газа по поверхности покрываемого изделия может также образоваться питтинг в виде полос. Причины возникновения этого явления полностью до сих пор не выяснены. Однако установлено, что на появление питтинга влияет присутствие в электролите железа, органических загрязнений и взвешенных частиц. Мнение о том, что с увеличением концентрации водородных ионов в электролите образование питтинга усиливается, не подтвердилось. Ряд исследований показал, что при низких значениях pH на покрываемой поверхности образуются многочисленные мелкие пузырьки водорода, которые, однако, быстро исчезают. В электролитах с большим значением pH образуются пузырьки водорода больших размеров, но в меньшем количестве, причем они дольше остаются на катодной поверхности и могут достичь значительной величины.

При систематическом образовании питтинга следует произвести очистку электролита от железа, органических примесей и взвешенных частиц. Однако и после очистки питтинг все же может появиться. Иногда он образуется даже в электролитах, не имеющих таких загрязнений. Для устранения питтинга, кроме указанных мер, рекомендуется добавлять перекись водорода в количестве 1 мл (10%-ного раствора) на 1 л электролита один раз в день до тех пор, пока питтинг не исчезнет. На устранении питтинга благоприятно сказывается перемешивание электролита и движение или встряхивание катодных штанг. Изделия следует завешивать в электролит в таком положении, чтобы с их рабочей поверхности можно было легко удалить водород в процессе осаждения покрытия. Питтинг хорошо удаляется очисткой электролита активированным углем тонкого помола (1—2 г/л) при комнатной температуре. Электролит после введения активированного угля отстаивают 24 часа и затем фильтруют.

Отсутствие сцепления никелевого покрытия с покрываемой поверхностью обычно объясняется некачественным обезжириванием и декапированием.

Блестящие чешуйчатые осадки, остающиеся при прикосновении на руках, образуются при низком значении pH, недостаточной концентрации никеля в электролите, а также при большом содержании проводящих солей и завышенной катодной плотности тока.

При чрезмерно низком значении pH электролита происходит сильное газовыделение на катоде и никель на деталях не осаждается.

Ненормальности в работе электролита для блестящего никелирования. Отсутствие блеска в осажденном покрытии при нормальном значении pH и плотности тока является следствием недостатка в электролите дисульфонафталиновой кислоты или наличия примесей меди. Покрытия получаются блестящими на краях

деталей и матовыми в середине, когда мала катодная плотность тока и в электролите не хватает блескодавателя, а также при повышенной катодной плотности тока и пониженной температуре и при слишком высоком значении рН электролита.

Хрупкость и растрескивание никелевых покрытий вызываются повышенной кислотностью и повышенным содержанием блескодавателя в электролите или же слишком высоким значением рН.

Блестящее никелевое покрытие приобретает желтый оттенок при отсутствии или недостатке в электролите фторидов.

Питтинг на никелевом покрытии в электролитах блестящего никелирования образуется по тем же причинам, что и в обычных электролитах. Однако вводить окислители в электролит нельзя потому, что они разрушают блескодаватель и вызывают образование новых органических соединений, портящих электролит. В этом случае, кроме указанных мероприятий, рекомендуется проработать электролит с применением свинцовых анодов на случайных катодах при повышенной анодной плотности тока в течение 5—6 час. Одновременно следует проверить содержание в электролите фторидов и, если необходимо, добавить их в соответствии с рецептурой.

Эффективным средством предупреждения образования питтинга является описанный ранее способ очистки электролита введением в него 5—10 г/л активированного угля. После такой очистки необходимо добавить в электролит блескодаватель в соответствии с данными анализа.

Анодами при никелировании служат пластины из прокатного никеля марок Н1 и Н2. В электролитах для блестящего никелирования следует применять аноды только из никеля марки Н1. Примеси, допустимые в анодах марки Н1, не должны превышать: железа — 0,1 %, меди — 0,05 %, серы и кремния — следы. Аноды необходимо систематически извлекать из электролита и чистить железными щетками. Во избежание попадания анодного шлама в электролит аноды необходимо помещать в чехлы, которые лучше всего изготовлять из предварительно прокипяченного льняного полотна. В ваннах для никелирования рекомендуется поддерживать соотношение анодной и катодной поверхности 2:1.

§ 14. ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ «ЧЕРНОГО» НИКЕЛЯ

В ряде случаев на некоторые наружные детали приборов (оптических и других) необходимо наносить никелевые покрытия черного цвета с металлическим блеском. Такие покрытия обладают большей коррозионной стойкостью, чем черные окисные пленки на стали и медных сплавах и большей твердостью, чем пленки, получаемые при химическом окрашивании меди и цинка. Для повышения коррозионной стойкости осадков черного никеля

при нанесении их на сталь на нее предварительно осаждают под-
слой меди или обычного никеля.

Для получения осадков черного никеля рекомендуется элект-
ролит следующего состава, г/л:

Никель серноокислый	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	40—50
Цинк	» $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	20—25
Калий роданистый	KCNS	28—32
Аммоний серноокислый	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	12—15

Температура электролита 18—25° С, катодная плотность тока
0,1—0,15 а/дм², рН=5—5,5. Напряжение не должно превышать
0,8—1 в. Соотношение анодной и катодной поверхности при отло-
жении черного никеля должно быть 1 : 1.

Корректировку кислотности в этих электролитах производят
5%-ным раствором серной кислоты и углекислым цинком, кото-
рый вводят в электролит в виде кашицы.

После покрытия детали пассивируют в горячем 5%-ном рас-
творе $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

§ 15. ХИМИЧЕСКОЕ НИКЕЛИРОВАНИЕ

Этот процесс заключается в осаждении никелевых покрытий
без тока в результате химического восстановления. Восстанови-
телем служат гипофосфиты натрия, калия, аммония или каль-
ция. При химическом никелировании можно наносить на детали
любой конфигурации равномерные по толщине никелевые по-
крытия, отличающиеся пониженной пористостью и повышенной
коррозионной стойкостью. Твердость химически восстановлен-
ного никеля выше, чем электролитически осажденного. Эти свой-
ства химически осажденного никеля обусловлены тем, что в со-
став его включают от 4 до 13% фосфора в зависимости от ре-
жима никелирования. Термообработка значительно повышает
твердость химически осажденного никеля и его сцепление с по-
крываемой поверхностью. Твердость покрытия возрастает в ре-
зультате превращения исходной структуры в двухфазную, состо-
ящую из твердого раствора фосфора в никеле и интерметалли-
ческого соединения Ni_3P . Наибольшая твердость получается при
термообработке никелевых покрытий при температуре 400° С.
Термообработку следует вести в вакууме для предотвращения
окисления никеля.

Термообработка особенно важна для деталей, подвергаю-
щихся механическим воздействиям. Стальные изделия подвер-
гают термообработке при 300—400° С в течение 60 мин. Термо-
обработка алюминиевых изделий производится при следующих
режимах: чистый алюминий и неупрочняемые алюминиевые
сплавы (АД1, АМц и т. п.) прогревают при температуре 275—
280° С, а сплавы типа дюралю (Д1, Д16 и т. п.) — при 375—385° С.
Продолжительность термообработки в обоих случаях 60 мин.

Термообработку дюралей и стали ведут в вакууме (остаточное давление 5—10 мм рт. ст.).

Восстановление никеля из его солей гипофосфитом самопроизвольно происходит только на определенных металлах: железе, никеле, кобальте, алюминии и титане. При нанесении никеля на другие металлы, например на медь и ее сплавы, необходимо погружать изделия в раствор для химического никелирования в контакте с более электроотрицательными металлами — никелем, железом или алюминием.

В настоящее время для химического никелирования применяются кислые ($\text{pH} = 4\text{--}6$) и щелочные ($\text{pH} = 8\text{--}9$) растворы. Никелевое покрытие, полученное из кислого раствора, содержит обычно от 6 до 10% фосфора, а из щелочного 5—7%. Покрытия, полученные из кислых растворов, отличаются повышенной коррозионной стойкостью по сравнению с покрытиями из щелочных растворов.

При никелировании в кислых и щелочных растворах скорость процесса со временем замедляется. Процесс протекает с наибольшей скоростью в свежеприготовленных растворах. В течение первых 1—2 час. работы скорость осаждения в кислых растворах равна 18—20, а в щелочных 12—14 мк/час , затем скорость уменьшается, и, если раствор не подвергается корректировке, через 5—6 час. процесс останавливается вообще. При химическом никелировании для наиболее полного извлечения металла из раствора надо придерживаться определенной «плотности загрузки», т. е. производить никелирование при определенном соотношении покрываемой поверхности и объема электролита. Обычно плотность загрузки составляет 1 $\text{дм}^2/\text{л}$.

В настоящее время не существует удовлетворительных методов корректировки кислых растворов. Обычно рекомендуется использовать раствор до полной выработки, после чего заменить его. Щелочные растворы более стабильны в работе и корректируются удовлетворительно.

Изделия из алюминия и его сплавов никелируют в щелочных растворах, при этом на них предварительно осаждают контактным путем слой цинка (см. главу 12).

Составы кислых растворов для никелирования, г/л :

1) Никель сернокислый $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.	30
Гипофосфит натрия $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. . .	10
Натрий уксуснокислый $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	10

Температура 90—92° С, $\text{pH} = 5\text{--}5,5$.

2) Никель хлористый $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.	30
Гипофосфит натрия $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. . .	10
Натрий гликолевокислый $\text{CH}_2\text{OHCOONa}$	10
(или натрий муравьинокислый NaHCO_2	10))

Температура 90—95° С, рН=4,9—5,5.

Состав щелочного раствора, г/л:

Никель хлористый $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	21
Гипофосфит натрия $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	24
Натрий лимоннокислый $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	45
Аммоний хлористый NH_4Cl	30

Температура 85—92° С, рН=8,3—8,5.

При корректировке раствора необходимо учитывать количество осажденного никеля. На осаждение 1 г никеля расходуется 5—6 г гипофосфита. Количество добавляемого хлористого никеля по отношению к добавляемому гипофосфиту определяют исходя из рецептурных данных. При каждой добавке гипофосфита и хлористого никеля добавляют также 1—1,5 г/л лимоннокислого натрия. Необходимое значение рН раствора поддерживают систематическим добавлением раствора аммиака.

§ 16. НИКЕЛИРОВАНИЕ В УЛЬТРАЗВУКОВОМ ПОЛЕ

Составы электролитов, применяемых для никелирования в ультразвуковом поле, практически мало отличаются от обычных. Состав таких электролитов и применяемая катодная плотность тока зависят от объемной мощности ультразвука, т. е. мощности, приходящейся на 1 л электролита.

В ваннах небольшого объема (60—70 л), где легко создать сравнительно высокую объемную мощность ультразвука (7—8 вт/л), используя для этой цели один излучатель, рекомендуется применять электролит следующего состава, г/л:

Никель сернокислый $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	250—300
Борная кислота H_3BO_3	25—35
Натрий сернокислый $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	80—140
» фтористый NaF	9—10

Температура 45—55° С, допустимая максимальная катодная плотность тока 12—15 а/дм², рН=5,3—5,6. Осадки никеля в таких ваннах получаются блестящими без добавки блескообразователя.

Для получения блестящих покрытий при малых объемных мощностях (1,0—3,0 вт/л) в ваннах объемом 500—600 л необходимо вводить в них блескообразователь, но в значительно меньших количествах, чем обычно.

Хорошие покрытия можно получить в электролите следующего состава, г/л:

Никель сернокислый $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	200—300
Борная кислота H_3BO_3	20—45
Натрий хлористый NaCl	25—30
2,6—2,7 нафталиндиисульфокислота $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{SO}_3\text{H})_2$	0,2—0,8

Температура 45—55° С, допустимая максимальная плотность тока 10 а/дм^2 , выход по току 96—98%, рН=4,7—5,4.

Наилучшее расположение излучателей: для ванны объемом 60—100 л — у торцевой стенки ниже детали (излучение перпендикулярно штангам); для ванны объемом 500—600 л — на торцевых стенках ванны под катодной штангой (излучение параллельно штангам и направлено на деталь). В ванны объемом 500—600 л помещают четыре вибратора.

Никелирование мелких и среднегабаритных деталей в приведенных электролитах при указанных режимах позволяет получать качественные никелевые покрытия с пониженной пористостью.

Удаление никелевых покрытий рекомендуется производить электрохимическим способом в растворе серной кислоты с удельным весом 1,59—1,6 г/см^3 . Анодная плотность тока 5—10 а/дм^2 , температура электролита 18—35° С. Катодами при снятии никеля служат свинцовые пластины.



ГЛАВА СЕДЬМАЯ

ХРОМИРОВАНИЕ

Хром — твердый хрупкий металл серебристо-стального цвета с голубоватым оттенком. Хромовые покрытия совершенно не теряют блеска при длительном нахождении в атмосферных условиях. Хром сохраняет блеск и при повышенных температурах (450—500°C). Электролитические хромовые покрытия отличаются повышенной твердостью и износоустойчивостью. Удельный вес хрома $6,9 \text{ г/см}^3$, атомный вес 52, температура плавления 1830°C, электрохимический эквивалент $0,323 \text{ г/а-ч}$, нормальный электродный потенциал —0,56 в

Несмотря на то, что потенциал хрома более электроотрицательный, чем потенциал железа, хром не защищает железо электрохимически в связи с сильной склонностью к пассивированию. Образующаяся на поверхности хрома окисная пленка сдвигает его потенциал в положительную сторону, и в гальванопаре с железом хром является катодом.

Органические кислоты на хром не действуют. Он стоек против действия серы и ее соединений, а также азотной кислоты. Соляная и горячая серная кислоты интенсивно растворяют хром.

Отражательная способность хромовых покрытий весьма высока, но уступает серебряным покрытиям, которые, однако, со временем темнеют.

К недостаткам хромовых покрытий относятся их значительная пористость и наличие в них внутренних напряжений.

Хромовые покрытия применяются в защитно-декоративных целях и в случаях, когда требуется использовать физические и химические свойства хрома — твердость, износоустойчивость, жаростойкость, отражательную способность, химическую стойкость и т. д.

Несмотря на высокую химическую стойкость тонкие электролитические блестящие хромовые осадки не обеспечивают должной защиты стальных изделий от коррозии, что является, как уже указывалось, следствием значительной пористости хромовых покрытий и облагораживания хрома в атмосферных условиях, в результате чего он образует неблагоприятную гальваническую пару с железом. Поэтому обычно хром не осаждают непосред-

ственно на железо, а наносят трехслойные покрытия медь — никель — хром. Толщина хрома в них колеблется от 0,5 до 1 мк, однако ее достаточно для сохранения блеска покрытой хромом никелевой поверхности в течение длительного времени.

Так называемый «молочный» хром, осажденный при определенных условиях электролиза из обычных электролитов, а также хромовые покрытия из тетрахроматных электролитов отличаются минимальным количеством пор; при определенных толщинах (20—30 мк и выше) эти хромовые покрытия практически беспористы и могут защищать стальные изделия от коррозии как в атмосфере, так и в различных коррозионных средах.

При нанесении на слой молочного хрома блестящих хромовых осадков, осажденных при режимах, применяемых для износостойкого хромирования, можно получить износостойкие хромовые покрытия, защищающие стальные изделия от коррозии в жестких эксплуатационных условиях.

На слой молочного хрома можно также наносить черные хромовые покрытия. При этом получается прочная, коррозионноустойчивая отделка деталей черного цвета.

В приборостроении и машиностроении декоративное трехслойное блестящее покрытие медь — никель — хром наносят обычно на наружные детали приборов и машин (ручки, кнопки, звонковые чаши, фирменные планки, арматура, замки и т. п.).

Непосредственно на сталь хром наносят в следующих целях (в скобках указана толщина слоя).

1. Для повышения износостойкости:

- а) измерительного инструмента (15—50 мк);
- б) режущего инструмента — сверл, разверток, протяжек (3—5 мк);
- в) трущихся деталей приборов машин и механизмов — кареток, реек, шеек осей (10—50 мк);
- г) поршневых колец и цилиндров двигателей — микропористое хромирование (100—200 мк).

2. Для размерного хромирования измерительных калибров (2—20 мк).

3. Для предотвращения залипания и предохранения от коррозии пресс-форм для пластмасс, стекла и подобных материалов (20—60 мк).

4. Для повышения жаростойкости, защиты от коррозии и предохранения от залипания пресс-форм литья под давлением (20—60 мк).

5. Для восстановления размеров сработавшихся деталей.

6. Для защиты от коррозии — «молочное» хромирование (20—50 мк).

7. Как износостойкое и одновременно коррозионностойкое покрытие — покрытие комбинированным (двухслойным) хромом (20 мк молочного хрома + 30—50 мк блестящего хрома).

§ 17. ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ХРОМИРОВАНИЯ

Электролитическое хромирование в отличие от других гальванических процессов имеет ряд особенностей, одной из которых является использование при электролизе нерастворимых анодов из свинца.

Растворимые аноды из металлического хрома непригодны для электролитического хромирования: главный их недостаток состоит в том, что анодный выход металла по току значительно больше катодного, в результате чего электролит непрерывно обогащается хромом. Кроме того, в процессе работы хромовые аноды переходят в раствор в виде ионов хрома различной валентности, что усложняет электролиз.

Из нерастворимых анодов практическое применение нашел только свинец и его сплав с 60% сурьмы. Аноды из этого материала частично разъедаются хромовым электролитом, при этом образуется хромовокислый свинец, который выпадает в осадок на дно ванны.

Применение стальных (малоуглеродистая сталь) анодов связано с образованием растворимого феррохромата, который, накапливаясь сравнительно быстро, выводит электролит из строя. Кроме того, стальные аноды способствуют накоплению в электролите трехвалентного хрома, потому что на их поверхности трехвалентные ионы хрома окисляются до шестивалентных хуже, чем на свинцовой. При использовании нерастворимых анодов хромовый электролит непрерывно обедняется и поэтому требуется систематическое добавление в него хромовых соединений.

В широко распространенных электролитах для хромирования основной составной частью, содержащей ионы осаждаемого металла, является хромовая кислота. Из хромовой кислоты можно получить удовлетворительные хромовые покрытия только при давлении в нее определенных анионов.

Для хромирования необходима очень высокая катодная плотность тока, так как при небольших плотностях тока ($1-5 \text{ а/дм}^2$) хром не осаждается. Кроме того, при недостаточной плотности тока, а следовательно, и недостижении потенциала осаждения хрома отдельные углубленные участки изделий могут остаться не покрытыми хромом.

Процесс хромирования отличается чрезвычайно низким выходом металла по току, который в обычных электролитах не превышает 13%. Электрохимический эквивалент хрома в связи с осаждением его из шестивалентных соединений также очень невелик ($0,323 \text{ г/а-ч}$). Поэтому осаждение хрома идет довольно медленно несмотря на большие плотности тока, применяемые при электролизе.

В процессе хромирования на электродах происходят различные окислительно-восстановительные процессы — на аноде окис-

ление трехвалентных ионов до шестивалентных и значительное выделение кислорода, а на катоде, — кроме осаждения металлического хрома, восстановление шестивалентных ионов до трехвалентных и выделение значительного количества водорода.

Выделение газов вызывает интенсивное перемешивание и разбрызгивание электролита. Над электролитом во время работы стоит туман из мельчайших частиц раствора, увлекаемого выделяющимися газами. Поэтому процесс хромирования весьма вреден. Для его обезвреживания ванны оборудуют мощной вытяжной вентиляцией.

Хромовые электролиты отличаются наихудшей из всех применяемых в гальванотехнике электролитов рассеивающей и кроющей способностью. В связи с этим решающее значение для нанесения качественного и сравнительно равномерного покрытия приобретают так называемые геометрические факторы при электролизе: взаимное расположение катода и анода, форма анода, присутствие различных металлических и неметаллических экранов, а также правильный монтаж изделий на приспособлении.

Процесс хромирования требует наличия качественного контакта между покрываемым изделием и загрузочным приспособлением и между последним и катодной штангой. При отсутствии качественного контакта переходное сопротивление резко возрастает, и на изделиях не создается необходимой плотности тока. В результате покрытие получается темным или совершенно не осаждается.

§ 18. ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ХРОМИРОВАНИЯ

Электролиты на основе хромового ангидрида и сульфатов. Из многочисленных составов для хромирования широкое практическое применение нашли главным образом электролиты, состоящие из двух компонентов — хромового ангидрида и сульфатов (чаще всего серной кислоты).

В промышленности применяются электролиты с различной концентрацией хромового ангидрида от 150 до 450 г/л. Повышенная концентрация хромового ангидрида имеет свои положительные и отрицательные стороны. С увеличением концентрации повышается электропроводность электролита, благодаря чему для достижения нужной плотности тока можно применять источники тока с меньшим напряжением (6 — 8 в); такие электролиты в определенных условиях отличаются несколько более высокой кроющей способностью, что важно при нанесении тонких хромовых покрытий. Однако с повышением концентрации хромового ангидрида, при прочих постоянных условиях, значительно падает выход металла по току, а в сильно концентрированных электролитах сужается рабочий интервал катодной плотности тока, при котором выделяются блестящие качественные осадки хрома. Кроме того, при использовании концентрированных растворов

значительно увеличиваются потери хромового ангидрида за счет уноса электролита на деталях и приспособлениях.

Повышенную концентрацию электролитов целесообразно применять в тех случаях, когда предприятие располагает только источником тока напряжением 6 в, а также для нанесения хрома по никелю в декоративных целях. В промышленности наиболее распространены так называемые универсальные электролиты средней концентрации (250 г/л CrO_3), в которых наиболее широкий интервал катодных плотностей тока, способствующих образованию качественных блестящих осадков. В таких электролитах можно осаждать блестящий хром для декоративных целей, а также получать износоустойчивые покрытия большой твердости и комбинированные покрытия. Поэтому такие электролиты называются универсальными.

Электролиты со сравнительно небольшой концентрацией (150 г/л CrO_3) применяются для осаждения износоустойчивых хромовых покрытий. В них получают твердые более равномерные осадки хрома вследствие большей рассеивающей способности электролита. Выход по току в них на 2—3% выше, чем в универсальных, а допустимая катодная плотность тока, при которой получают доброкачественные осадки хрома, намного выше. Поэтому в этих электролитах металл осаждается значительно быстрее.

В подавляющем большинстве хромовых электролитов второй составляющей после хромового ангидрида является ион SO_4^{--} , вводимый в электролит чаще всего в виде серной кислоты. Содержание иона SO_4^{--} имеет чрезвычайно важное значение, так как без этой добавки получить хромовые покрытия практически невозможно.

От концентрации сульфатона в электролите зависят его рассеивающая и кроющая способность, выход по току и пределы рабочего интервала, при котором получают качественные осадки хрома. При этом следует отметить, что практическое значение имеет не абсолютное содержание сульфатов, а весовое отношение количества хромового ангидрида к количеству сульфата. Для большинства электролитов оптимальной концентрацией компонентов является такая, при которой это отношение равняется 100. Если отношение меньше 100, т. е. содержание сульфатона в электролите более высокое, то рассеивающая и кроющая способность, а также выход металла по току значительно снижаются. Когда отношение больше 100, то выход по току и рассеивающая способность несколько повышаются; но если оно больше 200, то осадки получают некачественные с коричневыми пятнами. При пониженном содержании сульфатов тускнеет блеск хромового покрытия и снижается величина допустимой катодной плотности тока, а следовательно, и скорость осаждения.

В хромовом электролите в процессе работы неизбежно накопление некоторых количеств трехвалентных ионов хрома в результате неполного восстановления хромовой кислоты на катоде. Их концентрация в нормально работающем электролите составляет 2—5 г/л. Повышение концентрации трехвалентного хрома уменьшает его электропроводность и сужает рабочий интервал образования блестящих осадков, вызывая так называемую пульсацию, при которой сила тока и напряжение на ванне непрерывно колеблются. Цвет хромового покрытия также ухудшается. Для уменьшения концентрации трехвалентного хрома электролит следует проработать при повышенной катодной и пониженной анодной плотностях тока.

При покрытии стальных деталей в электролите могут накапливаться ионы железа. Содержание незначительных количеств железа не оказывает существенного влияния на работу электролита, но повышенная концентрация железа ухудшает его работу, причем железо действует аналогично трехвалентному хрому. При содержании в электролите 7—10% железа от количества хромового ангидрида электролит становится непригодным для эксплуатации.

Режим хромирования — температура электролита и плотность тока — оказывает очень большое влияние на процесс электроосаждения хрома. При этом оба фактора находятся в прямой зависимости друг от друга. Чем выше плотность тока, тем выше должна быть температура электролита. Каждой температуре соответствует определенный интервал плотности тока, при котором получают блестящие осадки хрома. При низких плотностях тока и высоких температурах получают так называемые «молочные» беловатые осадки хрома. При больших плотностях тока осаждаются серые «загорелые» осадки. При низких температурах (35° С) и любой плотности тока на катоде осаждаются матовые осадки. Блестящие осадки хрома получают при температурах 45—65° С и широком диапазоне плотностей тока. В разбавленных электролитах блестящие осадки могут осаждаться и при более высоких температурах и плотностях тока.

Блестящие осадки хрома отличаются наиболее высокой твердостью и хорошо сцеплены с покрываемым металлом, но им присущи значительная пористость и большие внутренние напряжения. Осадки молочного хрома отличаются невысокой твердостью, более эластичны и менее пористы. Температура и плотность тока сильно влияют на выход металла по току. Повышение температуры снижает выход по току, а возрастание плотности тока повышает его. Однако при низких температурах и высоких плотностях тока осадки получают темными и некачественными.

Если плотность тока чересчур низка для применяемой темпе-

ратуры электролита, то хром на катоде практически не осаждается.

При хромировании рельефных деталей для осаждения блестящих осадков хрома на всей поверхности надо правильно выбрать режим хромирования. Так например, при температуре электролита 45°C допустимый интервал плотности тока составляет $10\text{--}20\text{ а/дм}^2$. Следовательно, при хромировании рельефных деталей необходимо устанавливать такую плотность тока, при которой на углубленных местах было бы не менее 10 а/дм^2 , а на выпуклых не более 20 а/дм^2 . Тогда вся деталь будет покрыта одинаковым блестящим слоем хрома.

При хромировании рельефных деталей главной трудностью является создание необходимой плотности тока в углубленных местах, на выступах и углах изделия. На выпуклых местах отдельных деталей плотность тока может быть $50\text{--}60\text{ а/дм}^2$, в то время как в углублениях она едва будет достигать $2\text{--}3\text{ а/дм}^2$. Это может привести к тому, что на выпуклых местах образуется темный, загорелый, осадок, а в углублениях хром не оседает вовсе.

Режим работы хромовых электролитов следует выбирать в зависимости от конфигурации покрываемых изделий. Так, например, в электролитах средней концентрации (250 г/л CrO_3) с сульфатным отношением, равным 200 ($\text{H}_2\text{SO}_4=1,25\text{ г/л}$), наиболее равномерное распределение металла получается при температуре $53\text{--}55^{\circ}\text{C}$ и плотности тока 35 а/дм^2 .

Для хромирования на установках с пониженным напряжением и для декоративного хромирования рекомендуется следующий состав электролита, г/л :

Хромовый ангидрид CrO_3	350—400
Серная кислота H_2SO_4	3,5—4

Температура $45\text{--}55^{\circ}\text{C}$, катодная плотность тока $10\text{--}20\text{ а/дм}^2$.

Универсальный электролит, который можно использовать для декоративного и износостойкого хромирования, имеет следующий состав, г/л :

Хромовый ангидрид CrO_3	230—260
Серная кислота H_2SO_4	2,3—2,6

Температура $53\text{--}55^{\circ}\text{C}$; катодная плотность тока $30\text{--}45\text{ а/дм}^2$.

При осаждении твердых осадков хрома исключительно для повышения износоустойчивости и значительных толщин применяют электролит, г/л :

Хромовый ангидрид CrO_3	150—180
Серная кислота H_2SO_4	1,5—1,8

Температура $55\text{--}60^{\circ}\text{C}$, плотность тока $35\text{--}100\text{ а/дм}^2$.

В настоящее время применяется хромовый электролит, содержащий борную кислоту и окись магния. По данным использующих его предприятий, добавка борной кислоты и окиси маг-

ния увеличивает кроющую и рассеивающую способность электролита и несколько повышает выход по току. В таком электролите при хромировании можно применять повышенные плотности тока.

Состав электролита, г/л:

Хромовый ангидрид CrO_3	230—250
Серная кислота H_2SO_4	2,3—2,5
Борная » H_3BO_3	8—10
Оксид магния MgO	4—5

Температура $55 \pm 2^\circ \text{C}$, плотность тока 80—120 а/дм^2 .

Если необходимо получить матовое белое покрытие наподобие ватманской бумаги, на котором можно писать, используют осадки молочного хрома. Молочными осадками хрома покрывают специальные градуированные линейки и различные шкалы. Их используют также для защиты стальных деталей от коррозии в самых разнообразных случаях: для покрытия медицинских инструментов, деталей приборов и паровых турбин и т. п. Толщины покрытий при этом зависят от условий эксплуатации изделий и колеблются от 5 до 50 мк . Покрытия толщиной до 20 мк наносят на изделия, работающие в легких коррозионных условиях.

При нанесении молочного хрома рекомендуется детали несколько минут прогреть в стандартном хромовом электролите, затем подвергнуть анодной обработке в течение 20—30 сек. при температуре $65\text{—}70^\circ \text{C}$ и плотности тока 25—30 а/дм^2 , после чего вести осаждение хрома при катодной плотности тока 30 а/дм^2 .

Качественные защитно-декоративные хромовые покрытия стальных изделий получаются при режимах электролиза, находящихся на границе между режимами для получения молочных и блестящих хромовых осадков. Такие покрытия не обладают хорошим блеском, но зато легко полируются и отличаются незначительной пористостью.

В последнее время применяется двухслойное покрытие хромом — молочным и блестящим. Такое покрытие отличается пониженной пористостью, высокими износостойкостью и коррозионной стойкостью и имеет декоративный вид. Двухслойное покрытие наносят на стальные изделия и изделия из цинкового сплава, которые трудно покрывать трехслойным осадком медь — никель — хром. При нанесении покрытий таким способом брак почти полностью отсутствует.

Двухслойное хромирование ведут последовательно в двух ваннах с одинаковым составом электролита, г/л:

Хромовый ангидрид CrO_3	230—250
Серная кислота H_2SO_4	2,3—2,5

Вначале осаждают слой молочного хрома при температуре 70°C и плотности тока 30 а/дм^2 , после чего деталь без промывки переносят во вторую ванну, где хромирование идет при температуре $50\text{—}53^\circ \text{C}$ и плотности тока 50—55 а/дм^2 .

Толщину покрытий устанавливают в зависимости от условий эксплуатации деталей. Толщина молочного хрома составляет обычно 15—20 мк, а толщина блестящих осадков хрома 30—50 мк.

Обычные электролиты для хромирования готовят так. В соответствии с рецептом взвешивают нужное количество хромового ангидрида и загружают в ванну с горячей водой. Раствор имеет интенсивный темно-бурый цвет. Перед добавлением в него серной кислоты необходимо определить содержание ее в растворе или в хромовом ангидриде, так как хромовый ангидрид сам содержит некоторое количество серной кислоты. Согласно результатам анализа, в электролит постепенно при перемешивании добавляют необходимое количество серной кислоты и доливают воду до рабочего уровня.

Для нормальной работы электролита в нем, кроме составляющих, указанных в рецепте, должно присутствовать очень небольшое количество трехвалентного хрома. Трехвалентные соединения в электролит не вводят при составлении, так как они быстро образуются при электролизе в результате восстановления шестивалентного хрома на катоде. Поэтому свежеготовленные электролиты для хромирования рекомендуется вначале проработать при небольшой поверхности анодов и значительной поверхности катодов в течение двух-трех часов. За это время в электролите образуется небольшое количество трехвалентного хрома (1—2% от количества шестивалентного хрома), вполне достаточное для нормальной работы хромового электролита. Об образовании в электролите ионов трехвалентного хрома, имеющих зеленую окраску, свидетельствует изменение цвета хромового электролита после проработки.

При длительной работе хромового электролита в нем может накопиться избыточное количество трехвалентного хрома (6—10% от количества шестивалентного хрома), который также удаляется при помощи проработки. Проработку электролита следует производить со свинцовыми анодами при весьма малой анодной плотности тока. Катодная плотность тока должна быть возможно большей.

В процессе работы содержание хромового ангидрида в электролите непрерывно уменьшается за счет осаждения металлического хрома, уноса электролита в вентиляцию и с покрываемыми изделиями. Концентрация серной кислоты в электролите также понижается, но значительно медленнее. Поэтому корректировка электролита сводится главным образом к систематическому добавлению в него хромового ангидрида (один раз в два-три дня). Хромовый ангидрид можно добавлять по результатам измерения плотности раствора ареометром. В табл. 7 приведены соотношения между показаниями ареометра и концентрацией электролита. Однако ареометром можно измерять плотность только

Таблица 7

**Соотношение между удельным весом
и концентрацией хромового ангидрида в растворе (18° С)**

Удельный вес элект- ролита, г/см ³	Концентра- ция, г/л	Удельный вес элект- ролита, г/см ³	Концентра- ция, г/л	Удельный вес элект- ролита, г/см ³	Концен- трация, г/л
1,01	15	1,13	185	1,25	360
1,02	29	1,14	200	1,26	375
1,03	43	1,15	215	1,27	390
1,04	57	1,16	229	1,28	405
1,05	71	1,17	243	1,29	422
1,06	85	1,18	257	1,30	438
1,07	100	1,19	272	1,31	455
1,08	114	1,20	286	1,32	468
1,09	129	1,21	300	1,33	485
1,10	143	1,22	316	1,34	505
1,11	157	1,23	330	—	—
1,12	171	1,24	345	—	—

свежеприготовленных или работавших непродолжительное время растворов. В старых ваннах, загрязненных посторонними металлами и значительными количествами трехвалентного хрома, ареометр показывает завышенное содержание хромового ангидрида. Поэтому необходимо систематически анализировать электролит на содержание в нем шести- и трехвалентного хрома, сульфатиона и железа. Аналитические определения следует производить не реже одного раза в две недели и по результатам анализа делать соответствующую корректировку.

В процессе работы возможно также образование в электролите избыточного количества сульфатиона за счет частых корректировок его хромовым ангидридом с повышенным содержанием серной кислоты. Для удаления излишка сульфатиона в горячий электролит вводят при энергичном помешивании раствор хромовокислого или углекислого бария, в результате чего на дно ванны в виде осадка выпадает сернокислый барий, не мешающий в дальнейшем процессу хромирования. При осаждении сульфатиона следует на каждый его грамм добавлять в электролит 1,4 г бария (в пересчете на металл).

Саморегулирующиеся электролиты для хромирования. Описанные выше хромовые электролиты, содержащие хромовый ангидрид и серную кислоту, имеют недостатки: низкий выход по току, который практически редко превышает 13%, и большую чувствительность к незначительным изменениям температуры электролита. Недостатком является также необходимость систематически анализировать электролит на содержание серной

кислоты для поддержания правильного соотношения между ее концентрацией и концентрацией хромового ангидрида.

Сейчас все большее распространение получают специальные электролиты, в значительной степени лишенные перечисленных недостатков и прежде всего обеспечивающие автоматическое поддержание нужной концентрации анионов, вводимых в хромовые электролиты.

Принцип саморегулирования состоит в том, что в качестве специальных анионов в раствор вводят ионы SiF_6^{--} и SO_4^{--}

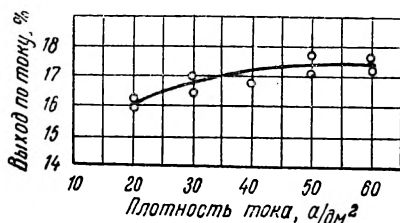


Рис. 8. Влияние плотности тока на выход хрома по току (температура электролита 50°С).

в результате добавления в электролит труднорастворимых солей: сульфата стронция и кремнефторида калия. Эти соли должны находиться в электролите в количествах, несколько превышающих их растворимость, и при уменьшении концентрации соответствующих ионов автоматически восстанавливать их концентрацию в растворе.

Можно рекомендовать следующий состав саморегулирующегося электролита для хромирования, г/л:

Хромовый ангидрид CrO_3 . . .	200—300
Стронций сернокислый SrSO_4	5,5—6,5
Кремнефторид калия K_2SiF_6	18—20

Режим хромирования, при котором осаждаются блестящие осадки, ограничивается интервалами: температура электролита 50—70°С, плотность тока 40—70 а/дм². Выход по току в этом электролите составляет 17—18%.

В саморегулирующихся электролитах в интервале от 50 до 70°С изменение температуры отражается на выходе по току незначительно.

Влияние плотности тока на выходе по току при температуре 60°С практически не сказывается. В диапазоне рабочей плотности тока выход по току приближается к 18%. Влияние плотности тока на выход по току при нижней границе рабочей температуры (50°С) более значительно (рис. 8).

К положительным особенностям саморегулирующихся электролитов относится также малая их чувствительность при хромировании к изменению температуры и загрязнениям железом, медью и другими металлами: хромовые электролиты, содержащие серную кислоту, допускают колебания температуры в пределах $\pm 2^\circ$, а саморегулирующиеся — в пределах $\pm 5^\circ$.

Недостатком саморегулирующегося электролита является его

значительное взаимодействие со сталью и другими металлами. Поэтому завеску изделий в ванну необходимо производить только под током.

При покрытии рельефных деталей нужно учитывать, что, если в углублениях не будет достигнут потенциал осаждения хрома, эти места будут растравливаться. Поэтому покрытие таких деталей следует вести при максимально допустимых плотностях тока или применять дополнительные аноды для обеспечения покрытия углублений. Если возможно, такие детали следует предварительно покрывать никелем.

Приготовление электролита. В рабочей ванне для хромирования растворяют необходимое количество хромового ангидрида и добавляют воду до рабочего уровня. Хромовый ангидрид предварительно следует проанализировать на содержание сульфатона, который необходимо удалить изготавливаемого электролита, добавив в него углекислый барий. На каждый грамм серной кислоты вводят 2,2—2,3 г углекислого бария или 1,53 г углекислого стронция. Эти соли добавляют маленькими порциями, чтобы не вызвать бурного вспенивания раствора. После осаждения иона SO_4^{--} в ванну вводят необходимые количества сернокислого стронция и кремнефторида калия и нагревают до 50—60°С (при этом следует учитывать наличие в электролите сернокислого стронция, если осаждение сульфатона производилось углекислым стронцием). Раствор периодически, через каждые 2—3 часа, перемешивают, взмучивая осадок. Нагревание длится 15—16 час., после чего электролит готов к эксплуатации.

После перерыва в работе электролит необходимо интенсивно перемешивать, а затем можно сразу начинать хромирование, не боясь получения шероховатых осадков.

Корректировка электролита заключается в систематическом добавлении хромового ангидрида и изредка сернокислого стронция и кремнефторида калия. Их обычно добавляют, когда поверхность отхромированных деталей приближается к 1 м²/л. При этом в ванну добавляют 1 г/л SrSO_4 и 6 г/л K_2SiF_6 .

При корректировке электролита хромовым ангидридом вместе с ним необходимо вводить карбонат стронция для перевода серной кислоты в сернокислый стронций. Ванна для саморегулирующихся электролитов должна быть облицована винипластом или свинцом, аноды применяются из сплава свинец—олово с содержанием последнего 10%. Свинцовые аноды очень быстро пассивируются. По окончании электролиза аноды следует сразу извлекать из электролита для предохранения от пассивирования и загружать при следующей загрузке.

Тетрахроматный электролит для хромирования. В последние годы разработан и применяется тетрахроматный электролит, отличающийся рядом преимуществ: большим выходом по току (30—33%) и рассеивающей способностью, малой пористостью

осадков хрома и, следовательно, повышенными антикоррозионными свойствами, а также незначительной чувствительностью к загрязнению тяжелыми металлами, особенно железом. Процесс электролиза в этих электролитах можно производить при комнатной температуре с применением широкого интервала плотности тока (20—100 а/дм^2). Покрытия получаются более мягкими и менее напряженными, чем обычно. Микротвердость хромовых покрытий из тетрахроматного электролита составляет 350—400 кг/мм^2 . В этом электролите можно непосредственно по-

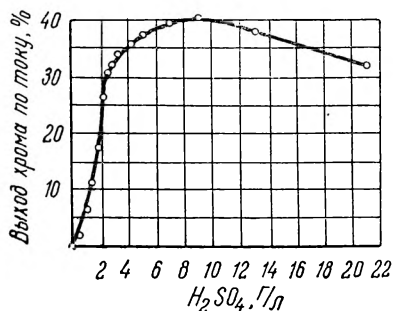


Рис. 9. Зависимость выхода по току от концентрации серной кислоты в тетрахроматном электролите (400 г/л CrO_3 , 60 г/л NaOH , 0,8 г/л сахара; $D_k = 50 \text{ а/дм}^2$, температура 20° С).

крывать стальные детали, а также детали из цинковых и медных сплавов для защиты от коррозии. Следует, однако, отметить, что защитные свойства у хромовых покрытий, осажденных в тетрахроматных электролитах, несколько ниже, чем у молочных осадков хрома, полученных в универсальных хромовых электролитах.

К недостаткам тетрахроматных электролитов относится прежде всего то, что осадки получаются серого цвета и требуют полировки, а также то, что в результате применения значительных плотностей тока происходит сильное разогревание электролита.

Для хромирования можно рекомендовать электролит следующего состава, г/л :

Хромовый ангидрид CrO_3	350—400
Едкий натр NaOH	40—60
Серная кислота H_2SO_4	2—2,5
Сахар	0,8—1

Температура $20 \pm 3^\circ \text{C}$, плотность тока 30—80 а/дм^2 .

Концентрация серной кислоты в электролите играет очень важную роль. При концентрации серной кислоты 2—2,5 г/л получаются наиболее качественные, легко полирующиеся осадки хрома с выходом по току 25—30%. При увеличении концентрации серной кислоты на краях деталей появляются блестящие полосы и хром делается хрупким. При снижении концентрации кислоты ниже 2 г/л резко падает выход по току (рис. 9), а при ее отсутствии на катоде осаждается черный налет.

Едкий натр вводят в электролит для образования в нем тетрахромата натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{CrO}_3$. Механизм влияния тетрахромата натрия выяснен в настоящее время недостаточно. Практи-

чески установлено, что оптимальная концентрация едкого натра составляет 40—60 г/л; при снижении концентрации ниже 40 г/л снижается выход по току, при увеличении — повышается хрупкость осадков, а на краях деталей, как и при увеличении концентрации серной кислоты, появляются блестящие полосы.

Сахар вводят в электролит для образования трехвалентного хрома, известное количество которого необходимо для нормальной работы электролита. Оптимальной является концентрация сахара в 1 г/л. При содержании сахара в электролите свыше 2 г/л образуются хрупкие осадки, особенно на краях покрываемых деталей.

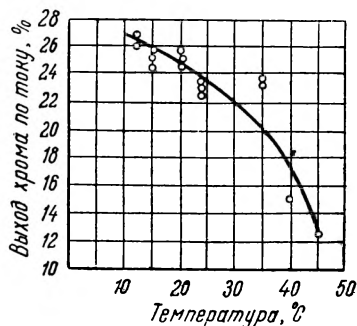


Рис. 10. Зависимость выхода по току от температуры в тетра-хроматном электролите.

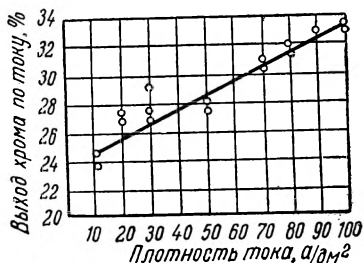


Рис. 11. Зависимость выхода по току от плотности тока в тетра-хроматном электролите.

Концентрацию хромового ангидрида следует поддерживать в пределах, указанных в рецепте. При снижении концентрации хромового ангидрида до 100 г/л выделение хрома прекращается.

С повышением температуры резко снижается выход по току (рис. 10). С ростом плотности тока выход по току возрастает (рис. 11).

Электролит готовят следующим образом. Необходимое количество хромового ангидрида растворяют в рабочей ванне. Отдельно растворяют необходимое количество едкого натра и осторожно добавляют в раствор хромового ангидрида. При этом нужно соблюдать надлежащие правила по технике безопасности, так как происходит сильное разогревание раствора и возможны случаи выброса электролита. При добавлении едкого натра раствор по возможности следует охлаждать. После охлаждения в ванну добавляют необходимое количество серной кислоты, учитывая ее содержание в хромовом ангидриде, а также соответствующее количество сахара. После составления электролита можно непосредственно приступить к его эксплуатации. Во время работы в электролите изменяется концентрация

свободного CrO_3 и тетрахромата, в связи с чем в него необходимо систематически, по данным анализа, вводить предварительно растворенные хромовый ангидрид и едкий натр.

Ванну для хромирования выкладывают винипластом. В качестве анодов применяется чистый свинец или его сплав с 6% сурьмы в виде перфорированных пластин, что улучшает рассеивающую способность при хромировании. Аноды в перерывах между хромированием извлекают из электролита и погружают в ванну с водой.

Сейчас ведутся исследования, направленные на усовершенствование электролитов для холодного хромирования. Для нанесения тонких слоев блестящего хрома по никелевому подслою в ряде случаев целесообразно пользоваться электролитом, г/л:

Хромовый ангидрид CrO_3	235—250
Натрий сернокислый $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0,5—0,6
» фтористый NaF	4,5—5

Температура электролита 18—22° С, плотность тока 5—7 а/дм².

Этот электролит имеет ряд преимуществ:

- 1) не нуждается в специальном подогреве ванны;
- 2) не требует мощного источника тока в связи с пониженной плотностью тока при хромировании;
- 3) отличается повышенной кроющей способностью, что значительно облегчает покрытие рельефных деталей;
- 4) в нем расходуются меньше хромового ангидрида вследствие меньшей потери электролита через вентиляцию.

Корректировка электролита заключается в систематическом добавлении хромового ангидрида. Корректировку электролита фтористым натрием в количестве 0,3—0,8 г/л следует производить при двухсменной работе один раз в месяц.

При хромировании соотношение анодной и катодной поверхности должно быть 3:1. Аноды рекомендуется изготовлять из сплава свинца с сурьмой (6% сурьмы). Необходимо отметить повышенное пассивирование анодов при хромировании в этих электролитах по сравнению с горячими, в связи с чем необходима более частая и тщательная их чистка.

§ 19. «ЧЕРНОЕ» ХРОМИРОВАНИЕ

В последнее время для отделки различных деталей все чаще применяют черное хромирование. Черные хромовые покрытия постепенно вытесняют другие аналогичные покрытия и, в частности, черное никелирование. Они отличаются значительной твердостью и износостойкостью. При осаждении на предварительно выделенный слой молочного хрома черные хромовые осадки приобретают также высокую коррозионную стойкость.

Для осаждения черного хрома можно рекомендовать электролит такого состава, г/л:

Хромовый ангидрид CrO_3 . . .	200—350
Натрий азотнокислый NaNO_3 .	7—12
Барий уксуснокислый $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}$	3—7
Борная кислота H_3BO_3	12—15

Температура 30—40° С, плотность тока 20—25 а/дм², продолжительность осаждения 15—20 мин.

§ 20. ТЕХНОЛОГИЯ ХРОМИРОВАНИЯ В ДЕКОРАТИВНЫХ ЦЕЛЯХ

Как уже указывалось, блестящие хромовые покрытия в декоративных целях наносят чаще всего на никелевый подслои. Качеству никелевых покрытий, на которые осаждается хром, следует уделять особое внимание. Никелевые покрытия должны обладать хорошим сцеплением с покрываемым металлом и иметь достаточную толщину. Содержание в них водорода, вызывающего значительные внутренние напряжения, должно быть минимальным. Некачественные, плохо сцепленные, напряженные и чрезвычайно тонкие никелевые покрытия при последующем нанесении хрома отслаиваются вместе с хромовым покрытием. Это вызывается происходящей при хромировании диффузией водорода в никель и сопровождается ростом внутренних напряжений в покрытии.

При декоративном хромировании толщины хрома очень невелики и колеблются в большинстве случаев от 0,5 до 1,0 мк. Не следует увеличивать толщины хромовых покрытий на никелевом подслое сверх указанных, так как это не улучшает эксплуатационных свойств изделий, но зато может вызвать отслаивание никелевого покрытия в процессе хромирования.

При обезжиривании никелированных изделий перед хромированием не следует допускать их наводороживания, что также может привести к отслаиванию. Лучшим способом обезжиривания перед хромированием является протирание изделий сухой ваткой известию, которую необходимо затем полностью удалить с поверхности изделий протиранием и промыванием их, так как остатки ее могут вызвать образование белых пятен.

При нанесении на изделия тонких слоев хрома, а также при хромировании сложнопрофилированных деталей (когда нет необходимости покрывать труднодоступные места слоем хрома определенной толщины) особенно большое значение имеет кроющая способность электролита, так как важно, чтобы вся поверхность изделия была полностью покрыта хромом. В данном случае большое значение, кроме свойств самого электролита, приобретают свойства покрываемого изделия; важную роль играет металл изделия и качество его обработки. Известно, например, что при покрытии в аналогичных условиях одинаковых

по конфигурации изделий из стали и никеля (или никелированных) лучше покрываются изделия из стали. Качество обработки покрываемой поверхности оказывает большое влияние и на по-

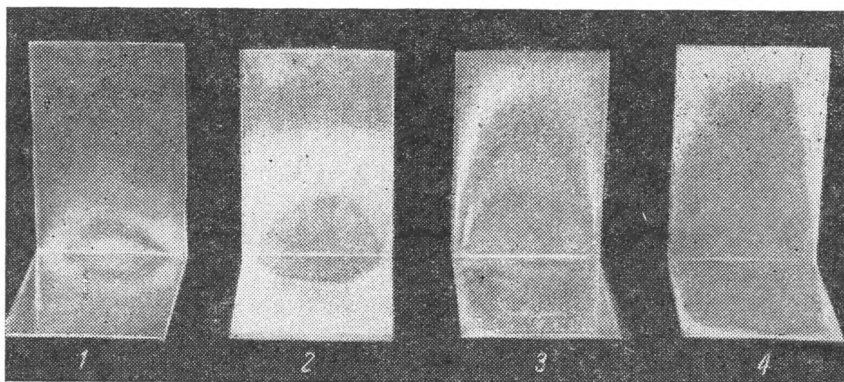


Рис. 12. Влияние обработки поверхности катода на кроющую способность при хромировании.

1 — полировка; 2 — шкурение; 3 — травление; 4 — пескоструйная обработка.

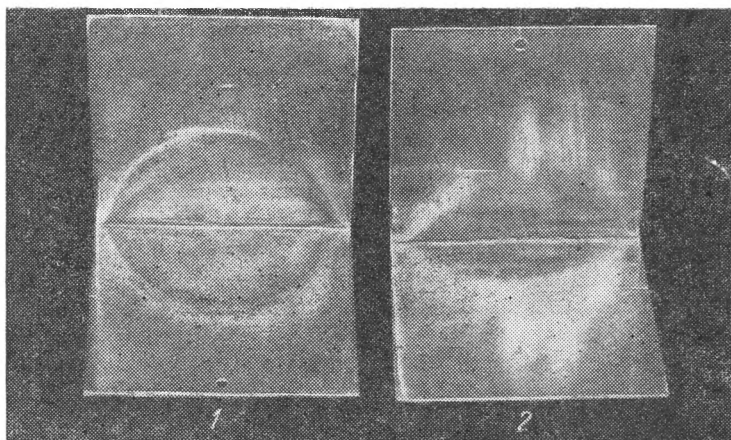


Рис. 13. Влияние активирования поверхности никелированного катода на кроющую способность при хромировании.

1 — без активации; 2 — с активацией.

крытие изделий в глубину. Чем выше чистота поверхности, тем лучше изделия покрываются в глубину. На рис. 12 показано покрытие углового катода из стали с различной обработкой поверхности в электролите, состоящем из 250 г/л хромового ангидрида и 2,5 г/л серной кислоты, при плотности тока 35 а/дм²

и температуре электролита 55°С. Очевидно, что самое лучшее покрытие получилось у углового катода с полированной поверхностью (пластины 1) и худшее — у катода с поверхностью, обработанной пескоструйным методом (пластины 4).

При декоративном хромировании никелированных деталей можно улучшить покрытие деталей в глубину при помощи активирования поверхности никеля. Активирование поверхности заключается в анодной обработке изделий в 20%-ном растворе серной кислоты в течение 5—8 сек. при плотности тока 7—15 а/дм². Эта обработка особенно эффективна для полированных изделий, у которых при полировании образуется в результате нагревания утолщенная окисная пленка на никеле.

Улучшение кроющей способности активированием покрытой никелем и полированной поверхности углового катода показано на рис. 13.

§ 21. ИЗНОСОУСТОЙЧИВОЕ ХРОМИРОВАНИЕ

Детали, покрытые хромом для повышения износостойкости, широко используются в различных приборах и машинах. Износоустойчивое хромирование применяется для покрытия различных инструментов — протяжек, штампов, пресс-форм, матриц, режущего, мерительного и другого инструмента. Срок службы этих деталей и инструмента после хромирования увеличивается в несколько раз.

Толщина хромовых покрытий, отлагаемых на деталях, подвергающихся износу, колеблется в значительных пределах (от пяти до нескольких сотен микрон). Во многих случаях наносят слои хрома одинаковой толщины по всей рабочей поверхности изделия, после чего не нужна специальная механическая доводка до нужного размера. Примером могут служить измерительные калибры, которые хромируют с применением специальных экранирующих приспособлений. При размерном хромировании толщина покрытия обычно не превышает 10—20 мк.

Иногда наносят толстые слои хрома, нуждающиеся в последующей доводке или шлифовании. Возможность отложения толстых, хорошо сцепленных с покрываемой поверхностью слоев хрома обусловила широкое применение хромирования в качестве ремонтно-восстановительной операции. Хромированным деталям не только возвращаются их первоначальные размеры, но и сообщаются свойства более высокие, чем у нехромированных.

Для нанесения твердых износоустойчивых хромовых покрытий обычно применяют более высокие плотности тока, чем при хромировании в декоративных целях. Это необходимо для ускорения процесса, а также для повышения твердости и износоустойчивости покрытий.

При износоустойчивом хромировании особое внимание уделяют приспособлениям для завески деталей в ванну. Приспособление должно создавать хороший плотный контакт как с покрываемым изделием, так и с катодной штангой ванны. Его изготавливают из металла с высокой электропроводностью, лучше всего из меди. Сечение и контактная часть приспособления должны быть рассчитаны на прохождение тока нужной силы; в работе оно не должно нагреваться. Самое серьезное внимание обращают на расположение покрываемых деталей на приспособлении для улучшения равномерности осаждаемого покрытия. Конструкция приспособления должна обеспечивать нормальное прохождение силовых линий между анодом и катодной поверхностью и способствовать равномерному осаждению хрома по всей покрываемой поверхности.

При хромировании на рабочих участках изделия не должны задерживаться и скапливаться пузырьки водорода, которые препятствуют отложению хрома. При наличии значительных углублений в изделии необходимо направлять туда специальные дополнительные аноды соответствующего профиля. Для предохранения от подгорания выступающих частей деталей, острых углов, граней и т. п. следует использовать металлические и неметаллические экраны. При нанесении хрома для повышения износоустойчивости иногда требуется изолировать от покрытия отдельные участки, для чего рекомендуется применять хлорвиниловую ленту.¹

На электрошите хромовой ванны для износоустойчивого хромирования необходимо иметь перекидной рубильник, обеспечивающий быстрое переключение полюсов, что важно для предварительной обработки изделий на аноде перед нанесением покрытия. После такой обработки в течение 0,5—2 мин. при нормальной плотности тока создается повышенное сцепление хромового покрытия с покрываемой поверхностью стальных изделий. Предварительная обработка рекомендуется и для отложения хрома на хром при осаждении хромовых покрытий недостаточной толщины. При осаждении хрома на хром после указанной анодной обработки процесс необходимо начинать при заниженной плотности тока и постепенно увеличивать ее до нормальной.

§ 22. ПОРИСТОЕ ХРОМИРОВАНИЕ

В целом ряде случаев покрытие обычным износоустойчивым хромом не дает положительных результатов. Это имеет место, когда детали работают в жестких с точки зрения смазки условиях, при высоких удельных давлениях или при повышенных температурах. К таким деталям относятся, например, поршне-

¹ Подробнее об этом см. § 7.

вые кольца и некоторые другие детали двигателей внутреннего сгорания. В этих случаях требуется значительная износостойчивость, однако обычные хромовые покрытия очень плохо смазываются различными жидкостями, что вызывает сухое или полусухое трение и приводит к порче трущихся деталей.

Для возможности использования ценных износостойчивых свойств электролитических хромовых покрытий в условиях, когда необходима непрерывная смазка изделий, разработан способ так называемого пористого хромирования. После специальной обработки получается износостойчивое хромовое покрытие, поверхность которого имеет большое количество пор или каналов, удерживающих смазку.

Пористые хромовые покрытия можно наносить механическим, химическим и электрохимическим способами. Механический способ заключается в нанесении перед хромированием мельчайших углублений в виде каналов или пор на рабочую часть изделия или в применении пескоструйной обработки. При химическом способе пористость на хромовом покрытии образуется в результате травления его в соляной кислоте. Наиболее широко распространен электрохимический способ благодаря целому ряду преимуществ, как-то: тонкость получаемой структуры, возможность управления процессом, а также простота и доступность осуществления.

Электрохимический способ получения пористого хрома заключается в дополнительной анодной обработке деталей, покрытых хромом, в электролите того же состава, в котором производилось хромирование. При этой обработке на хромированной поверхности образуется видимая невооруженным глазом пористость. Для пористого хромирования применяется обычно универсальный электролит, содержащий 250 г/л CrO_3 и 2,5 г/л H_2SO_4 .

Пористость хромовых покрытий бывает двух типов — канальчатого и точечного. Так как образование пористых хромовых покрытий связано с тем, что имеющиеся в покрытии поры и разветвленная сетка трещин при травлении только выявляются, то решающее влияние на характер пористости оказывает режим хромирования — температура и плотность тока, — при котором в покрытии образуются поры и трещины.

Для получения густой сетки каналов с большой маслостойкостью хромирование ведут при плотности тока 60 а/дм^2 и температуре 50—52°С. При такой температуре сетка трещин становится гуще по мере повышения плотности тока.

Пористость точечного типа образуется при плотности тока 50 а/дм^2 и температуре 60—62°С. При указанной температуре снижение плотности тока, а также повышение ее свыше 60 а/дм^2 приводит к образованию более густой сетки точечных пор.

Тип пористости определяется главным образом температурой

электролита и в меньшей степени плотностью тока. Можно считать, что канальчатая пористость получается при анодном травлении блестящих покрытий, а точечная — при травлении молочных покрытий.

Тип пористости зависит также от отношения концентрации хромового ангидрида и серной кислоты. Даже небольшое отклонение от отношения, указанного в рецепте, влияет на размер участков между порами. Увеличение отношения приводит к росту размеров участков, не имеющих пор.

Чтобы хромовое покрытие обладало хорошо смазывающейся и быстро прирабатывающейся поверхностью, оно должно иметь густую и хорошо разветвленную систему пор. Такое покрытие требуется, например, для поршневых колец. Их обычно покрывают хромом с пористостью точечного типа. Полагают, что гильзы цилиндров лучше покрывать хромовым покрытием с порами канальчатого типа, с редкой сеткой глубоких каналов. Такое покрытие изнашивается в меньшей степени. Обычно толщина хрома для гильз цилиндров составляет от 0,2 до 0,75 мм, а для поршневых колец — от 0,1 до 0,15 мм.

Анодное травление для получения пористых хромовых покрытий ведут в хромовом электролите такого же состава, какой применяется для хромирования. Однако эту операцию рекомендуется производить в отдельной ванне, так как электролит быстро загрязняется железом. При анодном травлении поддерживают плотность тока в пределах 25—35 а/дм², а температуру — в пределах 30—40° С.

Для получения пористого хрома соответствующего качества необходимо процесс анодного травления контролировать по количеству электричества, протекающего через 1 дм² поверхности, т. е. по произведению плотности тока на время. Это произведение условились называть интенсивностью анодного травления. Рекомендуются следующие значения интенсивности анодного травления для осадков толщиной (в миллиметрах):

	<i>а-мин/дм²</i>
До 0,1	250—300
От 0,1 до 0,15	300—400
Более 0,15	400—700

Оптимальную интенсивность травления следует выбирать окончательно после предварительных проб для каждого вида изделий.

После нанесения пористого хрома на детали последние должны подвергаться соответствующей механической обработке, назначением которой является исправление искажений геометрической формы деталей при осаждении слоя хрома и обеспечение необходимой чистоты поверхности, так как при анодном травлении чистота поверхности изделия ухудшается. Установ-

лено, например, что чистота поверхности 10-го класса при анодном травлении снижается приблизительно на два класса.

В качестве механической обработки применяют для покрытий с канальчатой пористостью хонингование, а для покрытий с точечной пористостью — притирание. Хонингование рекомендуется производить в две стадии: 1) обработка брусками крупной зернистости; 2) обработка брусками мелкой зернистости.

При любом виде механической обработки необходимо стремиться снять возможно более тонкий слой покрытий. После механической обработки остатки абразива из пор покрытия удаляют промыванием в керосине, бензине, содовом растворе или водных эмульсиях и продуванием сжатым воздухом или паром.

Хромирование реверсивным током. Осаждение хромовых покрытий реверсивным током помогает во многих случаях улучшить их качество и устранить некоторые недостатки, присущие обычному процессу хромирования. Хромирование реверсивным током дает возможность:

увеличить равномерность покрытия;

получать гладкие, без наростов, хромовые покрытия толщиной до 0,3 мм;

осаждать менее пористые покрытия, отличающиеся износостойкостью, несколько большей, чем при хромировании на прямом токе;

снизить внутреннее напряжение в хромовых покрытиях;

применять высокие плотности тока (до 100—120 а/дм²).

Установлено также, что хромирование реверсивным током не изменяет усталостную прочность углеродистой стали. Снижение внутренних напряжений в покрытиях наиболее эффективно, когда хромирование ведут при повышенной температуре (60—70°С). Реверсирование тока применяется при осаждении как гладких, так и пористых осадков хрома. При осаждении пористых осадков хрома реверсивным током отпадает необходимость в последующей абразивной притирке хромовых покрытий.

На практике применяются два процесса хромирования реверсивным током с удлиненным и сокращенным периодом реверсирования.

При хромировании с удлиненным циклом реверсирования применяют следующие режимы хромирования:

Беспритирочное пористое хромирование

Плотность тока, а/дм ² :	
анодная	55—60
катодная	45—60
Анодное декапирование, сек.	10—30
Перерыв тока после анодного декапирования, сек.	5—7
Продолжительность катодной поляризации первого импульса, мин.	30
Продолжительность катодной поляризации последующих импульсов, мин.	15

Продолжительность анодной поляризации, сек.	30—40
» » » последнего импульса (дехромирования), мин.	5—7
<i>Гладкое (обычное) хромирование</i>	
Плотность тока, $a/\text{дм}^2$:	
анодная	55—60
катодная	45—60
Анодное декапирование, сек.	10—30
Перерыв после декапирования, сек.	5—7
Продолжительность катодной поляризации первого импульса, мин.	30
Продолжительность катодной поляризации последующих импульсов, мин.	15
Продолжительность анодной поляризации, сек.	10
Состав электролита, г/л:	
Хромовый ангидрид CrO_3 .	230—250
Серная кислота H_2SO_4	2,3—2,5

Температура электролита 50—52° С.

Хромирование с сокращенным циклом реверсирования ведут в электролите указанного состава при температуре 50—60° С. Катодная плотность тока 60—100 $a/\text{дм}^2$, анодная плотность должна быть меньше катодной на 30—40%. При этом образуются более твердые покрытия и обеспечивается лучшая рассеивающая способность, так как травлению в этом случае подвергаются преимущественно выступающие части поверхности. При большой анодной плотности тока выравниваются условия травления по всей поверхности покрытия. Длительность катодного периода 1—5 мин., длительность анодного периода 1—5 сек. Перед осаждением хрома производится анодное декапирование продолжительностью 5—7 сек. При непродолжительных анодных периодах трудно регулировать анодную плотность тока, поэтому ее устанавливают в соответствующих пределах во время анодного декапирования. Сравнивая хромирование реверсивным током при продолжительном и сокращенном периодах реверсирования, следует отметить, что реверсирование наиболее эффективно тогда, когда анодная поляризация оказывает влияние на весьма тонкие покрытия или на достаточно мелкие кристаллы осадка. Этим можно объяснить, что при сокращенных по времени импульсах интервал рабочей катодной плотности тока значительно шире, что дает возможность интенсифицировать процесс осаждения хрома и несколько повысить равномерность покрытия.

Ненормальности в работе хромовых электролитов. Ненормальная работа хромовых электролитов очень часто объясняется несоблюдением установленной температуры и плотности тока. Следует отметить, что процесс хромирования чрезвычайно чувствителен к изменениям в режиме электролиза. Темные «подгоревшие» хромовые покрытия, особенно на выступающих частях и краях изделий, получаются при слишком высокой плотности

тока для данной температуры электролита. В случае пригорания краев изделий при правильном режиме процесса рекомендуется применять защитные катоды у углов и выступающих мест изделий.

Отсутствие хромового осадка в углублениях или образование там молочных осадков хрома также является результатом несоответствия между катодной плотностью тока и температурой.

При хромировании изделий с отверстиями металл около них плохо осаждается, поэтому отверстия перед хромированием затыкают деревянными или хлорвиниловыми пробками.

При покрытии изделий с глубоким рельефом рекомендуется для осаждения хрома в углублениях производить так называемый рывок тока, заключающийся в том, что в начале электролиза на 0,5—1,5 мин. дают в 1,5—2 раза повышенную плотность тока и потом постепенно ее снижают. Отдельные участки могут остаться непокрытыми хромом не только из-за недостаточной плотности тока и сложности профиля изделий, но также и из-за экранирования одних деталей другими при неправильном их монтаже на приспособлениях. Подобное явление возникает иногда при образовании газовых мешков в результате скопления водорода при неправильной подвеске деталей.

Покрyтия растрескиваются на краях и гранях изделий вследствие значительно большей плотности тока на этих участках по сравнению с расчетной. В таких случаях рекомендуется применять специальные экраны. Непокрытие отдельных изделий на подвесках объясняется их плохим контактом с приспособлением. Неравномерное покрытие изделий, когда одни из них не покрываются полностью или частично, а другие получают темными и подгоревшими, объясняется образованием на анодах толстой пленки перекиси или хромовокислого свинца. То же самое происходит и при избыточном содержании в электролите серной кислоты; при недостаточном ее содержании осадок хрома получается темным, с коричневыми пятнами и полосами.

Если электролит содержит даже небольшие примеси азотной кислоты, то хром не осаждается. Хром может не осаждаться и после пескоструйной обработки несмотря на нормальный режим электролиза; при этом для нормального покрытия деталей необходимо значительно повысить катодную плотность тока.

При хромировании деталей, имеющих на своей поверхности слой никеля, хром в ряде случаев отслаивается вместе с подслоем, что объясняется недоброкачественностью никелевых покрытий и их плохим сцеплением с покрываемой поверхностью или иногда их недостаточной толщиной. Бывает, что никелированные детали совершенно не покрываются хромом. Это происходит при утолщении естественной пленки на никеле за счет подогрева или длительного лежания до хромирования, а также при применении перед хромированием электролитического обез-

жиривания на аноде или анодном снятии хрома в щелочном растворе. При этом пассивную пленку нужно удалить более продолжительным декапированием или применением ранее указанного способа активирования или же вновь отполировать.

Ухудшение кроющей и рассеивающей способности электролита, образование темных, легко отстающих осадков хрома, и так называемая пульсация тока, когда в процессе хромирования непрерывно колеблются сила тока и напряжение на ванне, объясняются накоплением в электролите значительных количеств трехвалентного хрома или железа. Трехвалентный хром удаляют проработкой при большой анодной и незначительной катодной поверхности. При наличии значительных количеств железа электролит подлежит замене. Удалить с изделий недоброкачественные хромовые покрытия можно тремя путями: механическим, химическим и электрохимическим.

Механическое удаление заключается в шлифовании кругами, имеющими на своей поверхности наждак. Это трудоемкая операция, она применима только к изделиям несложной формы.

Химическим путем хром удаляют с латунных и медных деталей в 10—15%-ном растворе соляной кислоты, лучше всего при температуре 30—35°С. Таким же способом можно удалить слой хрома с никелированных деталей, причем никелевый подслои почти не растворяется.

С железных изделий хром снимают электрохимически в 10—15%-ном растворе щелочи. Изделия завешивают на анод, катодами служат железные пластины. Растворение хрома ускоряют подогревом электролита до 50—60°С. Анодная плотность тока при удалении хрома должна быть 5—10 а/дм^2 . Подобным же способом можно удалять хром с никелированных поверхностей. При этом, однако, поверхность никеля пассивируется. В случае последующего нанесения хрома ее нужно предварительно обработать в соляной кислоте или отполировать.

Аноды для хромирования применяют из чистого свинца или из свинца, содержащего 6% сурьмы. Аноды из свинца с сурьмой особенно рекомендуются при содержании в электролите фтористых соединений, так как чистый свинец в этих электролитах легко разъедается. Свинцовые аноды благодаря своей мягкости легко изгибаются и принимают нужную форму, близкую к конфигурации покрываемых изделий. Для нормальной работы электролита отношение анодной поверхности к катодной должно быть не менее 2 : 1.

В ванне аноды необходимо располагать так, чтобы по возможности обеспечить одинаковое расстояние между ними и различными участками покрываемых изделий. В процессе работы аноды покрываются налетом хромовокислого свинца, который необходимо ежедневно до начала работы удалять жесткой стальной щеткой.

ГЛАВА ВОСЬМАЯ

ЛУЖЕНИЕ

Олово — мягкий серебристо-белый металл. Удельный вес олова $7,3 \text{ г/см}^3$, атомный вес 118,7, температура плавления 231°C , электрохимический эквивалент 2,214 и 1,017 г/а-ч соответственно для двухвалентных и четырехвалентных ионов, нормальный электродный потенциал $-0,14 \text{ в}$.

Разбавленные растворы соляной, серной и азотной кислот на холоде взаимодействуют с оловом очень медленно. Крепкая серная и соляная кислоты растворяют олово при нагревании. Концентрированные растворы щелочей растворяют олово при кипении с образованием станнатов. Олово при низких температурах легко переходит в серую модификацию, увеличивается в объеме и рассыпается в порошок. Это явление называют «оловянной чумой».

В силу своего электродного потенциала олово не защищает электрохимически сталь от коррозии. Сталь можно защитить оловом только в том случае, если покрытие сплошное, без пор и не имеет оголенных мест. В ряде органических кислот потенциал олова становится более электроотрицательным, чем потенциал железа, и в образовавшейся гальванопаре олово является анодом, защищая железо электрохимически.

В атмосферных условиях олово весьма стойко, не окисляется и длительное время сохраняет серебристый цвет.

Оловянные покрытия наносят горячим и электролитическим способами. При покрытии жести применяется главным образом горячий способ, а при покрытии различных изделий — электролитический. Преимуществом электролитического способа является более равномерное отложение слоев олова и меньший его расход. Установлено, что химическая стойкость и защитные свойства оловянных гальванических покрытий ниже, чем покрытий, полученных горячим способом. У оловянных гальванических покрытий часто наблюдается образование и рост игольчатых кристаллов, достигающих в отдельных случаях значительной величины. Для повышения химической стойкости и защитных свойств гальванических покрытий их оплавливают. Свойства

оплавленных покрытий не отличаются от аналогичных свойств горячих покрытий. Химические соединения олова безвредны для человеческого организма. Поэтому оловянные покрытия наносят на различную посуду, используемую в пищевой промышленности.

В приборостроении лужение применяется главным образом для покрытия деталей под пайку и для предохранения от окисления электрических контактов, а также для защиты электрических проводов от действия серы при вулканизации. Отдельные участки стальных деталей покрывают оловом для защиты их от насыщения азотом при азотировании.

Поверхность деталей с чистой обработки 6, 7 и 8-го классов после лужения не изменяется. Чистота обработки поверхности луженых деталей 1—5-го классов после крацевания повышается на один класс.

§ 23. ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ЛУЖЕНИЯ

Для лужения применяют кислые и щелочные электролиты. В кислых электролитах олово находится в виде двухвалентных соединений, а в щелочных — в виде четырехвалентных.

Щелочные электролиты обладают высокой рассеивающей способностью. Полученные в них осадки отличаются очень мелкой структурой. Однако этим электролитам свойственны и существенные недостатки: пониженный выход по току (около 70%) и в два раза меньшее значение электрохимического эквивалента, чем у кислых электролитов. Кроме того, щелочные электролиты отличаются склонностью к образованию губчатых осадков, особенно при отложении более толстых слоев олова. Аноды в этих электролитах при определенных условиях растворяются с образованием двухвалентных ионов олова, которые в электролите играют отрицательную роль, вызывая образование губчатых осадков. Щелочные электролиты могут удовлетворительно работать только при повышенных температурах, при которых ускоряется процесс образования из щелочи карбонатов в результате взаимодействия с углекислотой воздуха. Все это обуславливает неустойчивую работу электролита и необходимость частых корректировок. Большинство щелочных электролитов работает при небольших плотностях тока. Из кислых электролитов на практике применяются главным образом серноокислые, а также борфтористоводородные и солянокислые.

Кислые электролиты. Серноокислые электролиты имеют повышенный выход металла по току (свыше 90%), допускают применение относительно больших плотностей тока, не требуют подогрева и отличаются значительной устойчивостью в работе. К недостаткам серноокислых электролитов относятся: более крупная кристаллическая структура осадка, меньшая рассеивающая способность, невозможность аналитического контроля

добавок, а также отсутствие в продаже сернокислой соли олова для необходимой корректировки электролита. Несмотря на перечисленные недостатки сернокислые электролиты применяются широко, особенно при получении толстых осадков или частичном покрытии поверхности изделий при нанесении олова для местной защиты от азотирования.

В борфтористоводородных электролитах можно осаждать олово при более высоких плотностях тока, осадки получаются белого цвета мелкокристаллической структуры. Рассеивающая способность у этих электролитов несколько выше, чем у сернокислых. Выход по току в них составляет примерно 90%.

Осадки олова, осажденные из солянокислых электролитов, плотные и светлые. Рассеивающая способность этих электролитов обеспечивает покрытие деталей довольно сложной формы, хотя она ниже, чем рассеивающая способность щелочных электролитов. Выход по току в солянокислых электролитах такой же, как и в сернокислых. Лучшие результаты получаются при осаждении олова в этих электролитах реверсивным током.

Основной составляющей частью сернокислых электролитов является сернокислое олово. При отсутствии в электролите необходимого количества серной кислоты происходит окисление соли олова с образованием четырехвалентных ионов, что вредно влияет на работу электролита, а также гидролиз сернокислого олова с выпадением олова в осадок. Серную кислоту вводят и для повышения электропроводности электролита. На работу электролита положительно влияет сернокислый натрий, несколько повышающий его электропроводность и снижающий активность ионов олова. Это благоприятно сказывается на структуре осадка.

Кроме сернокислого олова, серной кислоты и сернокислого натрия, в электролит необходимо вводить специальные добавки, без которых невозможно получить качественные осадки олова из-за образования и роста крупных кристаллов, особенно на краях изделия. В качестве добавок широко используют клей с фенолом или крезолом.

Для покрытия изделий оловом в сернокислом электролите применяют плотность тока 1—2 a/дм^2 . Плотность тока можно повысить в несколько раз при механическом перемешивании раствора. Воздушное перемешивание не рекомендуется, так как при этом сернокислое олово разлагается.

Можно рекомендовать следующий состав сернокислого электролита для лужения, г/л:

Олово сернокислое SnSO_4	40—55
Серная кислота H_2SO_4	35—50
Натрий сернокислый $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	30—50
Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ или крезол $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	3—8
Клей столярный	2—3

Температура электролита 18—25° С, катодная плотность тока 1—2 а/дм^2 .

В связи с отсутствием в продаже серноокислого олова его приходится готовить непосредственно в цехе. В этом состоит главная трудность при составлении электролита. Приготовить серноокислое олово можно несколькими способами: электрохимическим растворением с помощью диафрагмы или без нее, химическим способом с применением медного купороса и гранулированного олова и электрохимическим способом с применением медного купороса. Самый простой из них — способ электрохимического растворения олова без диафрагмы. В рабочую ванну заливают на 70—80% рабочего уровня воду и осторожно, при перемешивании, добавляют чистую серную кислоту (из расчета 72 г/л), клей и фенол. На катодные и анодные штанги навешивают оловянные аноды. Отношение анодной поверхности и катодной должно быть 4 : 1, анодная плотность тока 2 а/дм^2 , а катодная 8 а/дм^2 . При указанных плотностях тока анодный выход по току примерно на 40% превышает катодный, таким образом электролит непрерывно пополняется оловом. Для пополнения расходуемых при электролизе фенола и клея рекомендуется каждую смену добавлять в электролит 0,2—0,3 г/л клея и 0,5—0,6 г/л фенола.

Чтобы предупредить сползание осаждаемого осадка олова с катодов в электролит, рекомендуется через несколько часов электролиза менять местами катоды и аноды для обратного растворения ранее осажденного олова. Для растворения нужного количества олова необходимо пропустить через электролит в среднем 50 а-ч тока на каждый литр. В приготовленном электролите аналитически определяют содержание олова и, если концентрация его соответствует рецепту, добавляют 1—2 г/л клея и 3—5 г/л фенола. При этом во всех случаях столлярный клей предварительно выдерживают в холодной воде в течение суток для набухания, после чего воду сливают, а клей растворяют в горячей воде. В раствор клея добавляют фенол и тщательно размешивают. Полученную эмульсию, перемешивая, добавляют в ванну с электролитом; электролит мутнеет, но через некоторое время приобретает свой нормальный желтовато-зеленоватый цвет. После проработки в течение нескольких часов на случайных катодах при напряжении 1—1,5 в, во время которой может выделяться осадок темного цвета, оловянные покрытия делаются светлыми и электролит становится годным для эксплуатации.

Корректировка электролита сводится к добавлению в него серноокислого олова и серной кислоты, согласно данным анализов, проводимых один раз в две недели. Кроме того, при двухсменной работе ванны в электролит один раз в пять дней добавляют 0,5 г/л фенола и 0,3 г/л клея.

Рекомендуется один раз в 4—5 месяцев сливать электролит для удаления накопившегося на дне шлама, выпавшего из раствора.

Ненормальности в работе сернокислых оловянных электролитов. Плотные, но темные осадки олова образуются при одновременном введении в электролит значительного количества добавок. Для устранения потемнения осадков необходимо проработать электролит в течение нескольких часов при пониженном напряжении. Осадки могут получиться темными также и при наличии в электролите меди, которую можно удалить проработкой раствора на железных катодах при напряжении 0,8 в в течение 8—10 час.

Неплотные и крупнозернистые осадки могут образоваться при недостатке в электролите фенола и клея, причем недостаток клея при нормальной плотности тока вызывает образование грубых осадков по всей поверхности изделия, а фенола — преимущественно на краях. Пористые осадки образуются при недостаточной концентрации в электролите олова. Осадок гидроокиси олова выпадает из электролита при недостатке в нем серной кислоты.

Пассивирование анодов связано с наличием в них свинца. Такие аноды необходимо заменить.

Кислые электролиты в процессе работы склонны к расслаиванию, т. е. к повышению концентрации в нижней части ванны и уменьшению в верхней. Поэтому рекомендуется один раз в смену слегка перемешивать электролит, не взмучивая осадок.

Для осаждения олова можно применить борфтористоводородный электролит следующего состава, г/л:

Олово борфтористое $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$	180—200
Борфтористоводородная кислота HBF_4	45—60
Борная кислота H_3BO_3	25—30
Клей столярный	3—5

Температура 25—30° С, плотность тока 4—5 а/дм².

Электролит для осаждения олова составляют так же, как электролиты для меднения и цинкования. После приготовления борфтористоводородной кислоты в ней растворяют расчетное количество свежесожденной гидроокиси олова, а затем вводят остальные компоненты.

Электроосаждение олова реверсивным током ведут в хлористых электролитах, в которых электролиз прямым током дает худшие результаты. Для электроосаждения олова можно рекомендовать электролит такого состава, г/л:

Олово двухлористое $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	40—45
Натрий фтористый NaF	50—55
Соляная кислота HCl (свободная)	2—4
Желатин	1

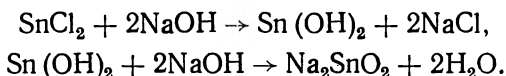
Температура 18—35° С, плотность тока 2—5 а/дм², катодное время $t_k = 8$ сек., $t_a = 1$ сек.

Электролит готовят так. В теплой воде растворяют необходимое количество двуххлористого олова, а в горячей воде — соответствующее количество фтористого натрия. Для ускорения растворения воду подкисляют серной кислотой. Отдельно в теплой воде растворяют желатин. Все приготовленные растворы сливают вместе, фильтруют, затем, заполнив ванну до рабочего объема, устанавливают в электролите необходимую концентрацию соляной кислоты, после чего электролит готов к употреблению.

Щелочные электролиты. Главными компонентами щелочных электролитов являются станнат натрия и свободная щелочь.

Солью олова, из которой готовят станнат натрия, обычно служит хлористое ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и хлорное ($\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) олово. Однако хлорное олово реже бывает в продаже. Поэтому несмотря на то, что при растворении его сразу образуются четырехвалентные ионы олова, чаще приходится пользоваться хлористым оловом.

При использовании хлористого олова образуется станнит натрия Na_2SnO_2 по уравнениям:



При применении четыреххлористого олова образуется станнат натрия по уравнению



Применяется также непосредственное растворение металлического олова в щелочи на аноде. Наличие в электролите станнита, т. е. двухвалентных ионов олова, приводит к образованию темных губчатых осадков. Поэтому электролит после приготовления прорабатывают таким образом, чтобы окислить в нем весь станнит в станнат (Na_2SnO_3) выделяющимся на аноде кислородом.

В электролите должно находиться вполне определенное количество свободной щелочи для нормального растворения анодов и предотвращения выпадения осадка гидроокиси олова. Полезно вводить в электролит уксуснокислый натрий, который является буферным соединением и поддерживает определенную величину рН (щелочность электролита).

Состав щелочного электролита, г/л:

Станнат натрия Na_2SnO_3	80—100
Едкий натр NaOH	10—15
Натрий уксуснокислый $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	15—25
Перекись водорода H_2O_2	1,5—2,5

Температура электролита 65—70°С, катодная плотность тока 1,5—2 а/дм².

Для приготовления электролита в отдельных сосудах в теплой воде растворяют 115 г/л четыреххлористого олова $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 100 г/л едкого натра или 82,2 г/л двуххлористого олова $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 58,44 г/л едкого натра, раствор которого осторожно при перемешивании приливают к раствору солей олова. Сначала выпадает осадок гидрата окиси или закиси олова, он растворяется затем в избытке едкого натра. Образующийся хлористый натрий не оказывает существенного влияния на работу электролита. В приготовленный раствор вводят предварительно растворенный уксуснокислый натрий и перекись водорода.

Если электролит готовят из хлористого олова, его прорабатывают до окисления станнита в станнат. Проработку ведут при анодной плотности тока 4—5 а/дм² и температуре 60—70°С с частичным применением стальных нерастворимых анодов. В процессе проработки оловянные аноды должны окраситься в желтовато-золотистый цвет, свидетельствующий об образовании четырехвалентных ионов олова. В качестве катодов применяют железные листы, поверхность которых в 4—5 раз меньше поверхности анодов. Проработку следует производить в течение одной-двух смен. Для ускорения ее рекомендуется завешивать катоды в диафрагму (пористый глиняный сосуд без глазури), заполненную слабым (3—5%-ным) раствором едкого натра; это предотвращает также расход олова на покрытие случайных катодов. Если после проработки осадки получаются темными и рыхлыми, то ее необходимо продолжить.

При составлении электролита из четыреххлористого олова длительной проработки не требуется. Обычно после одной-двух загрузок, при которых выделяются темные осадки, начинает осаждаться олово нормального белого цвета.

Корректировка щелочных электролитов сводится главным образом к добавлению олова и едкого натра. Ее рекомендуется производить согласно данным анализа и возможно чаще, не реже одного раза в пять дней. Один раз в день необходимо вводить в электролит 2 г/л 10%-ного раствора перекиси водорода H_2O_2 и доливать воду в ванну до рабочего уровня.

Электролиты, содержащие станнат натрия, обладают пониженным выходом по току (около 70%). Повышение применяемой при электролизе плотности тока ограничено в связи с тем, что при увеличении ее сверх некоторого предела происходит резкое падение выхода по току. Повышение концентрации солей олова в электролите и его температуры с целью форсирования процесса затруднено тем, что станнат натрия обладает небольшой растворимостью в щелочах, которая уменьшается еще больше при повышении температуры и концентрации ед-

кого натра. Поэтому для интенсификации процесса осаждения олова из быстродействующих щелочных оловянных электролитов применяют вместо станната натрия станнат калия, имеющий следующие преимущества: более высокую растворимость в щелочи, которая возрастает с повышением температуры и концентрации щелочи, малые потери от шлама при фильтрации (немногим больше 1%, а для электролитов со станнатом натрия 5—7%), более высокую (примерно на 25%) электропроводность.

Состав быстродействующего электролита со станнатом калия следующий, г/л:

Станнат калия K_2SnO_3 (в пересчете на металлическое олово)	75—80
Едкое кали KOH (свободное)	20—25

Температура 90°С, плотность тока 6—10 а/дм², выход по току 82%.

Приготовление электролита начинают с заполнения рабочей ванны 6—7%-ным раствором едкого кали. Раствор нагревают до 70—80°С и завешивают в него оловянные аноды. Стальные или стальные никелированные катоды подвешивают в диафрагмы из неглазированной глины, которые заполняют тем же раствором. Для перехода в раствор четырехвалентных ионов олова электролиз ведут сначала при плотности тока 5—6 а/дм², в результате чего на анодах образуется желтовато-зеленая пленка, свидетельствующая о правильном ходе процесса, а затем при анодной плотности тока 1—2 а/дм².

После растворения нужного количества олова производят химический анализ электролита на содержание станната калия и едкого кали и, если необходимо, проводят корректировку. При соответствии электролита рецептуре в ванну добавляют воду до рабочего уровня, после чего электролит готов к эксплуатации.

В процессе работы соотношение анодной и катодной поверхности должно быть 3:1. Признаком нормальной работы электролита является наличие желто-зеленой пленки на анодах. При образовании пленки бурого цвета аноды пассивируются и их растворение прекращается. Если же пленка на анодах вообще отсутствует, то это значит, что в раствор переходят двухвалентные ионы олова, портящие электролит. Отсутствие пленки объясняется обычно недостаточной анодной плотностью тока.

Электролит нужно не реже одного раза в три дня проверять на содержание едкого кали и станната калия. Корректировка электролита производится в соответствии с результатом анализов.

Ненормальности в работе щелочных электролитов. Темные губчатые осадки образуются при слишком высокой катодной плотности тока и большом содержании щелочи, а также при накоплении двухвалентных ионов олова. Накопление двухвалентных ионов олова связано с ненормальной работой анодов. Для нормальной работы анодов плотность тока должна быть $1,5\text{--}2\text{ а/дм}^2$. Если же аноды приобретают темно-серый цвет, что свидетельствует об образовании двухвалентных ионов, то их следует обработать в течение часа при плотности тока $4\text{--}5\text{ а/дм}^2$, пока они не приобретут желтовато-золотистого цвета, после чего анодную плотность тока необходимо снизить до нормальной.

Образование мути и осадка в электролите свидетельствует о недостатке в нем свободной щелочи. Избыток щелочи вызывает обильное газовыделение и падение выхода по току. При осаждении осадков олова больших толщин рекомендуется периодически извлекать изделия из электролита и крацевать покрытие на мягкой латунной щетке.

В качестве анодов следует применять пластины или бруски из чистого олова марки О1. В анодах недопустима примесь свинца более 0,04%.

§ 24. ОПЛАВЛЕНИЕ ОЛОВЯННЫХ ПОКРЫТИЙ

Оплавлению легче поддаются осадки олова, полученные из щелочных электролитов. Для оплавливания применяется следующая технологическая обработка. Луженые изделия смачивают 5—6%-ным водным раствором флюса (три части хлористого цинка и одна часть хлористого аммония), сушат, а затем помещают на 10—15 сек. в печь, нагретую до $550\text{--}600^\circ\text{C}$. После оплавливания детали тщательно промывают от остатков флюса и сушат горячим воздухом.

Оловянные покрытия можно оплавлять в нагретом глицерине. Глицерин подогревают в ванне, оборудованной вентиляционным устройством, до $250\text{--}270^\circ\text{C}$, предварительно добавив в него 5 г/л хлористого цинка, который растворяется в нем при нагревании и перемешивании. В нагретый раствор на 0,5—2 мин. помещают детали, покрытые оловом с толщиной слоя 3—7 мк. После оплавливания детали промывают в холодной и горячей воде и сушат горячим воздухом. При нагревании глицерина, залитого в ванну, температуру следует повышать постепенно и при перемешивании, так как глицерин может вспениваться при испарении воды и примесей с низкой температурой кипения. При оплавлении более толстых оловянных покрытий легко образуются наплывы олова.

Олово со стальных деталей удаляют электрохимическим путем на аноде в растворе, содержащем 75—80 г/л NaOH.

Анодная плотность тока 3—5 a/dm^2 , температура 70° С, катоды — стальные пластины.

С деталей из меди и медных сплавов олово снимают в растворе:

Соляная кислота HCl (уд. в. 1,17 $г/см^3$), л	1
Оксид сурьмы Sb ₂ O ₃ , г	12—15
Вода, л	1

После удаления олова сурьма контактно вытесняется из раствора и осаждается на деталях. Ее удаляют погружением в 10%-ный раствор горячей щелочи.

ГЛАВА ДЕВЯТАЯ

СЕРЕБРЕНИЕ

Серебро — мягкий и ковкий металл белого цвета, который хорошо полируется и обладает большой отражательной способностью. Серебро отличается самой высокой электропроводностью. Температура плавления серебра 961°C , удельный вес $10,5 \text{ г/см}^3$, атомный вес 107,9, электрохимический эквивалент $4,025 \text{ г/а-ч}$, нормальный электродный потенциал $+0,81 \text{ в}$.

Серебро легко растворяется в азотной кислоте. Разбавленная соляная и серная кислоты на серебро не действуют, но горячая концентрированная серная кислота легко растворяет его. На серебро не действуют едкие щелочи. В чистом воздухе серебро не изменяется, но в атмосфере, содержащей даже незначительные количества сероводорода или другие соединения серы, оно темнеет, покрываясь налетом сернистого серебра.

Серебряные покрытия часто используют в приборостроении, главным образом для повышения электропроводности токонесущих изделий, покрытия внутренней поверхности волноводов, монтажной проволоки и для уменьшения переходного сопротивления в контактах. В отдельных случаях серебрение применяется для изготовления металлических зеркал. Серебрение широко используют в декоративных целях для покрытия изделий домашнего обихода. Слой серебра покрывают химическую посуду и приборы для защиты их от коррозии.

В большинстве случаев серебряные покрытия наносят на изделия из меди и ее сплавов. Стальные изделия перед серебрением обычно покрывают слоем меди. Однако в отдельных случаях стальные и никелированные изделия покрывают серебром непосредственно, применяя для этого электролиты специального состава. На изделия из алюминия и его сплавов серебряные покрытия наносят по специальной технологии, см. § 36. Для предохранения серебряных изделий от действия сернистых соединений их дополнительно покрывают тонким слоем палладия или родия, пленкой гидроокиси бериллия и различными лаками.

Значительный интерес представляет защита от потемнения покрытой серебром поверхности составом, условно названным

КПЦ, который сохраняет электропроводность серебра и не препятствует пайке канифольным флюсом. Пленка КПЦ не стойка к механическим воздействиям. Для предохранения серебра используют также электрохимическое оксидирование, при котором поверхность серебряных покрытий покрывается плотной серовато-синей пленкой.

Изделия, покрытые серебром в декоративных целях, часто подвергают специальной обработке в растворах сернистых соединений, после чего они приобретают вид старого серебра. При покрытии серебром чистота поверхности изделий не изменяется.

§ 25. ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ СЕРЕБРЕНИЯ

Для серебрения используют почти исключительно цианистые электролиты, отличающиеся хорошей рассеивающей способностью и высоким качеством осадков. Из нецианистых электролитов известны и нашли некоторое применение йодистые электролиты, а также электролиты, приготовленные на основе железистосинеродистого или роданистого калия. Однако эти электролиты отличаются меньшей рассеивающей способностью, осадки серебра в них получаются худшего качества, и поэтому в приборостроении они обычно не применяются.

Цианистые электролиты. Основные составные части серебряных цианистых электролитов — комплексная цианистая соль серебра и свободный цианистый калий. Назначением свободного цианида является уменьшение концентрации ионов серебра в электролите, обеспечение нормальной растворимости анодов и повышение электропроводности электролита. Выход по току в электролите для серебрения от избытка свободного цианида не понижается, и поэтому возможна значительная его концентрация. Кроме того, в электролите обычно находятся углекислые соли, которые либо специально вводят в него, либо накапливаются в нем в результате поглощения углекислоты воздуха. Углекислые соли повышают электропроводность электролита и несколько улучшают рассеивающую способность.

Для получения более светлых или полублестящих покрытий в качестве добавок применяют иногда гипосульфит (до 1 г/л) и 25%-ный аммиак (5—10 см³) или обе добавки вместе. Добавление аммиака полезно в случае загрязнения электролита примесями, так как он способствует получению светлых осадков серебра.

При погружении изделий, даже медных, в обычные цианистые электролиты для серебрения происходит контактное осаждение серебра, прочно держащегося на поверхности изделия. Поэтому непосредственное покрытие изделий в обычных электролитах для серебрения невозможно. При покрытии серебром изделий из меди или ее сплавов их подвергают предваритель-

ному амальгамированию в растворах, содержащих ионы ртути.

Если требуется непосредственное покрытие железных или никелевых изделий, применяют осаждение серебра последовательно в двух электролитах. Вначале осаждают тонкий слой серебра в электролите с очень маленькой концентрацией серебра и большой концентрацией цианистого калия, а затем наносят нужный слой серебра в обычном электролите.

Для амальгамирования можно рекомендовать один из следующих растворов, г/л:

1) Ртуть двуххлористая $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7—7,5
Аммоний хлористый NH_4Cl	3—4
2) Ртуть двуххлористая $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5—10
Калий цианистый KCN	30—45

Время обработки в каждом из растворов 0,5—2 сек.

Детали толщиной до 2 мм, подверженные механическим нагрузкам, амальгамировать не следует.

Для них рекомендуется предварительное покрытие в электролите, г/л:

Серебро хлористое AgCl	3—5
Калий цианистый KCN	80—100

Плотность тока 2—4 а/дм², время обработки 0,5—1 мин.

Для предварительного серебрения железных изделий можно использовать следующий электролит, г/л:

Серебро хлористое AgCl	1—1,5
Калий цианистый KCN	90—120

Температура 18—25°С, катодная плотность тока 1,5—2 а/дм², продолжительность обработки 1—2 мин.

При обработке в указанном электролите на железных изделиях осаждается тонкий, прочно держащийся слой серебра, на который затем можно наносить серебро в обычных электролитах.

Необходимо подчеркнуть, что непосредственное серебрение железных деталей следует применять только в специальных случаях. На железные изделия, подлежащие покрытию серебром, обычно наносят достаточно толстый (15—25 мк) слой меди, после чего производят серебрение.

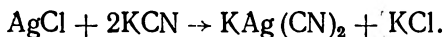
Для серебрения изделий из меди и ее сплавов после амальгамирования рекомендуется электролит следующего состава, г/л:

Серебро хлористое AgCl	27—30
Калий цианистый KCN	48—55

Температура 18—25°С, катодная плотность тока 0,3 а/дм².

Для применения повышенной в 2—3 раза плотности тока пригоден тот же электролит, подогретый до температуры 30—35° С.

Чтобы приготовить электролит для серебрения, необходимое количество азотнокислого серебра (из расчета 34 г/л) растворяют в небольшом количестве воды. Отдельно растворяют хлористый натрий (из расчета 12 г/л). Растворы отстаивают 5—6 час. и декантацией освобождают от нерастворимых примесей. Постепенно при помешивании вливают раствор хлористого натрия в раствор азотнокислого серебра, в результате чего выпадает белый творожистый осадок хлористого серебра, затем раствор пробуют на полноту осаждения серебра, добавляя в него небольшое количество растворенного хлористого натрия. Если белый осадок больше не образуется, то раствор сливают. Если осадок все еще образуется, добавляют в раствор 1—2 г/л хлористого натрия. Полученный осадок хлористого серебра два-три раза промывают водой и переносят в рабочую ванну, в которой до этого было растворено необходимое количество цианистого калия. В ванне образуется комплексная цианистая соль серебра по уравнению



Для образования комплексной соли серебра, согласно указанному уравнению, требуется всего около 24 г/л цианистого калия, а остальные 24 г остаются в растворе в свободном виде.

Хлористое серебро светочувствительно, поэтому получать, а затем промывать его следует в затемненном помещении. При серебрении поверхность серебряных анодов обычно меньше катодной, поэтому количество серебра в электролите уменьшается. Содержание цианидов в электролите уменьшается вследствие их разложения. Таким образом, корректировка электролита заключается в систематическом добавлении солей серебра и цианистого калия. Корректируют электролит по данным анализов, которые нужно производить не реже одного раза в неделю. При приготовлении электролитов для серебрения рекомендуется применять цианистый калий, а не цианистый натрий, так как присутствие солей калия благоприятно влияет на структуру осадка и позволяет несколько повысить плотность тока при нанесении покрытия.

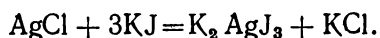
Ненормальности в работе электролитов для серебрения. При недостатке цианидов в электролите аноды покрываются темным налетом окисных соединений серебра, не растворяющихся при перерывах в работе ванны; осадки же получаются темными и пятнистыми. При избытке цианидов аноды во время работы имеют светлый блестящий вид, а осадки получаются матово-белыми с явно выраженной кристаллической структурой.

При нормальной концентрации цианидов в ванне аноды должны быть светло-серого цвета, а во время перерывов в работе должны быстро приобретать белый цвет с наличием блеска.

Шелушение и отслаивание осадка — следствие неудовлетворительного амальгамирования, что выявляется при последующей обработке серебра. Плохое сцепление покрытия получается при некачественной подготовке поверхности изделий перед амальгамированием и чрезмерно длительном пребывании детали в амальгирующем растворе. Рыхлые осадки образуются из-за слишком высокой при данной концентрации серебра в электролите плотности тока. Для устранения этого следует повысить концентрацию серебра и, кроме того, перемешивать и слегка подогревать электролит.

Недостаточная рассеивающая способность электролита объясняется, как правило, высоким содержанием серебра и недостатком цианида, а также отсутствием карбонатов в электролите. Пятна на покрытии появляются часто при недостатке цианидов в ванне, плохой промывке деталей после покрытия или при наличии пор в изделии.

Электролит на основе йодистого калия. Солью, содержащей металл, является комплексная соль K_2AgJ_3 , которая образуется при растворении хлористого серебра в йодистом калии по уравнению



Для устойчивой работы электролита в нем обязательно должен присутствовать свободный йодистый калий.

Состав электролита, г/л:

Серебро азотнокислое $AgNO_3$	25—30
Калий йодистый KJ	600—630
Аммиак NH_4OH (25%-ный раствор)	70—75
Натрий пироглосфорнокислый $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$	45—50

Температура 18—25° С, плотность тока 0,3—0,5 а/дм².

Электролит готовят следующим образом. Готовят хлористое серебро из соответствующего количества азотнокислого серебра (см. приготовление цианистых электролитов для серебрения). Свежеосажденное хлористое серебро после тщательной отмычки растворяется в растворе йодистого калия, куда добавляя раствор пироглосфорнокислого натрия и аммиак. При серебрении в йодистом электролите также необходимо предварительно амальгамировать детали.

Серебрение реверсивным током дает возможность значительно повысить плотность тока при электролизе и благопри-

ятно сказывается на повышении качества серебряных покрытий. Для этой цели можно использовать такой электролит, г/л:

Серебро Ag (в пересчете на металл)	22—25
Калий цианистый KCN (свободный)	25—30
» углекислый K_2CO_3	25—30

Температура 18—25° С, катодная плотность тока 1—1,5 а/дм². Режим периодического изменения тока: $t_k=10$ сек., $t_a=1$ сек.

§ 26. ПОВЫШЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ И ТВЕРДОСТИ СЕРЕБРЯНЫХ ПОКРЫТИЙ

Изделия, покрытые серебром, оксидируют в электролите следующего состава, г/л:

Натрий сернистый $Na_2S \cdot 9H_2O$	25—30
» сернистокислый $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$	15—20
Серная кислота H_2SO_4	3—5
Ацетон CH_3COCH_3	3—5

Температура 18—25° С, анодная плотность тока 0,1—0,5 а/дм², время обработки 3—5 мин.

Для приготовления электролита растворяют в горячей воде сернистый и сернистокислый натрий и затем вводят при непрерывном помешивании серную кислоту и ацетон. Приготовленный электролит декантируют в рабочую ванну, затем добавляя в нее воду до рабочего уровня.

Корректируют электролит по данным анализа один раз в 10 дней.

Процесс оксидирования обычно следует непосредственно после процесса серебрения. Детали, подвергающиеся после серебрения крацеванию и полированию, необходимо соответствующим образом подготовить к оксидированию: промыть бензином и обезжирить венской известью. Процесс оксидирования считается законченным, когда вся поверхность изделия приобретает ровный сероватый или черный цвет.

В связи с плохой работой электролита в глубину при оксидировании глубоко профилированных изделий необходимо применять дополнительные катоды в углубленных местах. Катоды служат пластины из нержавеющей стали.

Осаждение гидроокиси бериллия. Для осаждения гидроокиси бериллия применяют электролит, содержащий 2,2—2,4 г/л сернокислового бериллия; рН электролита 5,6—5,8, температура 18—25° С, плотность тока 0,005—0,01 а/дм², продолжительность обработки 30 мин. Изделия являются катодом, анодами служат пластины из нержавеющей стали. Покрытие имеет радужный

отенок и плохо паяется. Поэтому места пайки перед покрытием изолируют канифольным лаком.

Покрытие КПП. КПП представляет собой сплав мелкораздробленных компонентов. Состав его (в весовых процентах):

Канифоль	25
Полистирол эмульсионный	30
Церезин синтетический	20
Смола ЭД-6	25

Приготавливают КПП следующим образом. В расплавленную канифоль последовательно вводят небольшими порциями при перемешивании церезин и смолу ЭД-6. Полученную массу нагревают до 180°C и при перемешивании вводят в нее полистирол, затем смесь нагревают до 280° и выдерживают при этой температуре 15 мин., периодически перемешивая. Массу КПП запрещается перегревать выше 280° во избежание сублимации полистирола и связанного с этим выделения большого объема самовоспламеняющихся горючих газов. Готовую массу — сплав светло-желтого цвета — заливают в формы. Рабочий (3%-ный) раствор КПП приготавливают, растворяя мелкоизмельченный и просеянный сплав в смеси органических растворителей ацетона, ксилола и толуола (1 1 1). После фильтрации раствор готов к употреблению.

Защитную пленку КПП наносят непосредственно после серебрения, окуная детали в приготовленный раствор. Мелкие детали дважды погружают в раствор КПП в металлической сетке при встряхивании. После нанесения слоя КПП детали сушат 20—30 мин. при температуре окружающего воздуха, а затем 60 мин. при $100\text{--}120^{\circ}\text{C}$.

Существенными недостатками серебряных покрытий, полученных в обычных условиях, являются их значительная мягкость и небольшая износостойчивость. Для повышения твердости и износостойчивости серебряных покрытий в электролит вводят никель или кобальт. Лучшие результаты получаются при добавлении кобальта. Кобальт вводят в электролит в виде комплексной цианистой соли $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$, которую приготавливают из сернокислого или хлористого кобальта.

Для осаждения твердого серебра можно рекомендовать электролит такого состава, г/л:

Серебро Ag (в пересчете на металл)	30—33
Кобальт Со (в пересчете на металл)	1—1,1
Калий цианистый KCN (свободный)	20—22
» углекислый K_2CO_3	30—33

Температура электролита $18\text{--}25^{\circ}\text{C}$, катодная плотность тока $0,8\text{--}1 \text{ а/дм}^2$, анодная плотность тока $0,4\text{--}0,5 \text{ а/дм}^2$.

Твердость серебряных покрытий, полученных в таких условиях, превышает твердость обычных серебряных покрытий

в 1,5 раза, а износоустойчивость в 2,9 раза. Интересно, что в осадке серебра кобальт отсутствует, и его действие в данном случае сводится к влиянию на процесс электрокристаллизации, в результате чего образуются мелкокристаллические осадки. Уменьшение величины зерна в осадках повышенной твердости было подтверждено данными рентгеноструктурного анализа.

В электролитах для серебрения в качестве анодов применяются пластины из чистого серебра марки 999. Общее содержание примесей в анодах не должно превышать 0,19%.

Удаляют серебряные покрытия со стальных изделий анодным растворением в 5%-ном растворе цианистого калия. С меди, латуни и других медных сплавов серебро можно удалять в растворе серной (19 объемных частей) и азотной (1 объемная часть) кислот, причем лучше нагреть этот раствор до 80—85° С.

Необходимо отметить, что все правила о расходе, хранении и учете драгоценных металлов (см. главу 10, § 28) распространяются на серебро.

ГЛАВА ДЕСЯТАЯ

ЗОЛОЧЕНИЕ И ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

Золото — мягкий, ковкий и тягучий металл красивого желтоватого цвета, легко поддающийся полированию. Температура плавления 1063°C , удельный вес $19,3\text{ г/см}^3$, атомный вес 197,3. Электрохимический эквивалент для одновалентных соединений золота 7,35 и для трехвалентных $2,45\text{ г/а-ч}$. Нормальный электродный потенциал $+1,5\text{ в}$ (Au^+). Золото отличается высокой химической стойкостью, не растворяется в кислотах и щелочах, а на воздухе не окисляется и не тускнеет. Сероводород и другие соединения, содержащие серу, на золото не действуют. Золото растворяется в «царской водке» (смесь трех частей соляной и одной части азотной кислот) или в смеси соляной и хромовой кислот.

В силу своего электродного потенциала золото не защищает электрохимически от коррозии железные, медные и серебряные изделия. Для создания механической защиты требуются беспористые осадки золота, которые получают только при осаждении сравнительно толстых слоев металла, что экономически не всегда целесообразно. Поэтому чаще всего наносят тонкие золотые покрытия в декоративных целях.

В приборостроении золочение применяется для покрытия деталей точных приборов, а также некоторых электрических контактных пластин и токоведущих деталей для защиты их от окисления. Толщина покрытия составляет от 5 до 20 мк. Недостатками золотых покрытий, так же как и серебряных, являются их значительная мягкость и небольшая износостойчивость. При добавлении в электролит никеля или кобальта повышается твердость осаждаемых золотых покрытий, причем на твердость гальванических золотых покрытий наибольшее влияние оказывают катодная плотность тока и соотношение между золотом и никелем или кобальтом в электролите.

Золотые покрытия максимальной твердости осаждаются при отношении концентрации золота и никеля в электролите 2:1 и содержании золота 4 г/л. В этих условиях твердость золотых

покрытий увеличивается в 1,65, а износоустойчивость в 1,6 раза. При добавлении в электролит никелевых солей золотой осадок содержит до 0,4% никеля. Повышение твердости в этом случае можно объяснить образованием твердого раствора AuNi .

При добавлении в электролит солей кобальта твердость и износоустойчивость покрытий повышаются соответственно в 1,80 и 2,9 раза, причем анализы показывают, что в выделяющемся золотом осадке кобальт отсутствует. Очевидно, действие его в данном случае аналогично действию в электролитах для серебрения.

В декоративных целях можно получить золотые покрытия с разными оттенками — красноватым и зеленоватым. Красноватый оттенок получается после введения в электролит для золочения 0,1—0,15 г/л меди в виде медноцианистой соли. Для сообщения золотым покрытиям зеленого цвета в электролит вводят соли серебра в количестве 0,05—0,1 г/л.

§ 27. ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ЗОЛОЧЕНИЯ

Для золочения применяются главным образом цианистые электролиты, отличающиеся хорошей рассеивающей способностью и высоким качеством отлагаемых осадков. Кроме цианистых, существуют железистосинеродистые и солянокислые электролиты.

В солянокислых электролитах осаждаются очень грубые осадки, кроме того, в них происходит контактное вытеснение золота и, следовательно, требуется специальное амальгамирование деталей перед золочением. По этим причинам солянокислые электролиты на практике не применяются.

В железистосинеродистых электролитах выделяются качественные осадки золота. В них не происходит контактного вытеснения золота и допустимо применение повышенных плотностей тока. Железистосинеродистые электролиты применяются в промышленности, однако они менее стабильны в работе и отличаются плохой растворимостью анодов.

Цианистые электролиты для золочения. Главным компонентом электролитов для золочения является комплексная цианистая соль золота $\text{KAu}(\text{CN})_2$, образующаяся в результате растворения премучего золота в цианистом калии. Кроме того, электролит должен содержать некоторое количество свободного цианистого калия для предотвращения выпадения цианистого золота, обеспечения должной растворимости анодов и повышения электропроводности. Вследствие незначительной диссоциации комплексного аниона $[\text{Au}(\text{CN})_2^-]$ количество ионов золота в цианистых электролитах настолько ничтожно, что потенциал его становится электроотрицательнее, чем у серебра, и поэтому контактного вытеснения золота серебром и медью в них не про-

исходит. Это делает возможным непосредственное золочение серебряных и медных изделий. Пределы допустимой концентрации золота и цианистого калия в электролите довольно широки. Однако при очень небольших концентрациях золота осадки получаются пористыми и резко уменьшается допустимая катодная плотность тока. Удовлетворительные результаты получаются при содержании золота 4—5 г/л и концентрации цианистого калия 15—20 г/л.

Плотность тока при золочении в цианистых электролитах при обычных температурах не должна превышать 0,1—0,15 а/дм² во избежание образования рыхлых и темных осадков. Поэтому золочение, как правило, ведут при повышенных температурах, когда возможно применение плотности тока 0,3—0,4 а/дм². Добавление в электролит для золочения фосфорнокислого натрия улучшает его электропроводность и повышает допустимый предел катодной плотности тока.

Для золочения можно рекомендовать электролит следующего состава, г/л:

Золото Au (в виде металла)	3—4
Калий цианистый KCN (свободный)	12—15
Натрий фосфорнокислый двухзамещенный Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	5—7

Температура 65—70°С, катодная плотность тока 0,3 а/дм².

Цианистый электролит для золочения готовят анодным растворением металлического золота в цианистом калии. При этом катод из железной пластины помещают в пористую глиняную диафрагму, заполненную раствором едкого натра. Однако чаще золото растворяют в царской водке: нарезают на мелкие кусочки золотую пластинку или фольгу, опускают в фарфоровый сосуд и заливают царской водкой (из расчета 13 г царской водки на 1 г золота). Раствор медленно нагревают на песчаной бане под вытяжкой (температура не выше 100°С) и продолжают подогрев до полного удаления окислов азота в виде бурых паров. Затем снижают температуру до 70—80°С и медленно при непрерывном перемешивании выпаривают кислоту до образования сиропообразной густой темно-желтой массы, которая представляет собой хлорное золото с остатками кислоты.

При непосредственном растворении хлорного золота с остатками кислоты в цианистом калии выделяется синильная кислота. Этот процесс очень опасен и не может быть рекомендован. Поэтому к полученному раствору хлорного золота добавляют на каждый грамм растворенного золота 10 мл 25%-ного раствора аммиака, в результате чего выпадает осадок гремячего золота. Осадку дают отстояться несколько часов, промывают неоднократно теплой водой и отфильтровывают. При фильтрации и промывке необходимо следить за тем, чтобы осадок не

оставался сухим, так как в сухом состоянии гремучее золото может взорваться. Полученный осадок во влажном состоянии помещают в раствор цианистого калия, в котором он растворяется, в результате чего образуется комплексная соль золота и цианистого калия. По растворении гремучего золота в электролит добавляют необходимое количество растворенного фосфорнокислого натрия, наливают воду до рабочего уровня, после чего электролит становится пригодным для эксплуатации.

Корректировка электролита заключается в периодическом добавлении цианистого калия и золота по результатам анализов, которые следует производить не реже одного раза в семь дней.

Добавлять золото в электролит не требуется, если поверхность анодов достаточно велика и не происходит их пассивирования из-за большой анодной плотности тока, а также если не применяется цианистый натрий вместо цианистого калия. В таком случае при корректировке добавляют лишь цианистый калий.

Ненормальности в работе цианистых электролитов для золочения. Темные и рыхлые осадки получаются при слишком высокой плотности тока, малой концентрации золота и низкой температуре электролита. Бледные осадки получаются при снижении концентрации золота и уменьшении температуры электролита. При высокой концентрации золота, повышенной температуре и пониженной плотности тока получаются красноватые осадки. Присутствие незначительных примесей меди также вызывает покраснение катодных осадков. При наличии солей серебра осадки «белеют» и приобретают зеленый оттенок. При цветном золочении медь и серебро специально вводят в электролит.

Железистосинеродистые электролиты. В железистосинеродистых электролитах присутствует в основном трехвалентное золото и лишь частично — одновалентное. Поэтому электрохимический эквивалент их почти в 3 раза меньше, чем цианистых.

В этих электролитах аноды плохо растворяются и, чтобы создать условия для нормального их растворения, приходится поддерживать величину анодной поверхности значительно больше катодной. Оттого, что анодный выход по току меньше катодного, электролит работает менее стабильно и его часто приходится корректировать солями золота. Эти электролиты целесообразно применять при отсутствии цианистых соединений.

Состав железистосинеродистых электролитов для золочения, г/л:

Золото хлорное AuCl_3	50—55
Калий железистосинеродистый $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	200—220
Натрий углекислый Na_2CO_3	50—55

Температура электролита 65—70° С, катодная плотность тока 4—6 а/дм.²

Железистосинеродистый электролит для золочения готовят так: сначала, как и для цианистых электролитов, готовят необходимое количество хлорного золота. Отдельно при температуре кипения растворяют необходимое количество железистосинеродистого калия и в приготовленный раствор вводят при помешивании хлорное золото, а затем добавляют необходимое количество предварительно растворенного углекислого натрия. При этом выпадает осадок гидрата окиси железа, который после отстаивания в теплом месте отфильтровывают. Фильтрат переливают в рабочую ванну, куда добавляют воду до необходимого уровня.

На холоде из электролита выпадают кристаллы, которые вновь растворяются при его нагревании.

В качестве анодов при золочении следует использовать пластинки из чистого золота марки 999 с содержанием примесей не более 0,19%. Применять нерастворимые аноды (стальные, угольные и т. п.) не рекомендуется из-за быстрого обеднения золотом и нарушения состава электролита.

Один из способов удаления золота состоит в следующем. Приготавливают раствор из 1000 мл концентрированной серной кислоты и 250 мл соляной кислоты и нагревают до 60—70° С. В нагретый раствор погружают золоченые изделия и одновременно добавляют понемногу крепкую азотную кислоту. Наличие воды в растворе недопустимо, так как при его разбавлении растворяется металл изделий. Следует помнить о том, что растворенные золотые покрытия необходимо утилизировать.

§ 28. ОСАЖДЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

В последние десятилетия в приборостроении и радиоэлектронике значительно возросло использование платины, палладия и родия. Остальные металлы платиновой группы (осмий, иридий, рутений) практического применения в гальванотехнике пока не нашли.

Платиновые металлы образуют группу довольно редких металлов, по своим свойствам очень похожих друг на друга.

Платина — белый блестящий ковкий металл, плавящийся при 1773,5° С, удельный вес ее 21,45 г/см³, атомный вес 195,23, электрохимический эквивалент 1,821 г/а-ч, нормальный электродный потенциал +1,2 в (Pt²⁺).

На воздухе платина не изменяется при самом сильном нагревании, не реагирует с кислотами и растворяется только в царской водке. Платиной покрывают для предохранения от окисления различные специальные детали приборов. Однако из-за трудности получения беспористых осадков платины пока

невозможно применять платинированные изделия вместо платиновых при соприкосновении с химическими средами.

Палладий — серебристо-белый металл, удельный вес $11,9 \text{ г/см}^3$, атомный вес 106,7, температура плавления 1554°C , электрохимический эквивалент двухвалентного палладия $1,99 \text{ г/а-ч}$, нормальный потенциал $+0,83 \text{ в}$ (Pd^{2+}). Палладий не тускнеет в атмосферных условиях и хорошо сопротивляется коррозии. От других платиновых металлов он отличается большей химической активностью: растворяется в азотной кислоте, горячей концентрированной серной кислоте и в царской водке, а при нагревании докрасна образует окисел PdO . Это наиболее дешевый из металлов платиновой группы. Палладий отличается низким и неизменным переходным сопротивлением и высокой твердостью. Палладиевые покрытия рекомендуется применять для защиты от коррозии и электроэрозии контактов из различных металлов и в некоторых случаях в защитно-декоративных целях, хотя в декоративном отношении палладиевые покрытия уступают платиновым и родиевым. Палладий используют не только для покрытия изделий но и в качестве подслоя для последующего родирования, а также для защиты серебра от потускнения и при изготовлении отражателей с высокой отражательной способностью.

Палладиевые покрытия для декоративных целей имеют толщину $0,1\text{—}0,2 \text{ мк}$, для защиты от коррозии и специальных целей $1\text{—}15 \text{ мк}$. Палладий отличается особой способностью поглощать водород, поэтому в процессе его осаждения могут ухудшаться механические свойства изделий, особенно тонкостенных.

Родий — голубовато-белый металл, обладающий высокими антикоррозионными свойствами и повышенной твердостью. Удельный вес его $12,44 \text{ г/см}^3$, атомный вес 102,91, температура плавления 1966°C , электрохимический эквивалент (Rh^{3+}) — $1,28 \text{ г/а-ч}$. Нормальный электродный потенциал $+0,67 \text{ в}$. В отличие от платины и палладия он не поддается действию царской водки. В концентрированной серной кислоте родий растворяется. Родиевые покрытия отличаются высокими оптическими свойствами: по коэффициенту отражения родий занимает второе место после серебра, но превосходит его благодаря высокой стойкости к действию сернистых соединений. Родий применяется для покрытия электрических контактов высокочастотных установок, к которым предъявляют жесткие требования в отношении стойкости против истирания и коррозии, для защиты серебра от потускнения, для зеркал с высокой отражательной способностью, а также в декоративных целях.

Толщина родиевых покрытий составляет: $4\text{—}5 \text{ мк}$ для деталей, работающих в особо тяжелых условиях; $0,2 \text{ мк}$ для предохранения серебра при эксплуатации серебряных изделий в обычных условиях; $0,4 \text{ мк}$ — минимальный слой родия для покры-

тия по слою серебра и никеля (толщиной 25 мк) деталей, работающих при повышенных температурах и в загрязненной промышленными газами атмосфере.

Необходимо отметить, что слой родия толщиной в 5 мк и выше удается получить с большим трудом. Толстые слои родия начинают отслаиваться из-за образующихся значительных внутренних напряжений.

Электролиты для осаждения платины, палладия и родия. Для осаждения платины применяются главным образом фосфатные электролиты. Платину можно осаждать в таком электролите, г/л:

Платина металлическая (в виде $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	4,5—5
Аммоний фосфорнокислый двухзамещенный (NH_4) ₂ HPO_4	40—45
Натрий фосфорнокислый двухзамещенный $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	220—240

Температура 70—80°С, плотность тока 0,1 а/дм², выход по току 30—50%. Для приготовления электролита платинохлористоводородную кислоту $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяют в воде и к раствору добавляют раствор фосфорнокислого аммония. Полученный осадок хлороплатината аммония (NH_4)₂ PtCl_6 отфильтровывают, добавляют к нему раствор фосфорнокислого натрия и кипятят смесь до исчезновения запаха аммиака. При осаждении применяются платиновые аноды.

Для палладирования применяются аминоклоридные, фосфатные и нитритные электролиты, причем аминоклоридные электролиты имеют ряд преимуществ: осаждение качественных блестящих покрытий в холодных электролитах, высокий выход по току, приближающийся к 100%, удовлетворительная работа без применения анодных диафрагм.

Состав аминоклоридного электролита, г/л:

Палладий металлический (в виде аминоклоридного комплекса) $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	32—35
Хлор общий	35—40
Аммиак свободный NH_4OH	2—5

Температура 18—25°С, плотность тока 1—2 а/дм², рН = 8,5—9,5.

Аминоклоридный электролит для палладирования готовят таким образом. Отвешивают навеску тонко измельченного металлического палладия из расчета 35 г/л. Навеску помещают в стеклянный стакан и добавляют к ней 10—12 мл концентрированной азотной кислоты. Нагревают смесь до кипения на водяной бане. Добавляют 50—60 мл царской водки (1 объемная часть концентрированной HNO_3 и 3 объемные части концентрированной HCl) и продолжают нагревание. Время от времени сосуд следует встряхивать для лучшего взаимодействия кислоты

с палладием. Раствор, насыщенный палладием, сливают в фарфоровую чашку. Эту операцию повторяют несколько раз до полного растворения палладия.

Красно-коричневый раствор палладиевых солей PdCl_2 , PdCl_4 , $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ упаривают при медленном нагревании для удаления HNO_3 и перевода PdCl_4 в PdCl_2 ; упаривание ведут до образования чуть влажного осадка, постепенно добавляют к нему 5—10 мл концентрированной соляной кислоты и вновь упаривают. Добавление соляной кислоты и упаривание повторяют еще дважды. Осадок растворяют в разбавленной (1 : 4) соляной кислоте. Раствор нагревают до 60—90°С, добавляя в него небольшими порциями 10—15 мл аммиака (уд. в. 0,9 г/см³) до растворения выпадающего осадка, состоящего из игольчатых кристаллов красного цвета. В результате растворения осадка и образования тетрааминохлорида палладия раствор приобретает желтовато-зеленый цвет. Затем проводят переосаждение диаминохлорида для освобождения от вредных примесей, для чего добавляют в раствор концентрированную HCl до кислой реакции. Полученный осадок на вакуумфилт্রে отмывают дистиллированной водой от ионов хлора. Так как диаминохлорид палладия частично растворяется в воде, при промывке нужно соблюдать следующие условия:

температура промывной воды не должна превышать +8°С; осадок следует промывать небольшими порциями; время соприкосновения воды с осадком должно быть минимальным.

После промывки осадок диаминохлорида палладия растворяют в 68—70 мл аммиака (уд. в. 0,9 г/см³), добавляют 17,5 г хлористого аммония и доводят объем раствора до 1 л.

После приготовления электролита для уточнения его состава следует произвести соответствующий анализ.

При получении больших количеств электролита целесообразнее сначала по вышеприведенной методике приготовить более концентрированный раствор, содержащий 70—175 г/л палладия, соответственно увеличив расходные коэффициенты. Из этого раствора можно получить электролит нужной концентрации, разбавив его водой после соответствующего анализа его состава.

Корректировка электролита сводится к добавлению в него концентрированного раствора солей палладия (с определенным содержанием палладия), хлористого аммония и аммиака до получения $\text{pH}=8,5\text{—}9,5$.

Для регенерации электролита в него в избытке приливают концентрированную соляную кислоту. Выпадает желтый осадок соли диаминохлорида палладия. Последующие операции производят вышеописанным способом.

В качестве анодов используют пластинки из палладия, соотношение анодной и катодной поверхности должно быть 3 : 1.

Для родирования используют главным образом серноокислые и фосфорноокислые электролиты. Хотя рядом исследователей отмечены преимущества серноокислых электролитов перед фосфорноокислыми, на практике применяются и те и другие.

Состав фосфорноокислого электролита, г/л:

Родий в виде хлорородиата калия K_3RhCl_6	2
Фосфорная кислота H_3PO_4	50

Температура 18—25°С, плотность тока 0,1—0,15 а/дм²
pH=1,1—1,3.

Для приготовления фосфорноокислого электролита следует прежде всего перевести металлический родий в растворимую соль. Для этого существует несколько способов: 1) сплавление родия с тремя частями свинца и тремя частями висмута; 2) сплавление родия с кислым серноокислым кадмием; 3) смешивание родия с хлористым калием и пропускание через эту смесь хлора.

Наиболее легкий из них — хлорирование родия с образованием хлорородиата калия. По этому способу в фарфоровую трубку, вставленную в трубчатую электропечь, помещают фарфоровую лодочку, в которую насыпают смесь металлического порошка родия с пятикратным по весу количеством хлористого калия. После загрузки смеси в трубчатую печь ее нагревают до 700°С, а затем в продолжение 4—5 час. пропускают через нагретую смесь влажный хлор из аппарата Кипа. Полученный хлорородиат калия K_3RhCl_6 красного цвета растворяют в воде (12—13 г хлорородиата на 1 л воды). К нагретому до 30°С раствору по каплям добавляют 30%-ный раствор едкого кали при интенсивном перемешивании. Конец реакции наступает в момент перехода красного цвета раствора в желтый. Избытка щелочи следует избегать, так как гидроокись родия в ней растворяется.

Осадок отсасывают на мелкопористом тигле Гуча № 3. Затем его промывают несколько раз водой до полного исчезновения хлора.

Таким образом осаждается 80—90% родия, содержащегося в растворе в виде гидроокиси; остальной родий находится в фильтрате.

Свежеосажденная гидроокись родия легко растворяется в щелочах и кислотах: серной, соляной, азотной, хлорной, кремнефтористоводородной, борфтористоводородной, щавелевой, фосфорной. Растворы, образующиеся при непосредственном растворении гидроокиси родия в соответствующей кислоте, можно сразу использовать для получения доброкачественных родиевых покрытий.

В настоящее время опубликованы данные о получении родиевых покрытий с низкими внутренними напряжениями, что весьма важно, так как повышенные внутренние напряжения в родиевых осадках являются причиной их растрескивания и отслаивания. Для нанесения таких покрытий можно рекомендовать электролит следующего состава:

Родий металлический Rh, г/л	5
Серная кислота H_2SO_4 (уд. в. 1,84 г/см ³), мл/л	50
Магний серноокислый $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, г/л	50

Температура электролита 20—50° С, плотность тока 0,4—2,0 а/дм².

Для приготовления серноокислого электролита необходимо получить гидроокись родия $\text{Rh}(\text{OH})_3$. Светло-желтый осадок гидроксида родия отфильтровывают, промывают водой и растворяют в серной кислоте, после чего добавляют в него раствор серноокислого магния.

При указанных условиях осаждения получались гладкие светло-серые осадки толщиной до 5—6 мк, хорошо сцепленные с бронзовой пластинкой, на которую производилось осаждение.

Анодами при родировании служат пластинка или лента из металлического родия.

При работе с драгоценными металлами необходимо строго следить за их правильным расходованием, не допуская неоправданных потерь. Первые промывные воды должны быть непроточными, их нужно собирать и использовать (как добавки в ванны).

Производственные подразделения, использующие и утилизирующие драгоценные металлы, обязаны вести учет их расхода и обеспечивать хранение и сдачу отходов в соответствии с действующим законодательством.

ГЛАВА ОДИННАДЦАТАЯ

ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ

В промышленности довольно широко распространено электролитическое осаждение покрытий, состоящих из сплавов двух и более различных металлов.

К таким процессам относится прежде всего латунирование — осаждение сплава меди и цинка, бронзирование — осаждение сплава меди и олова, совместное осаждение олова и свинца, магнитных сплавов и т. д. В одних случаях требуется совместное осаждение значительных количеств металлов, принимающих участие в процессе, а в других — в основном одного металла с очень небольшим количеством другого, как например, при твердом или цветном золочении, когда вместе с золотом осаждаются в очень небольших количествах никель, серебро, медь.

При различных потенциалах выделения из растворов простых солей на катоде осаждается почти исключительно металл, обладающий более электроположительным потенциалом.

Совместное выделение двух и более металлов возможно при значительном сближении их потенциалов выделения, для чего в большинстве случаев применяют специальные электролиты, содержащие комплексные соли.

На совместное выделение нескольких металлов в большой мере влияют состав электролита и режим электролиза: плотность тока, температура и перемешивание электролита.

При повышении плотности тока содержание в сплаве металла с более положительным потенциалом снижается, а с более электроотрицательным повышается и наоборот. При повышении температуры возрастает содержание более электроположительного металла в сплаве. В таком же направлении влияет и перемешивание раствора, благоприятствующее выделению благородных металлов.

Из многочисленных электрохимических способов осаждения покрытий из сплавов металлов наиболее широко применяются в промышленности латунирование, осаждение сплава олово — свинец, а также специальных магнитных сплавов.

§ 29. ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ЛАТУНИРОВАНИЯ

Латунь представляет собой сплав меди и цинка с содержанием 60—80% меди и 40—20% цинка. Температура плавления латуни зависит от содержания в ней меди и цинка. Удельный вес ее приблизительно $8,5 \text{ г/см}^3$, электрохимический эквивалент складывается из электрохимических эквивалентов меди и цинка в соответствии с их количественным содержанием в осадке.

Латунные покрытия хорошо полируются и окрашиваются в различные цвета определенными химическими веществами. Латунь хорошо растворяется в азотной кислоте, сравнительно легко взаимодействует с серной кислотой и слабо — с соляной. В щелочах латунь нестойка. На воздухе латунные осадки темнеют, поэтому латунные покрытия используют в качестве подслоев при нанесении других покрытий или для последующего химического окрашивания изделий. Они отличаются хорошим сцеплением с резиной и широко применяются в приборо- и машиностроении при гуммировании различных изделий для улучшения связи между железом и резиной. Толщина слоя латуни для гуммирования составляет 3—5 мк. Наиболее прочное сцепление между резиной и латунью получается при содержании меди в осадках в пределах 67—73%.

До сих пор для латунирования применялись исключительно цианистые электролиты. В последние годы было разработано латунирование из пирофосфатных электролитов, которые, однако, еще не получили широкого распространения. Для гуммирования применяются только цианистые латунные электролиты.

В цианистых электролитах для латунирования содержатся комплексные цианистые соли цинка и меди, свободный цианид, сульфит и карбонаты. Как известно, нормальный электродный потенциал меди значительно электроположительнее потенциала цинка. Для их сближения необходимо, чтобы концентрация ионов меди в растворе была незначительна по сравнению с концентрацией ионов цинка. Это возможно только в цианистых комплексных соединениях меди и цинка, так как степень диссоциации медного комплекса $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ намного меньше степени диссоциации цинкового комплекса $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, а следовательно, и концентрация ионов меди в электролите намного меньше, чем ионов цинка. Большую роль играет концентрация свободного цианида, которая должна быть вполне определенной. При увеличении концентрации свободного цианида осаждение меди на катоде резко снижается, и выделяющиеся осадки содержат чрезмерное количество цинка. При снижении же содержания свободного цианида осаждается преимущественно медь. Аналогичное действие при латунировании оказывает катодная плотность тока, при увеличении которой осаждается преимущественно цинк, а при уменьшении — медь. Повышение темпера-

туры электролита вызывает осаждение главным образом меди.

Назначение сульфита и карбонатов в электролите то же, что и в медных цианистых электролитах. В качестве специальной добавки чаще всего в электролит вводят аммиак (0,5—1,5 мл/л), придающий осадку большую равномерность и золотистый цвет. В качестве блескодавателя иногда используют гипосульфит (0,5—0,7 г/л) или мышьяковистый ангидрид. Последние две добавки следует применять с большой осторожностью, так как их благоприятное действие сказывается только в определенных концентрациях.

Можно рекомендовать следующий состав электролита для латунирования, в котором осаждаются осадки латуни, хорошо сцепляющиеся с резиной при гуммировании, г/л:

Медь Cu (в пересчете на металл)	12—15
Цинк Zn (в пересчете на металл)	5—6
Натрий цианистый NaCN (свободный)	5—7

Температура 18—25° С, катодная плотность тока 0,2—0,3 а/дм².

Приготавливают латунный электролит так же, как медный и цинковый цианистые электролиты.

Сначала готовят соль Шевреля (см. приготовление медного цианистого электролита). Для получения указанного в рецептуре количества меди при приготовлении соли Шевреля в качестве исходного материала следует брать 60 г сернокислой меди и 115 г сернистоокислого натрия.

Для приготовления гидроокиси цинка необходимо взять 27 г сернокислого цинка и 7,5 г едкого натра и растворить их в отдельных сосудах. Растворам дают отстояться и декантацией освобождают их от нерастворимых примесей, после чего постепенно при помешивании вливают раствор едкого натра в раствор сернокислого цинка. При этом выпадает белый осадок гидрата окиси цинка. После пробы на полноту осаждения с использованием фенолфталеина в качестве индикатора осадку дают отстояться, затем раствор декантируют, а осадок промывают теплой водой несколько раз. При опробовании фенолфталеин должен окрасить раствор в красный цвет, который не должен исчезать. Если красное окрашивание исчезнет, то в раствор следует добавить еще 0,5—1 г/л едкого натра.

Полученные осадки соли меди и гидроокиси цинка вносят при перемешивании в приготовленный заранее раствор цианистого натрия, в который предварительно был добавлен раствор, содержащий необходимое количество углекислого натрия. После добавления воды до необходимого уровня аналитически проверяют концентрацию свободного цианида в электролите и устанавливают ее в соответствии с рецептом.

Свежеприготовленные латунные электролиты для нормальной их работы нужно проработать в течение нескольких дней (иногда пяти-семи). Для сокращения времени проработки в приготовляемый электролит рекомендуется добавлять, если возможно, 10—15% электролита, уже работавшего в течение длительного периода. Добавление аммиака в электролит ускоряет осаждение нормальных покрытий.

Корректировка электролита заключается главным образом в поддержании необходимой концентрации свободного цианида согласно данным анализов, которые необходимо производить два раза в неделю. Корректировка электролита солями меди и цинка производится реже — один раз в семь-десять дней.

В процессе латунирования медь вырабатывается в электролите быстрее, чем цинк.

При латунировании изделий для последующего гуммирования следует вместе с изделиями загружать в ванну пластины из нержавеющей стали, например марки 1X18H9T; после латунирования с этих пластин снимают осадок и анализируют его на содержание меди. Такая система работы обеспечивает нанесение покрытий с необходимым соотношением меди и цинка.

Ненормальности в работе латунных электролитов. Как указывалось, все факторы, способствующие выделению меди (пониженная плотность тока, малое содержание цианида, пониженная концентрация цинка в электролите и т. п.), приводят к осаждению ненормальных по составу осадков красного цвета. То же относится к факторам, способствующим преимущественному осаждению цинка (повышенная плотность тока, большое содержание цианида, малое содержание солей меди и т. д.). Следует помнить, что преимущественное выделение меди или цинка в меньшей степени определяется концентрацией указанных солей в электролите, а в большей — концентрацией свободного цианида и катодной плотностью тока. Наличие отдельных участков с ненормальным цветом осадка свидетельствует о плохом контакте или о взаимном экранировании изделий при неправильном их расположении в электролите и о недостатке свободного цианида. Плохое растворение анодов и их пассивирование объясняются повышенной анодной плотностью тока (свыше $0,5 \text{ а/дм}^2$) и недостатком свободного цианида в ванне. Аноды при нормальной работе должны покрываться незначительным рыхлым налетом, который растворяется в электролите при перерывах в его работе. Если содержание цианида избыточно, то аноды совсем не покрываются налетом и остаются блестящими, а на изделиях наблюдается интенсивное газовыделение. Вздутие и отслаивание латуни происходят при большом избытке цианида, высокой плотности тока или плохой подготовке изделий к покрытию.

Анодами при латунировании являются пластины из латуни с составом, необходимым для осаждения. Перед заведением анодов в электролит их следует предварительно отжечь. После отжига аноды травят в слабом растворе азотной кислоты, промывают и чистят железными щетками.

§ 30. ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВА ОЛОВО — СВИНЕЦ

Осаждение покрытий, состоящих из сплава олово — свинец, довольно широко распространено в промышленности. Покрытия из этих сплавов отличаются хорошими защитными свойствами в морских условиях и легко паяются. Кроме того, в сплаве со свинцом олово не переходит в свою серую модификацию, и эти покрытия не боятся так называемой оловянной чумы, легко образуемой при низких температурах.

В приборостроении и машиностроении сплав олово — свинец осаждают главным образом для облегчения паяния при последующем монтаже. В основном используют сплав типа ПОС40, но можно применять и другие сплавы. Благоприятное влияние на пайку стальных изделий оказывает нанесение медного подслоя толщиной 1—3 мк. Пайка при этом получается особенно чистой.

Для осаждения сплава олово — свинец используют главным образом борфтористоводородные электролиты, а в последние годы начали употреблять фенолсульфоновые и кремнефтористоводородные электролиты.

Борфтористоводородный и кремнефтористоводородный электролиты. Рецепт и режим работы. Главными компонентами борфтористоводородных электролитов являются свинцовая и оловянная соли борфтористоводородной кислоты. Кроме этих солей, электролит содержит некоторое количество свободных борфтористоводородной и борной кислот.

Присутствие свободной борфтористоводородной кислоты обеспечивает нормальное растворение анодов, повышает электропроводность электролита и способствует образованию мелкокристаллических осадков. Назначение борной кислоты — в поддержании необходимой величины pH электролита. Для улучшения структуры осаждаемых покрытий в электролит добавляют также клей.

Для осаждения покрытий из сплава олово — свинец можно рекомендовать электролит такого состава, г/л:

Свинец борфтористый $Pb(BF_4)_2$ (в пересчете на металл)	40—44
Олово борфтористое $Sn(BF_4)_2$ (в пересчете на металл)	36—40
Борфтористоводородная кислота HBF_4 (свободная)	35—40
Борная кислота H_3BO_3 (свободная)	20—25
Клей столярный	1—3

Температура электролита 18—25°С, катодная плотность тока 0,6—1 а/дм².

Для приготовления электролита 312 г/л 40 %-ной плавиковой кислоты заливают в свинцовый или оцинкованный сосуд, куда постепенно при помешивании добавляют кристаллическую борную кислоту (из расчета 99 г/л). После растворения борной кислоты раствору дают отстояться до полного осветления жидкости — борфтористоводородной кислоты. В половину полученной борфтористоводородной кислоты вводят соли свинца, лучше всего свинцового глета (47,5 г/л), предварительно смешанные с водой до сметанообразного состояния.

Для насыщения электролита оловом рекомендуется в отдельном гуммированном сосуде приготовить вспомогательный раствор борфтористой меди. Для этого растворяют 37,5 г углекислой меди в 59,5 г борфтористоводородной кислоты, получая необходимое количество борфтористой меди для приготовления 1 л медного электролита.

В ванну, в которой находится электролит, содержащий борфтористый свинец, на катодную штангу завешивают диафрагму, представляющую собой пористый неглазирванный глиняный сосуд (например, шамотный тигель), заполненный раствором борфтористой меди. Уровень раствора, содержащего медь, должен быть на 10—15 см ниже уровня свинцового электролита. В качестве катодов применяют очищенные медные пластины, завешенные на катодную штангу и погруженные в медный электролит. Анодами служат пластины из чистого олова. Насыщение свинцового электролита оловом производят при плотности тока 0,8—1 а/дм². В процессе электролиза медный электролит периодически анализируют на содержание меди и по мере истощения заменяют новым. Рекомендуется через 1—1,5 суток работы заменять диафрагму во избежание ее разрушения. При достижении концентрации олова в электролите в 40 г/л диафрагму вынимают и вводят в электролит 25 г/л борной кислоты и 1 г/л клея. Затем, тщательно перемешав электролит, анализируют его на содержание олова, свинца, свободной борфтористоводородной кислоты и по данным анализа производят соответствующую корректировку. После этого электролит пригоден для эксплуатации.

При систематической работе ванны электролит анализируют на содержание свинца, олова, борной и борфтористоводородной кислот не реже одного раза в неделю. В соответствии с данными анализа производят корректировку электролита, причем, если необходимо добавить в него олово или свинец, аноды из сплава заменяют соответственно оловянными или свинцовыми.

Ненормальности в работе борфтористоводородного электролита для осаждения сплава олово — свинец. Наросты на краях и остриях изделий образуются при высокой катодной плотности

тока. Крупнокристаллическая структура на поверхности деталей является следствием пониженного содержания в электролите борфтористоводородной кислоты или недостатка клея. Недостаток свободной борфтористоводородной кислоты ухудшает рассеивающую способность электролита. При повышенном, по сравнению с указанным в рецепте, содержании клея образуется шероховатый осадок.

Плохое сцепление осадка с покрываемой поверхностью объясняется обычно некачественной подготовкой изделий к покрытию или насыщением покрываемого металла водородом при травлении или электрохимическом обезжиривании.

Как уже отмечалось в главе 3, борфтористоводородные электролиты отличаются рядом недостатков, которых лишены кремнефтористоводородные электролиты. Последние в настоящее время все более широко применяются в промышленности.

Для осаждения сплава ПОС40 можно использовать электролит такого состава, г/л: ¹

Свинец кремнефтористый $PbSiF_6$	78—82
Олово кремнефтористое $SnSiF_6$	78—82
Кремнефтористоводородная кислота H_2SiF_6 (свободная)	63—67
Клей столярный	1

Температура 18—25° С, катодная плотность тока 3—4 а/дм².

Анодами при осаждении сплава олово — свинец служат отлитые пластины из сплава ПОС40. Рекомендуется наряду с анодами из сплава олово — свинец пользоваться анодами из свинца и олова в зависимости от уменьшения этих составляющих в электролите, что значительно упрощает его корректировку.

Фенолсульфоновый электролит. Для покрытия сплавом олово — свинец можно рекомендовать фенолсульфоновый электролит следующего состава, г/л:

Олово фенолсульфоновое $Sn(C_6H_4SO_3OH)_2$	70—95
Свинец фенолсульфоновый $Pb(C_6H_4SO_3OH)_2$	55—85
Парафенолсульфонозная кислота $C_6H_4SO_3NOH$ (свободная)	0,4—0,5
Желатин (фото)	1,5—2

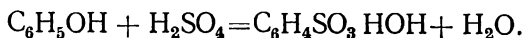
Температура 18—25° С, катодная плотность тока 1 а/дм², анодная плотность тока 0,5 а/дм².

Для приготовления фенолсульфонового электролита необходима парафенолсульфонозная кислота, которую чаще всего специально готовят для этой цели следующим образом. Отвешивают кристаллический фенол из расчета 100 г фенола на 110 г серной кислоты и расплавляют в фарфоровой или эмалированной

¹ Методику приготовления кремнефтористоводородных электролитов см. в главе 3.

посуде (температура плавления фенола 40—43°С). К расплавленному фенолу приливают небольшими порциями при непрерывном перемешивании серную кислоту (уд. в. 1,84 г/см³). Сульфирование фенола сопровождается выделением тепла, однако разогрев продуктов реакции выше 100° не допускается. По окончании приливания серной кислоты сульфирование продолжают при температуре 95—100°С на водяной бане в течение 6 час.

Реакция сульфирования фенола протекает по уравнению



Парафенолсульфоновая кислота при охлаждении застывает в кристаллическую массу от темно-розового до темно-коричневого цвета, расплывающуюся на воздухе и легко растворяющуюся в воде и спиртах. Хранить ее нужно в банках с притертыми пробками. Для предотвращения кристаллизации парафенолсульфоновую кислоту после охлаждения до 97—80°С разбавляют водой до получения раствора с удельным весом 1,20—1,30 г/см³.

Парафенолсульфоновая кислота, полученная вышеописанным способом сульфирования кристаллического фенола, значительно чище, чем выпускаемая МХП по ТУ 231—49.

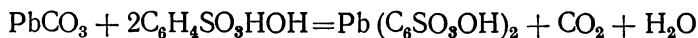
Перед приготовлением свинцового электролита парафенолсульфоновую кислоту нужно освободить от примеси серной кислоты, концентрацию которой определяют аналитически. Свободную серную кислоту удаляют, вводя углекислый кальций или углекислый свинец в виде нерастворимых сульфатов этих металлов. Порошкообразный углекислый кальций добавляют небольшими порциями при тщательном перемешивании, так как реакция сопровождается бурным выделением углекислого газа. На 1 г серной кислоты требуется 1,03 г углекислого кальция. Следует избегать большого избытка углекислого кальция, так как при этом возможно образование кальциевой соли фенолсульфоновой кислоты.

После нескольких часов отстаивания декантацией отделяют раствор парафенолсульфоновой кислоты от осадка, производят повторный анализ его на содержание серной кислоты и, в случае ее обнаружения, повторяют осаждение.

Фенолсульфоновый электролит готовят так. Раствор парафенолсульфоновой кислоты, освобожденный от примеси серной кислоты, разбавляют водой до получения удельного веса 1,1—1,2 г/см³, а затем делят на две половины. В одной части растворяют среднюю или основную соль углекислого свинца, получая фенолсульфоновый свинец, а в другой — гидроокись олова.

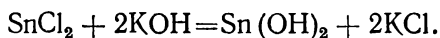
Для приготовления 1 л однонормального раствора фенолсульфонового свинца требуется 133,5 г основного углекислого

свинца. Углекислый свинец растворяют в нагретом до 65—70° С растворе парафенолсульфоновой кислоты небольшими порциями при непрерывном перемешивании, получая при этом фенолсульфоновый свинец по уравнению



(при применении средней соли углекислого свинца).

Фенолсульфоновое олово приготавливают следующим образом. К раствору двухлористого олова приливают 8—10%-ный раствор едкой щелочи до слабощелочной реакции. При этом в осадок выпадает гидроокись олова согласно уравнению



При осаждении гидроокиси олова не следует брать раствор щелочи более высокой концентрации, чем указанная, в противном случае осадок темнеет вследствие образования и выпадения металлического олова. Избыток щелочи также нежелателен из-за перехода гидрата окиси олова в растворимый в щелочах станнит.

Для приготовления 1 л однонормального раствора фенолсульфонового олова требуется 113 г двухлористого олова.

Для перевода такого количества хлористого олова в гидроокись требуется около 60 г едкого кали или около 40,5 г едкого натра. Образовавшийся гидрат окиси олова отмывают от избытка щелочи и во влажном состоянии растворяют небольшими порциями при перемешивании в предварительно подогретом до 65—70° С растворе парафенолсульфоновой кислоты. При этом образуется фенолсульфоновое олово $\text{Sn}(\text{C}_6\text{SO}_3\text{OH})_2$.

Обе части электролитов, насыщенные оловом и свинцом, смешивают в нужных соотношениях и добавляют раствор желатинизатора из расчета 1,5—2 г/л. Предварительно необходимое количество желатинизатора растворяют в теплой воде, приливают несколько капель парафенолсульфоновой кислоты — до кислой реакции по метилроту и выдерживают два часа при температуре 100° С на водяной бане; затем раствор фильтруют через марлю, проложенную в несколько слоев, и добавляют в электролит. Электролит анализируют на содержание в нем олова, свинца, общей и свободной кислоты. Приготовленный электролит прорабатывают в течение 18—24 час. при катодной плотности тока в 1 а/дм² и температуре 18—25° С, после чего он готов к употреблению.

Аноды применяют из сплава свинца с оловом в соотношении 60 : 40.

Ненормальности в работе фенолсульфоновых электролитов. При незначительном (менее 68 г/л) содержании в электролите

фенолсульфоновой кислоты в результате гидролиза происходит частичное выпадение олова в осадок. При содержании в электролите парафенолсульфоновой кислоты более 120 г/л оседают темные шероховатые осадки и возможно образование дендритов. То же самое происходит при недостаточном содержании в растворе солей свинца или олова. Темные шероховатые осадки могут также осаждаться при недостаточном содержании в электролите желатин. При повышенном содержании желатин осаждаются хрупкие осадки сплава.

При повышении плотности тока сверх указанной в рецептуре величины отлагаемые осадки содержат повышенное количество олова и, наоборот, при понижении плотности тока возрастает содержание свинца.

§ 31. ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ МАГНИТНЫХ СПЛАВОВ

В приборостроении широко используются для магнитной записи звуковых сигналов магнитотвердые материалы, осажденные электрохимическим способом. Практическое применение находят главным образом сплавы кобальт — никель, кобальт — никель — фосфор и кобальт — вольфрам, образующие магнитные покрытия с различной величиной коэрцитивной силы и остаточной индукции.

Для получения магнитного покрытия из сплава никель — кобальт с коэрцитивной силой 200—260 э и остаточной индукцией 4000—6000 гс рекомендуется электролит, г/л:

Никель сернокислый $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	130—140
Кобальт » $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	110—120
Борная кислота H_3BO_3	20—30
Калий хлористый KCl	10—15

Температура 50—60° С, плотность тока начальная 4—5 а/дм² (20 сек.), затем 1—2 а/дм², pH=4—5. Аноды применяют из сплава никеля с кобальтом (70% Ni).

Для получения магнитного покрытия с коэрцитивной силой 600—800 э и остаточной индукцией 4000—6000 гс используют электролит следующего состава, г/л:

Никель хлористый $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	120—140
Кобальт » $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	120—140
Аммоний » NH_4Cl	80—100
Гипофосфит натрия $\text{N}_2\text{H}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	8—10

Температура электролита 40—60° С, плотность тока 10—15 а/дм², pH=3—4.

Магнитные покрытия с коэрцитивной силой в 350—450 э и остаточной индукцией 3000—4800 гс можно получить в электролите, г/л:

Кобальт сернокислый $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	240—250
» хлористый $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	18—20
Борная кислота H_3BO_3	25—30
Натрий вольфраматовокислый Na_2WO_4	4—10

Температура 60° С, плотность тока 1 а/дм², рН=3—5.

Толщина магнитных покрытий во всех случаях равна 8—10 мк.

ГЛАВА ДВЕНАДЦАТАЯ

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

Гальванические покрытия на изделиях из алюминия и его сплавов служат самым разнообразным целям. Главными из них являются:

- 1) защита от коррозии (цинкование, кадмирование);
- 2) придание декоративного внешнего вида (никелирование, хромирование, серебрение, золочение);
- 3) обеспечение возможности пайки (покрытие оловом, оловянносвинцовым сплавом, медью, никелем);
- 4) уменьшение переходного сопротивления электроконтактов (моднение, серебрение по меди, родирование по серебру);
- 5) устранение заедания резьб (цинкование);
- 6) повышение твердости и износостойкости (хромирование, никелирование);
- 7) улучшение сцепления с резиной при опрессовке (латунирование);
- 8) придание специальных свойств для использования в электронном оборудовании (серебрение, золочение, родирование);
- 9) осаждение меди, никеля, железа, драгоценных металлов для изготовления точных полых деталей.

Электролитическое покрытие алюминия другими металлами сопряжено с целым рядом серьезных трудностей, вызванных в первую очередь склонностью его к окислению и резко отрицательным электродным потенциалом.

Окисная пленка, очень легко образующаяся на поверхности алюминия, препятствует сцеплению гальванического покрытия с покрываемым металлом. Трудность при удалении окисных пленок с поверхности алюминия заключается в том, что эти пленки чрезвычайно быстро восстанавливаются как на воздухе, так и в водных средах.

Помимо удаления окисной пленки, большие трудности при покрытии алюминия связаны со значением его электродного потенциала ($-1,67$ в). Алюминий, растворяясь во многих электролитах, вытесняет более электроположительные металлы. Кроме

того, приходится преодолевать еще целый ряд затруднений, таких как:

Взаимодействие алюминия с электролитом, происходящее как в кислых, так и в щелочных растворах во время подготовки поверхности и нанесения покрытий.

Наличие в алюминии значительного количества микропор и окклюдированного в нем водорода.

Значительное различие коэффициентов расширения алюминия и его сплавов и большинства осажденных металлов. При больших перепадах температур различное расширение алюминия и металлов покрытия может вызвать нарушение сцепления между поверхностью изделия и покрытия, а также отслаивание и вспучивание последнего.

Незначительная величина перенапряжения водорода на алюминии.

Ускорение растворения алюминия в зависимости от наличия примесей, что особенно ощутимо в кислых растворах.

Перечисленные факторы часто приводят к осаждению покрытий, плохо сцепленных с поверхностью алюминия, а также к появлению пузырей и вздутий в покрытии в результате скопления газообразного водорода, образующегося и скапливающегося в процессе осаждения металла и взаимодействия алюминия с электролитом.

§ 32. ПОДГОТОВКА К НАНЕСЕНИЮ ПОКРЫТИЙ

Подготовка алюминия и его сплавов к нанесению покрытий бывает обычная и специальная.

Обычная подготовка состоит в очистке поверхности изделий от различных загрязнений, продуктов коррозии и т. п. Эти вопросы освещены в главе 1.

Назначением специальной подготовки алюминия к покрытию является устранение или уменьшение отмеченных ранее затруднений, встречающихся при электроосаждении металлов на алюминий и его сплавы. Необходимо помнить, что качество покрытий зависит прежде всего от правильного выбора и тщательного проведения операций специальной подготовки.

В настоящее время известно много разных способов специальной подготовки как химических, так и электрохимических. К их числу относятся различные виды химического и электрохимического травления в растворах кислот и щелочей, обработка в растворах, содержащих соли тяжелых металлов, химическое и электрохимическое оксидирование. При этом в ряде рецептов рекомендуется осаждать покрытие непосредственно на полученную окисную пленку (как, например, при оксидировании в фосфорной кислоте), в других случаях перед нанесением покрытий окисную пленку подвергают специальной обра-

ботке — так называемой модификации. Такая обработка применяется обычно после оксидирования в щавелевой, серной и других кислотах.

По некоторым рецептам после осаждения гальванических покрытий изделия подвергают кратковременной термической обработке для улучшения сцепления покрытия с поверхностью изделий. В отдельных случаях рекомендуется пескоструйная обработка поверхности алюминия.

Рассматривая вышеперечисленные способы нанесения гальванических покрытий на алюминий и его сплавы, предлагаемые различными авторами, необходимо отметить, что большинство из них пригодно только для одного вполне конкретного случая нанесения определенного покрытия на алюминий или какой-либо из его сплавов. Некоторые рецепты при проверке показали отрицательные результаты, в других не раскрывается полностью технология нанесения. По этим причинам многие из рекомендуемых методов не находят сколько-нибудь широкого применения в промышленности. Из обширной рецептуры можно выделить три метода специальной подготовки алюминия и его сплавов к нанесению гальванических покрытий, которые заслуживают более подробного рассмотрения.

1. Контактное осаждение цинка для последующего нанесения гальванических покрытий. Этот метод из-за своей простоты, дешевизны и универсальности является наиболее распространенным, и большинство покрытий, осаждаемых на алюминий и его сплавы, наносят на подслои из контактно выделенного цинка. Контактное осаждение может происходить в кислых или щелочных растворах, однако на практике применяются в основном щелочные растворы.

При контактном осаждении цинка большую роль играют состав и температура раствора и состояние поверхности алюминия. Эти факторы сказываются прежде всего на значении потенциала покрываемого металла в растворе для контактного осаждения, а также на значении перенапряжения водорода, которое зависит от природы металла и состояния его поверхности. Потенциал металла в растворе и значение перенапряжения водорода определяют, при прочих равных условиях, скорость осаждения, толщину и другие свойства контактных осадков.

При электроосаждении металлов на слой контактно осажденного цинка наиболее прочное сцепление получается при нанесении более тонких плотных и сплошных цинковых осадков.

Снижение концентрации раствора приводит обычно к образованию более толстых и менее плотных осадков.

На толщину осаждаемого в цинкатном растворе цинка сильно влияет концентрация едкого натра. Чем выше концентрация щелочи, тем тоньше осадки контактно выделившегося цинка.

В разбавленных и концентрированных цинкатных растворах осаждаются различные по структуре и толщине осадки цинка. В разбавленных растворах осаждаются преимущественно крупнокристаллические, толстые осадки. Осадки цинка, полученные в концентрированных растворах, обладают мелкозернистой структурой, более тонки, плотны и компактны и лучше сцеплены с поверхностью алюминия.

Хорошие покрытия получаются при осаждении в цинкатных растворах, содержащих, г/л:

Окись цинка ZnO	90—100
Едкий натр NaOH	450—500

Температура раствора и продолжительность обработки являются существенными факторами, определяющими качество осадков цинка. Оптимальная температура раствора 18—25°С, при ней рабочий интервал контактного цинкования лежит в пределах 15—60 сек. При значительном повышении температуры скорость осаждения цинка возрастает в 2—4 раза и значительно усиливается растворяющее действие раствора, что может отрицательно сказаться на качестве осадка и на его сцеплении с поверхностью алюминия. При температуре ниже 18° для получения хорошего сцепления требуется более длительная обработка.

Обработку в цинкатном растворе рекомендуется производить дважды, сняв первый слой в растворе азотной кислоты (1:1).

В настоящее время применяются так называемые модифицированные растворы для контактного цинкования, содержащие, кроме цинката натрия и едкой щелочи, хлорное железо (1—2 г/л) и сегнетову соль (10—20 г/л). В этих растворах образуются более тонкие однородные мелкокристаллические покрытия, чем в обычных цинкатных растворах.

В модифицированных растворах железо находится в виде комплексного иона и частично осаждается совместно с цинком, улучшая структуру осадка. Рост пленки в этих растворах продолжается первые 15 сек., поэтому продолжительность обработки при осаждении в них не имеет большого значения, в то время как в обычных цинкатных растворах продолжительность обработки играет существенную роль.

По данным ряда исследователей, коррозионная стойкость покрытий большинства сплавов алюминия (кроме дюралюминия и сплавов, содержащих цинк и медь), осажденных на слой цинка, полученный из модифицированных растворов, выше, чем осажденных на цинк, полученный в обычных растворах. В модифицированных растворах образуются хорошие покрытия для сплавов, содержащих значительное количество магния, а также труднопокрываемых литейных сплавов. При этом, как было

сказано выше, лучшие результаты получаются при двукратной обработке.

Для практического использования можно рекомендовать модифицированный раствор следующего состава, г/л:

Оксид цинка ZnO	90—100
Едкий натр $NaOH$	450—500
Хлорное железо $FeCl_3 \cdot 6H_2O$	1—2
Сегнетова соль $KNaC_4H_4O_6$	10—20

Для различных алюминиевых сплавов разработаны различные схемы предварительной подготовки (табл. 8).

Таблица 8

**Схемы подготовки поверхности алюминиевых сплавов
к контактному осаждению цинка из цинкатных растворов
после обезжиривания и промывки**

Схемы			
А	Б	В	Г
Освещение в 50%-ной азот- ной кислоте	Обработка в 15%-ном рас- творе серной кислоты	Контактное цин- кование	Обработка в сме- си азотной и пла- виковой кислот
Промывка	Промывка	Промывка	Промывка
Контактное цинкование	Освещение в 50%-ной азот- ной кислоте	Освещение в 50%-ной азот- ной кислоте	Контактное цинкование
Двукратная промывка	Промывка	Промывка	Двукратная промывка
—	Контактное цинкование	Контактное цинкование	—
—	Двукратная промывка	Двукратная промывка	—

Схема А рекомендуется для изделий из чистого алюминия и его сплавов с марганцем (1,25%).

По схемам Б и В можно обрабатывать все обычные сплавы за исключением высококремнистых.

Сплавы, содержащие заметное количество магния, можно обрабатывать по схеме В с применением нагретого раствора серной кислоты.

Высококремнистые сплавы обрабатывают по схеме Г. При травлении в смеси азотной и плавиковой кислот берут 3 части HNO_3 и 1 часть HF ; продолжительность обработки 3—5 сек.

2. Оксидирование в фосфорной кислоте. Характерной особенностью этого процесса является возможность непосредственного нанесения гальванических покрытий на оксидированную поверхность, без проведения какой-либо последующей обработки.

Окисные пленки, полученные при оксидировании в фосфорной кислоте, тонки и отличаются весьма равномерной пористостью с определенными размерами пор. Размеры пор и пористость таких пленок значительно выше, чем пленок, полученных в других кислотах. Этим и объясняется возможность непосредственного нанесения гальванических покрытий на алюминий после анодирования его в таком электролите.

Пленки, полученные при оксидировании в фосфорной кислоте, не только тонкие и пористые, они также очень прочно сцеплены с поверхностью алюминия. При нанесении гальванических покрытий металл осаждается внутри пор пленки, поэтому электроосажденный слой отличается хорошим сцеплением с покрываемой поверхностью.

Окисные пленки предохраняют алюминий от коррозии в электролите в процессе покрытия, а также значительно сдвигают в положительную сторону его потенциал, предотвращая возможность контактного вытеснения. Так, потенциал алюминия марки АД в никелевом электролите обычного состава равен — 0,87 в, а после анодирования в фосфорной кислоте — 0,4 в.

Концентрация фосфорной кислоты не оказывает значительного влияния на размеры пор, хотя, благодаря растворяющему воздействию кислоты, у поверхности пор, граничащих с электролитом, всегда имеются расширения в форме воронок. Поэтому оксидирование в фосфорной кислоте дает положительные результаты в весьма широком диапазоне концентраций, хотя для отдельных алюминиевых сплавов имеются оптимальные концентрации фосфорной кислоты.

Известное влияние на пористость окисного слоя оказывает формирующее напряжение. С повышением напряжения размеры пор в окисных ячейках увеличиваются. Для получения окисных пленок, служащих подслоем под гальванические покрытия, во многих случаях достаточным является формирующее напряжение в 12—18 в.

Температура электролита тоже влияет на пористость окисных пленок. С повышением температуры пористость обычно увеличивается за счет усиления химического растворения пленки.

Алюминий чаще всего оксидируют в 55%-ном растворе H_3PO_4 , а его сплавы — в 10—25%-ных растворах. Температуру электролита обычно поддерживают в интервале 18—35° С, напряжение составляет от 12 до 40 в, плотность тока 1,2—3 а/дм², продолжительность обработки от 1 до 15 мин.

Сплавы алюминия с медью и кремнием оксидируют в 10—15%-ных растворах H_3PO_4 при температуре 30—35° С, напряжении 12—18 в, плотности тока 2 а/дм² и продолжительности обработки 1—2 мин.

Стойкость пленки, полученной при оксидировании, в концентрированных щелочных и цианистых электролитах низка,

в связи с чем наносить на нее гальванические покрытия в этих электролитах не рекомендуется.

Гальванические покрытия следует наносить на оксидированную в фосфорной кислоте поверхность при повышенной начальной плотности тока. В процессе электроосаждения металла на поверхности вначале появляется металлическое покрытие темного цвета, которое в дальнейшем приобретает вид обычного металла.

На оксидированной поверхности алюминия лучше всего осаждаются никель из обычных электролитов. Поэтому изделия из алюминия вначале рекомендуется подвергать никелированию на толщину 2—3 мк, после чего на слой никеля осаждают другие металлы. На окисную пленку можно также осаждать медь из пирофосфатных электролитов.

3. Нанесение гальванических покрытий с последующей термообработкой. В Англии широко применяется технологический процесс никелирования, включающий в себя последующую кратковременную термообработку. При проверке он показал вполне удовлетворительные результаты.

По этому методу на изделия из алюминия и его сплавов осаждают очень тонкий слой цинка из цианистых электролитов специального состава,¹ а затем наносят на них тонкий слой латуни и никелируют. Покрытые никелем изделия подвергают кратковременной термической обработке при температуре 220° С.

В настоящее время за рубежом применяются и другие способы гальванического покрытия алюминия, включающие в себя термообработку. Все эти способы представляют собой несколько видоизмененный технологический процесс, описанный ранее. В СССР разработана технология непосредственного нанесения никеля на контактно осажженный слой цинка с последующей термообработкой. Для никелирования в этом случае применяются специальные электролиты, содержащие лимоннокислый натрий. В них образуются сплошные равномерные покрытия по всей поверхности.

Все вышеназванные способы имеют недостатки. К недостаткам относятся: известная сложность процесса, обилие технологических операций, обязательное применение цианистых электролитов (для зарубежной практики) и специальных никелевых электролитов, содержащих дорогие и дефицитные соли лимонной кислоты, при непосредственном никелировании по цинку.

В настоящее время разработан простой способ никелирования с последующей термообработкой, обеспечивающей сцепление покрытия с поверхностью алюминиевых сплавов марки

¹ 0,5 г/л $ZnCl_2$; 0,5 г/л $NaCN$; 10,5 г/л $NaOH$; D_K — 4,5 а/дм²; продолжительность осаждения 20 сек.

Д-16 и др. Этот способ заключается в кратковременной обработке изделий в растворе, содержащем соляную кислоту, сернистый марганец или хлористый никель, с последующим никелированием в обычных электролитах. Никелированные изделия также подвергают кратковременной термообработке при несколько более высокой температуре. Однако при никелировании таким способом ухудшается полировка поверхности.

Термообработка для всех способов состоит в нагреве изделий в обычной печи, в вакууме или в погружении их в горячее машинное масло с высокой температурой вспышки. Лучше всего термообработку производить в вакууме, так как при этом поверхность практически не окисляется. При проведении термообработки не в вакууме происходит известное окисление поверхности никеля. Образовавшиеся тонкие окисные пленки необходимо удалять перед последующим нанесением других покрытий.

Удалять окисные пленки можно различными способами: полировкой, декапированием в различных кислотах и т. п. Лучшим способом для удаления окисных пленок и активации поверхности никеля перед нанесением других гальванических покрытий и особенно хрома является декапирование в соляной кислоте и непродолжительная (2—5 сек.) анодная обработка в 20—25%-ном растворе серной кислоты при анодной плотности тока 7—15 а/дм^2 .

Сцепление при термообработке улучшается в результате диффузии никелевого покрытия в алюминий. Металлы, осажденные на слой никеля, отличаются очень хорошим сцеплением.

Термообработка является также весьма строгой контрольной операцией по определению качества сцепления. На хорошо сцепленных осадках в процессе нагрева не происходит пузырения и вспучивания.

Вышеописанными способами можно наносить гальванические покрытия на все сплавы алюминия за исключением сплавов, содержащих более 3% магния, на которых очень трудно получить качественные осадки.

§ 33. ЦИНКОВАНИЕ И КАДМИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

Алюминий и его сплавы можно цинковать как в цианистых, так и в кислых электролитах.

Вполне удовлетворительные результаты получаются при осаждении цинка из обычных цианистых электролитов для блестящего цинкования.

Весьма важную роль играет режим цинкования и, особенно, катодная плотность тока, которая не должна превышать 0,8 а/дм^2 . Только в конце электролиза плотность тока можно увеличить на очень непродолжительное время для получения блестящего покрытия. При повышении начальной плотности тока

сверх $0,8 \text{ а/дм}^2$ на поверхности изделий очень быстро появляются вздутия и пузыри.

После обезжиривания и тщательной промывки перед цинкованием в цианистых электролитах детали обрабатывают в растворе:

Концентрированная соляная кислота HCl , мл	20—25
» фтористоводородная кислота	
HF , мл	10—15
Вода, л	1

Продолжительность обработки изделий из алюминия 20—30 сек., из дюралюминия и силумина 30—60 сек. После обработки изделия следует тщательно промыть.

Недостатком покрытий, получаемых из цианистых электролитов, является то, что они неустойчивы: при $225\text{—}250^\circ\text{C}$ начинается отслаивание покрытия от основного металла (появляются вздутия и пузырьки).

В цианистых электролитах трудно осаждать цинковые покрытия толщиной 20—30 мк из-за образования вздутий и пузырей в осадке, поэтому, если нужно получить более толстые покрытия, цинкование следует вести в сернокислых электролитах. Для цинкования алюминия и его сплавов пригодны обычные сернокислые цинковые электролиты. Плотность тока в них должна быть $1\text{—}1,5 \text{ а/дм}^2$, $\text{pH}=4,2$. При цинковании в кислых электролитах применяется предварительная обработка в цинкатном растворе в течение 15—45 сек.

Алюминий можно цинковать также в борфтористоводородных электролитах по следующей технологической схеме:

- 1) травление в течение 15—30 сек. в 10%-ном растворе NaOH при $60\text{—}80^\circ\text{C}$;
- 2) осветление в течение 5—7 сек. в растворе: 240 мл/л H_2SO_4 (уд. в. $1,84 \text{ г/см}^3$) и 240 мл/л HNO_3 (уд. в. $1,4 \text{ г/см}^3$);
- 3) выдержка без тока в борфтористоводородном электролите в течение 1 мин.;
- 4) анодная обработка в том же электролите в течение 8—10 сек. при анодной плотности тока $1\text{—}1,5 \text{ а/дм}^2$;
- 5) цинкование в борфтористоводородном электролите состава, г/л:

Борфтористый цинк $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$	150—180
» аммоний NH_4BF_4	25—30
Солодковый корень	0,5—1

Температура электролита $18\text{—}25^\circ\text{C}$, катодная плотность тока $1,0\text{—}1,5 \text{ а/дм}^2$, $\text{pH}=2,6\text{—}3,0$.

В зависимости от назначения цинкового покрытия его толщина может составлять от 5 до 20 мк.

Цинковые покрытия хорошо осаждаются на изделия из алюминия и его сплавов после предварительной пескоструйной об-

работки. При пескоструйной обработке чистота поверхности значительно ухудшается, поэтому такую обработку можно применять только для литья из алюминиевых сплавов. Необходимо отметить, что изделия, подвергнутые пескоструйной обработке и покрытые цинком, корродируют быстрее, чем изделия, оцинкованные без пескоструйной обработки.

Для кадмирования применяются как цианистые, так и кислые электролиты.

Слой кадмия можно наносить электролитическим путем после предварительного осаждения кадмия на алюминий и его сплавы контактным путем. Для этого можно использовать раствор следующего состава:

Кадмий сернокислый $\text{CdSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, г/л	3,3—3,6
Плавиковая кислота HF , мл/л	100—105
Клей гидролизированный, г/л	1,8—2

Температура раствора 18—25° С, продолжительность обработки от 5 до 60 сек. Качество покрытий улучшается при слабом перемешивании раствора.

При кадмировании можно применить и предварительную обработку в цинкатных растворах.

При кадмировании в цианистых электролитах после контактного осаждения цинка или кадмия начальная плотность тока (в течение первых 5—10 мин. электролиза) не должна превышать 1—1,2 а/дм². Содержание едкой щелочи в цианистых электролитах должно быть минимальным, так как повышение концентрации щелочи в электролите препятствует получению качественных, хорошо сцепленных с основой и не имеющих вздутий покрытий.

Для улучшения качества покрытий некоторые авторы рекомендуют производить кадмирование в двух электролитах: разбавленном (предварительное кадмирование) и основном, в котором осаждается слой кадмия необходимой толщины.

Состав электролита для предварительного кадмирования, г/л:

Оксид кадмия CdO . . .	6,5—7,5
Натрий цианистый NaCN	55—60

Температура электролита 18—25° С, плотность тока 2,5 а/дм², продолжительность осаждения 1 мин.

Состав электролита для осаждения слоя кадмия нужной толщины, г/л:

Оксид кадмия CdO . . .	23—26
Натрий цианистый NaCN	90—100

Температура 18—25° С, плотность тока 1,5—4,5 а/дм².

При кадмировании по указанному технологическому процессу можно наносить покрытия непосредственно на алюминий без проведения специальной предварительной обработки после обезжиривания и декапирования.

§ 34. МЕДНЕНИЕ, НИКЕЛИРОВАНИЕ И ХРОМИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

Меднение

Медь чаще всего наносят непосредственно на цинковый под-
слой, осажденный контактным путем.

При контактном цинковании рекомендуется применять так называемые модифицированные растворы, улучшающие сцепление покрытия с поверхностью покрываемых изделий.

Для меднения можно использовать и обычные цианистые медные электролиты, в которых необходимо поддерживать концентрацию свободного цианида в определенных пределах (6—8 г/л). Однако лучшие покрытия получаются при применении электролитов, содержащих сегнетову соль.

В обычных цианистых электролитах меднение идет при плотности тока 0,2—0,3 а/дм² в течение 25—40 мин.

Если необходимо нанести более толстые слои меди, электроосаждение производят после предварительного меднения в цианистых, обычных сернокислых или пирофосфатных электролитах.

После оксидирования алюминия и его сплавов в растворах фосфорной кислоты меднение можно вести в пирофосфатном электролите такого состава, г/л:

Медь Cu (в пересчете на металл)	28—30
Натрий пирофосфорнокислый $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (в пересчете на P_2O_7)	200—210
Аммоний сернокислый $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	3—6

Температура электролита 45—60°С, плотность тока 2—4 а/дм², рН=7,8—8,5. Процесс идет при непрерывном перемешивании сжатым воздухом.

Для осаждения меди при комнатной температуре рекомендуется следующий электролит, г/л:

Медь сернокислая $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	30—35
Натрий пирофосфорнокислый $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	130—140
» фосфорнокислый $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	85—95

Температура 18—40°С, катодная плотность тока 0,3—0,75 а/дм².

Меднение алюминия можно также производить в обычных

серноокислых электролитах. Для этого на алюминий после оксидирования наносят слой никеля толщиной в 1—3 мк. Проведенные нами работы показали, что во многих случаях сцепление медного слоя с покрываемой поверхностью при осаждении его на подслой никеля прочнее, чем сцепление медных покрытий, осажденных в пирофосфатных электролитах.

Подробные данные об осаждении никеля на оксидированный в фосфорной кислоте алюминий приведены ниже.

Никелирование

Для никелирования алюминия и его сплавов можно рекомендовать несколько схем технологических процессов. Одним из них является осаждение никеля на алюминиевую поверхность, оксидированную в растворах фосфорной кислоты. Для оксидирования применяется фосфорная кислота различных концентраций в зависимости от состава покрываемого сплава (см. выше).

Перед никелированием оксидированной поверхности, так же как и перед меднением, необходимо проведение предварительной подготовки.

Осаждать никелевое покрытие на алюминий и его сплавы рекомендуется при повышенной начальной плотности тока, снижая ее через 5—6 мин. электролиза до нормальной величины. Величину pH электролита нужно поддерживать в пределах 5,6—5,8.

Хорошие покрытия получаются при нанесении слоя никеля на предварительно электрополированную или обработанную в растворах для химического полирования поверхность. После проведения этих операций изделия промывают и подвергают анодному оксидированию, производя в дальнейшем процесс по ранее указанной схеме.

Для нанесения никеля на медный подслой, осажденный на пленку контактно выделенного цинка, пригодны те же технологические схемы, которые разработаны для меднения. После осаждения на алюминиевые изделия слоя меди нужной толщины производят все необходимые подготовительные операции, а затем никелируют их таким же образом, как и изделия из обычных медных сплавов. Никелирование можно вести в электролитах для осаждения как матовых, так и блестящих осадков никеля. Обычно предпочтение отдается матовому никелированию, так как блестящие никелевые осадки более хрупки и имеют тенденцию к растрескиванию, что для изделий из алюминия представляет большую опасность.

Никелирование непосредственно по цинковому подслою возможно только в электролитах, содержащих лимонную кислоту

или лимоннокислый натрий, например в электролите следующего состава, г/л:

Никель серноокислый $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	100—110
Натрий » $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	15—18
Кислота борная H_3BO_3	10—12
Натрий лимоннокислый $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	15—18

Температура 40—45° С, плотность тока 1,5—2,0 а/дм², рН=5,5—5,6.

После никелирования изделия подвергают термообработке в течение 30 мин. при температуре 220° С, в результате чего улучшается сцепление осадков никеля с покрываемой поверхностью.

Новый способ никелирования алюминия и его сплавов с последующей термообработкой заключается в кратковременном травлении алюминия и его сплавов в растворах, содержащих соляную кислоту с добавками серноокислого марганца.

Технологический процесс никелирования с применением обработки в указанных растворах включает в себя следующие специальные технологические операции, проводимые после обезжиривания обычным способом:

- 1) травление в течение 15—30 сек. в 10%-ном растворе фтористоводородной кислоты;
- 2) промывка в воде;
- 3) обработка в растворе:

Соляная кислота HCl (уд. в. 1,19 г/см ³), л	0,5
Марганец серноокислый MnSO_4 , г	10
Вода, л	0,5

- 4) никелирование в обычных электролитах;

- 5) термообработка в течение 3—5 мин. при температуре 490° С.

При нанесении различных гальванических покрытий на слой никеля, прошедшего термообработку, с поверхности изделий необходимо удалять окисную пленку.

Известны как химические, так и электрохимические способы удаления окисной пленки. По одному из таких способов изделия погружают в раствор (в объемных частях):

Серная кислота H_2SO_4 (уд. в. 1,84 г/см ³)	150
Азотная » HNO_3 (уд. в. 1,4 г/см ³)	225
Вода	100

Продолжительность обработки колеблется от 3 сек. до 3 мин. Изделия рекомендуется погружать в раствор в нагретом состоянии.

При проведении термообработки в масле жировую пленку удаляют промывкой в органических растворителях и обработкой в щелочах с последующим декапированием в серной кислоте.

Лучшим, по нашему мнению, является ранее описанный способ удаления окисной пленки анодным травлением.

Хромирование

При хромировании на никелевый подслои наносят обычным путем слой хрома толщиной 0,5—0,7 мк.

Перед осаждением хрома никелированные детали, прошедшие термообработку, рекомендуется активировать анодной обработкой в 20%-ном растворе серной кислоты в течение 5—8 сек. при плотности тока 5 а/дм² после предварительной обработки в растворе HCl. Для получения износостойчивых слоев хрома его можно наносить непосредственно на слой контактноосажденного цинка. Лучшие результаты получаются при двукратном контактном цинковании. Для хромирования можно использовать обычные хромовые электролиты, содержащие 250 г/л хромового ангидрида и 2,5 г/л серной кислоты.

Хорошие покрытия получают при хромировании по следующей технологической схеме:

1) хромирование в обычном хромовом электролите; температура электролита 15—25°С, плотность тока 7—10 а/дм², продолжительность процесса 1—2 мин.;

2) хромирование в электролите того же состава при температуре 40—43°С; плотность тока в этом электролите рекомендуется постепенно увеличивать с 15 до 30 а/дм².

При осаждении износостойких хромовых покрытий на медесодержащие и другие сплавы (Д16Т, ВД-17, АК-2, В-25) рекомендуется обработка в растворе следующего состава, г/л:

Никель хлористый NiCl ₂ · 6H ₂ O	410—430
Борная кислота H ₃ BO ₃	30—35
Плавиновая кислота HF	20—24

Температура раствора 18—25°С, продолжительность обработки 1 мин.

Контактно выделившийся никель перед хромированием удаляют в растворе азотной кислоты (уд. в. 1,3 г/см³).

Хорошие износостойкие хромовые покрытия на некоторых алюминиевых сплавах, например на сплаве АК-4, получают при хромировании по технологической схеме, аналогичной схеме для цинкования алюминия в борфтористоводородных электролитах. Толщина слоя цинка составляет 7—10 мк.

После осаждения слоя цинка производят следующие операции:
 меднение в цианистом электролите на толщину слоя 5—7 мк;
 осаждение толстого слоя меди в сернокислом электролите,
 полировку на войлочных кругах с пастой ГОИ;
 промывку в растворителе;
 хромирование в обычном хромовом электролите при плотности тока 45—50 а/дм^2 и температуре 55—57° С.

Загрузка деталей в ванну производится под током.

При хромировании алюминия для удаления окисной пленки непосредственно в электролите можно использовать ультразвуковые колебания.

§ 35. ЛУЖЕНИЕ, СВИНЦЕВАНИЕ И ПОКРЫТИЕ СПЛАВОМ ОЛОВО — СВИНЕЦ

Слой олова и сплава олово—свинец наносят главным образом для получения поверхности, легко поддающейся пайке. Чаще всего олово или его сплав со свинцом наносят на подслои меди. Осаждение меди можно производить по одной из разработанных для этой цели схем, приведенных в главе 5. В отдельных случаях рекомендуется перед лужением наносить на медь очень тонкий слой никеля для предотвращения быстрой диффузии олова в медь, происходящей при нагреве паяемой поверхности. Для лужения по слою меди можно использовать сернокислые или борфтористоводородные электролиты, а для нанесения сплава олово — свинец — борфтористоводородные или фенолсульфоновые электролиты.

Для свинцевания алюминия и его сплавов целесообразно применять фенолсульфоновый электролит следующего состава, г/л:

Свинец фенолсульфоновый $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{OH})_2$	170—180
Парафенолсульфоновая кислота $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{HOH}$	
(свободная)	20—25
Клей столярный	0,4—0,5

Температура 18—25° С, плотность тока 0,8—1 а/дм^2 , отношение анодной плотности тока к катодной от 0,8 : 1 до 1 : 1. Катодный выход по току при свинцевании в этом электролите приближается к 100%. Электролиз начинают при пониженной плотности тока (0,5 а/дм^2) и доводят ее до указанной выше величины, после того как поверхность алюминия полностью покроеется свинцом.

При осаждении в этом электролите получается равномерное плотное свинцовое покрытие с мелкозернистой структурой. Свинцовое покрытие толщиной 40—50 мк, осажденное непосредственно на алюминий, практически не имеет пор.

В фенолсульфоновых электролитах не происходит контактного вытеснения свинца алюминием.

Специальная предварительная подготовка перед нанесением свинца в фенолсульфоновых электролитах производится в растворе следующего состава, г/л:

Железо хлорное FeCl_3	20—22
Соляная кислота HCl	18—25

Температура раствора 95—98°С, продолжительность обработки 1—2 мин.

Детали перед специальной подготовкой следует обработать в 10%-ном растворе едкого натра с последующей промывкой и погружением в концентрированную азотную кислоту для обезжиривания и очистки поверхности.

Для улучшения сцепления свинца с покрываемой поверхностью освинцованные изделия рекомендуется подвергать термической обработке при 150°С в течение 1—2 час.

§ 36. СЕРЕБРЕНИЕ АЛЮМИНИЯ

Серебро можно осаждать непосредственно на алюминий, а также на предварительно нанесенный слой меди или никеля.

При непосредственном нанесении серебра на алюминий сначала проводят предварительное серебрение последовательно в двух электролитах с большой концентрацией цианистого калия и незначительным содержанием серебра. Предварительное серебрение лучше проводить после цинкатной обработки.

Первая ванна для предварительного серебрения, г/л:

Серебро цианистое AgCN	1—1,2
Натрий цианистый NaCN	90—95

Вторая ванна для предварительного серебрения, г/л:

Серебро цианистое AgCN	5,3—5,5
Натрий цианистый NaCN	67,5—70

Температура обоих электролитов 18—25°С, плотность тока 1,5—2,5 а/дм², продолжительность серебрения 10 сек.

После предварительного покрытия на изделия наносят слой серебра нужной толщины в обычных электролитах для серебрения.

В вышеприведенных двух растворах можно покрывать также изделия из алюминия после анодирования в фосфорной кислоте. Однако непосредственное осаждение серебра на алюминий применяется очень редко, так как практика показывает, что качество таких покрытий со временем ухудшается: уменьшается прочность сцепления покрытий с основным металлом (алюминием) и возможно отслаивание покрытия.

Обычно серебряное покрытие осаждают на медный подслоя, предварительно нанесенный на изделия из алюминия. При этом можно пользоваться тремя схемами технологического процесса.

Схема А

1. Контактное цинкование.
2. Осветление в азотной кислоте.
3. Контактное цинкование.
4. Меднение в цианистом электролите.
5. Меднение в кислом электролите.
6. Серебрение.

Схема Б

1. Оксидирование в фосфорной кислоте.
2. Меднение в пиррофосфатном электролите или никелирование в обычном электролите с последующим меднением в серно-кислом электролите.
3. Серебрение в обычных электролитах.

Схема В

1. Обработка в растворе для контактного цинкования или в растворе, содержащем серноокислый марганец.
2. Никелирование.
3. Термическая обработка.
4. Активация поверхности.
5. Меднение в серноокислом электролите.
6. Серебрение в обычных электролитах.

Перед проведением технологических операций по указанным схемам изделия из алюминия и его сплавов должны пройти соответствующую предварительную подготовку. Если необходимо, осаждение серебра можно производить по схеме Б после нанесения слоя никеля на анодированную в фосфорной кислоте алюминиевую поверхность, и по схеме В—после термообработки и активирования слоя никеля.

При нанесении серебра на слой никеля необходимо, как обычно, вести серебрение в двух растворах, при этом первый из них должен иметь небольшую концентрацию серебра и большую концентрацию цианида.

При выборе той или иной технологической схемы нанесения гальванических покрытий на алюминий и его сплавы следует исходить из таких факторов, как назначение изделий и условия их эксплуатации, и принимать решение после проведения соответствующих испытаний.

ГЛАВА ТРИНАДЦАТАЯ

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ МАГНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

Магний и его сплавы, отличающиеся малым удельным весом и значительной механической прочностью, обладают низкой коррозионной стойкостью. Поэтому защита изделий из магниевых сплавов имеет большое значение. Для защиты магниевых сплавов от коррозии широко применяется оксидирование.

Гальванические покрытия на магний и его сплавы наносят не только для защиты от коррозии, но и для повышения износостойкости, облегчения пайки изделий из магния и его сплавов, уменьшения переходных сопротивлений, в декоративных целях и т. п. При нанесении гальванических покрытий на магний и его сплавы приходится преодолевать значительные затруднения, во многом сходные с затруднениями, встречающимися при покрытии алюминия. Они связаны прежде всего с наличием на поверхности магния легко образующейся окисной пленки и с резко отрицательным потенциалом магния.

Большинство исследователей в настоящее время считает, что лучшие результаты при осаждении металлов на изделия из магния и его сплавов получаются при предварительном осаждении на их поверхность слоя цинка контактным способом. Другие способы на практике не применяются.

Химические свойства магния отличны от свойств алюминия, и поэтому для контактного осаждения цинка на его поверхность обычные цинкатные растворы или растворы, содержащие фтористый цинк, непригодны.

Своеобразие специальной подготовки магния и его сплавов к нанесению гальванических покрытий состоит в необходимости более тщательного удаления окисной пленки.

Специальная подготовка включает в себя операции травления, активирования (декапирования) и контактного осаждения цинка. Перед проведением специальной подготовки изделия из магния обезжиривают обычными способами. Можно применять для обезжиривания изделий после механической обработки промывку в органических растворителях с последующим

электрохимическим обезжириванием на катоде в электролите состава, г/л:

Едкий натр NaOH	16—18
Натрий двууглекислый NaHCO_3	25—28

Температура 18—25° С, плотность тока 2—4 а/дм², продолжительность обработки 5—10 мин.

Травление магния и его сплавов производят с целью удаления окисной пленки, покрывающей его поверхность.

Для литейных и деформируемых сплавов используют различные по составу травильные растворы.

Для литейных сплавов рекомендуем один из следующих растворов:

1) Хромовый ангидрид CrO_3 , г/л	275—285
Азотная кислота HNO_3 (уд. в. 1,4 г/см ³), мл/л	20—30
Фтористоводородная кислота HF (уд. в. 1,5 г/см ³), мл/л	8—10
2) 85%-ная неразбавленная фосфорная кислота H_3PO_4	

Травление в этих растворах идет при температуре 18—25° С, продолжительность травления от 15 сек. до 3 мин.

Для деформируемых магниевых сплавов рекомендуем раствор, г/л:

Хромовый ангидрид CrO_3	175—185
Натрий азотнокислый NaNO_3	28—32
Фторид кальция CaF_2	23—27

Температура 18—25° С, продолжительность травления 30 сек.—2 мин.

Для травления точных изделий можно использовать раствор, содержащий 180 г/л хромового ангидрида. Продолжительность травления при обычной температуре от 2 до 10 мин.

Травлением магния и его сплавов удаляют окисную пленку, однако в процессе обработки и промывки на поверхности вновь образуются тончайшие пленки окисного происхождения, которые необходимо перед покрытием снимать в специальных растворах для декапирования. Рекомендуем один из таких растворов:

85%-ная ортофосфорная кислота H_3PO_4 , мл/л	240—260
Фториды калия KF или аммония NH_4F , г/л	90—110

Температура 18—25° С; продолжительность обработки 2 мин.

Этот раствор следует готовить из кристаллической фосфорной кислоты и периодически его фильтровать.

Гальванические покрытия, нанесенные на недостаточно активированную поверхность, отличаются плохим сцеплением, по-

этому необходимо строго выдерживать установленное время обработки в растворе для декапирования.

Контактное осаждение цинка на магний и его сплавы производят в растворах, содержащих пирофосфат цинка.

Оптимальный состав раствора для контактного цинкования, г/л:

Цинк сернокислый $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	40—50
Пирофосфат натрия $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	200—220
Натрий углекислый Na_2CO_3	4—6
Калий фтористый KF	6—8

Раствор готовят таким образом. Растворяют в воде при комнатной температуре сернокислый цинк и к этому раствору добавляют раствор пирофосфата натрия. Вначале выпа-

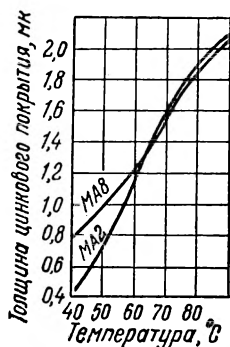


Рис. 14. Зависимость толщины контактно-осажденного на магниевых сплавах слоя цинка от температуры раствора (продолжительность обработки 7 мин.).

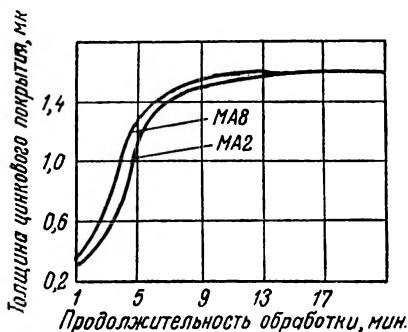


Рис. 15. Зависимость толщины контактноосажденного на магниевых сплавах цинкового покрытия от продолжительности обработки (температура 70°C).

дает пирофосфат цинка в виде белых хлопьев, затем хлопья растворяются при дальнейшем прибавлении раствора пирофосфата. Тогда в горячей воде растворяют фториды и вливают в раствор. Значение рН рабочего раствора 10,2—10,4. В таких растворах на магнии осаждаются более толстые осадки цинка, чем на алюминии в цинкатных растворах.

Толщина осаждаемого слоя цинка зависит от температуры раствора, продолжительности обработки, состава сплава и состояния поверхности изделий. Температура может колебаться от 40 до 90°C. Скорость осаждения в зависимости от температуры показана на рис. 14 [46]. Оптимальная температура

раствора 70° С. Зависимость толщины слоя цинка от продолжительности обработки показана на рис. 15.

Из приведенных данных очевидно, что продолжительность обработки для магниевых сплавов не должна превышать 5—7 мин., так как с увеличением времени обработки толщина цинкового слоя практически не возрастает. Продолжительность обработки для нелегированного магния составляет 3—5 мин.

После контактного осаждения цинка на магний и его сплавы на его поверхность можно осаждать медь из цианистых электролитов. Лучшие покрытия получаются в электролитах, содержащих сегнетову соль. Можно рекомендовать электролит следующего состава, г/л:

Медь цианистая CuCN	40—42
Натрий цианистый NaCN (общий)	50—52
» углекислый Na_2CO_3	29—31
Сегнетова соль $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	44—46
Едкий натр NaOH	7—8
Натрий цианистый NaCN (свободный)	5—6

Температура 65—70° С, плотность тока в первые 30—60 сек. 3,5—4 a/dm^2 , затем она снижается до 1—2 a/dm^2 .

В цианистом электролите следует осаждать слой меди толщиной до 5—6 $\mu\text{к}$, после чего можно продолжать осаждение меди до нужной толщины в кислых электролитах.

На слой меди можно осаждать другие металлы в обычных электролитах.

Необходимо подчеркнуть, что промышленный опыт нанесения тяжелых металлов на магний и его сплавы незначителен. Поэтому при выборе той или иной технологической схемы отделки магниевых сплавов следует проверить, отвечает ли покрытое изделие предъявляемым к нему эксплуатационным требованиям.

ГЛАВА ЧЕТЫРНАДЦАТАЯ

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ

Титан и его сплавы отличаются высокой прочностью, малым удельным весом и высокой коррозионной стойкостью.

К отрицательным свойствам титана относятся высокий коэффициент трения, низкая тепло- и электропроводность, плохая паяемость, сильное взаимодействие при высокой температуре с кислородом, азотом, углеродом, галоидами и серой.

Эти недостатки можно в значительной степени устранить при нанесении на титан гальванических покрытий.

Хромирование титана и его сплавов может повысить его износо- и термостойкость. Для увеличения электропроводности и обеспечения возможности пайки целесообразно осаждать на титан серебро, медь, никель, олово и некоторые другие металлы и сплавы.

Электроосаждение металлов на титан сопряжено с большими трудностями, так как его поверхность покрыта трудноудаляемой окисной пленкой, которая чрезвычайно легко восстанавливается на воздухе и в различных растворах.

В процессе электролитического осаждения металлов в титан легко диффундирует водород. Скапливаясь на границе титан — покрытие, он может вызвать отслаивание последнего. Продиффундировавший в титан водород может также значительно ухудшить механические свойства титана и его сплавов.

Из-за указанных затруднений, значительно более сложных, чем при покрытии алюминия, а также в связи с тем, что титан как конструкционный материал стал применяться сравнительно недавно, до настоящего времени отсутствует широко проверенная промышленная технология для нанесения гальванических покрытий на этот металл.

В последнее время проводятся большие исследования в этой области, и опубликован ряд сообщений и патентных данных.

Из многочисленных предлагаемых рецептов и методов осаждения гальванических покрытий на титан и его сплавы можно выделить два положительно зарекомендовавших себя вида

обработки: травление в растворах кислот и обработка в специальных растворах, содержащих фтористый цинк, плавиковую кислоту и этиленгликоль.

Для травления применяют растворы серной и соляной кислот или их смеси. Лучшие результаты получаются при травлении в концентрированной соляной кислоте (уд. в. 1,19 г/см³).

Травление титана в соляной кислоте при комнатной температуре обеспечивает наиболее прочное сцепление покрытия

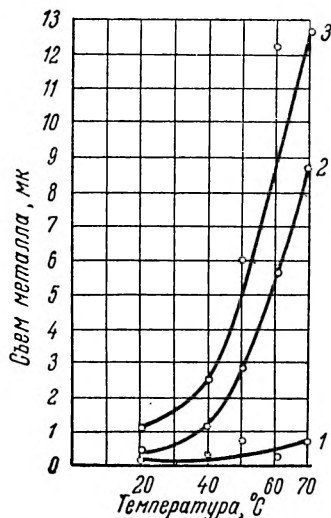


Рис. 16. Зависимость съема металла при травлении титана VT-5 от температуры и концентрации серной кислоты (продолжительность травления 40 мин.).

1 — 40% (объемных); 2 — 60% (объемных); 3 — 80% (объемных).

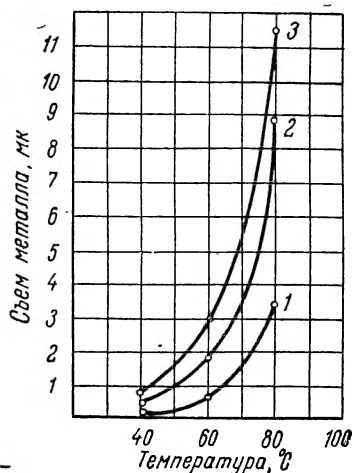


Рис. 17. Зависимость съема металла при травлении титана VT-5 от температуры и концентрации соляной кислоты (продолжительность травления 10 мин.).

1 — 25% (объемных); 2 — 50% (объемных); 3 — 75% (объемных).

с основным металлом (титаном), если продолжительность обработки составляет от 5 до 8 час. и более. В концентрированной соляной кислоте, нагретой до 50°С, достаточна обработка в течение одного часа.

При травлении в соляной кислоте происходит растворение титана и изменяется внешний вид его поверхности. На растворение титана значительное влияние оказывает температура кислоты.

Скорость растворения титана в HCl и H₂SO₄ при различных температурах показана на рис. 16 и 17 [3]. Через некоторое

время после начала травления скорость растворения титана снижается, что объясняется образованием на его поверхности защитной пленки серого цвета, состоящей из гидрида титана. На эту пленку можно наносить другие металлы. Лучшие результаты получаются при осаждении на образовавшуюся при травлении пленку из гидрида титана хромовых покрытий.

Хромирование ведут в обычных электролитах при температуре 50—65° С и плотности тока в 50—60 а/дм^2 . В начале процесса в течение 2—3 мин. осаждение идет при 80—90 а/дм^2 . Проведение термообработки после хромирования улучшает сцепление покрытия с титаном.

На осажденный слой хрома можно наносить другие металлы — никель, медь, серебро по специальной технологической схеме, подробно описанной в главе 15.

Обработку в растворах, содержащих фтористый цинк, кислоту и этиленгликоль, можно вести по двум принципиально различным технологическим схемам.

При обработке по одной из схем на поверхности титана получается пленка черного цвета, состоящая, как показывают данные анализов, в основном из гидридов титана. Она может служить подслоем для осаждения других металлов. При обработке по другой схеме на поверхности титана происходит контактное осаждение тонкой пленки цинка, на которую затем наносят соответствующие гальванические покрытия.

Для получения на поверхности титана гидридного слоя обработку производят в растворе, г/л :

Цинк фтористый $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	95—105
Фтористоводородная кислота HF	190—210
Этиленгликоль $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	780—820

Температура 15—27° С, продолжительность обработки 1—3 мин.

На полученную пленку хорошо осаждается медь из обычных цианистых электролитов.

При контактном осаждении цинка применяется раствор:

Цинк хлористый ZnCl_2 , г	44—47
40%-ная фтористоводородная кислота HF , мл	32—35
Этиленгликоль $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, мл	295—305
Вода, мл	44—47
Кислотность	6,2 точки

Температура 18—25° С, продолжительность обработки до полного покрытия поверхности титана пленкой цинка 70—90 сек.

В приведенных растворах определение рН потенциометрически с помощью стеклянного электрода затруднено из-за разъедающего действия фтористоводородной кислоты на стеклянную часть электрода. Поэтому определение кислотности

раствора производилось объемным титрованием его децинормальным раствором щелочи в присутствии метилоранжа. Количество децинормального раствора щелочи в миллилитрах, израсходованное на титрование 0,5 мл раствора, выражает кислотность в точках.

Перед обработкой в вышеприведенных растворах изделия из титана подвергают обычному обезжириванию и травлению в течение 3—5 мин. при температуре 10—25° С в растворе, содержащем 200 мл/л азотной кислоты (уд. в. 1,44 г/см³) и 10—30 мл/л фтористоводородной кислоты (уд. в. 1,13 г/см³).

Контактное осаждение цинка возможно как на травленую, так и на предварительно анодированную в растворе серной кислоты поверхность титана.

Анодирование производят в течение 30 мин. в 20%-ном растворе серной кислоты при напряжении 18 в и температуре 18—20° С. Изделия из титана после анодирования промывают, сушат и сухими загружают в раствор для контактного цинкования.

Контактное цинкование в приведенном выше растворе дает лучшие результаты при предварительном оксидировании поверхности титана.

Покрытие полированных поверхностей титана связано с дополнительными трудностями. Лучшие результаты получаются при обработке полированных поверхностей титана (ВТ-1Д, ВТ-5Д) по следующей технологической схеме:

1. Обезжиривание венской известью.
2. Травление в растворе, г/л:

Азотная кислота HNO_3 (уд. в. 1,4 г/см ³)	8—10
Соляная » HCl (уд. в. 1,19 г/см ³)	180—200

Температура 18—25° С, продолжительность обработки 40—60 сек.

3. Обработка в растворе, г/л:

Цинк Zn (металлический)	95—105
40%-ная фтористоводородная кислота HF	190—210
Этиленгликоль $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	800—900

Продолжительность обработки 2 мин., рН = 1,2—1,5.

4. Никелирование в электролитах для блестящего никелирования обычного состава; плотность тока: начальная (в течение 2—3 мин.) 1,5—2 а/дм², затем 0,5—1 а/дм² до толщины 10—12 мк.

5. Термообработка при температуре 250—300° С в течение 40—50 мин.

6. Механическая полировка,

Если необходимо, на поверхность никеля после термообработки или полировки, а также предварительного активирования можно наносить другие металлы.

Медные покрытия можно наносить на слой цинка, осажденный контактным методом на поверхность титана (BT-1, OT-4) в растворе, содержащем хлористый цинк.

Меднение производится в обычных цианистых электролитах. Концентрация свободного цианида должна быть 7—8 г/л, катодная плотность тока 0,3 а/дм². При меднении в цианистых электролитах хорошим сцеплением с покрываемой поверхностью отличаются только осадки меди толщиной до 2 мк, в более толстых слоях сцепление с покрываемой поверхностью ухудшается (отслаивание медного слоя наступает при изгибании образцов до их излома).

Для получения более толстых качественных слоев меди меднение необходимо вести в цианистом, а затем в серноокислом электролите обычного состава.

Качество осадков улучшается при добавлении в серноокислый электролит 8—10 г/л этилового спирта. Медные осадки толщиной 8 мк, хорошо сцепленные с покрываемой поверхностью, получаются при осаждении слоя меди толщиной 1 мк в цианистом электролите с дальнейшим осаждением в кислом электролите. При толщине медного слоя 10, 15 и 20 мк отслаивание наступает соответственно при 20; 8 и 3 изгибах.

Последующая термообработка в течение 30 мин. при температуре 200—300°С заметно улучшает сцепление. После термообработки хорошее сцепление имеют медные покрытия толщиной до 12 мк; у образцов с толщиной слоя 15 и 20 мк отслаивание происходит соответственно при 16 и 10 изгибах.

При осаждении меди реверсивным током ($t_k = 10$ сек., $t_a = 1$ сек., отношение $\frac{t_k}{t_a} = 10$, плотность тока 3 а/дм²) хорошее сцепление с титаном имели медные покрытия несколько большей толщины, чем покрытия, полученные в обычных условиях.

Осаждение меди на титан можно производить по слою предварительно осажденного никеля, как уже было описано ранее, а также по слою хрома, непосредственно осажденному на титан после травления в соляной кислоте. Подробно этот процесс описан в главе 15.

Серебрение титана можно производить по предварительно осажденному слою меди в соответствии с приведенными технологическими схемами.

При осаждении серебра на медный подслой, нанесенный на пленку контактно осажденного цинка, меднение рекомендуется производить в двух электролитах: в цианистом до толщины 1 мк и в кислом — до 3 мк. Серебряное покрытие толщиной

11 мк, нанесенное на такой подслои, отличается хорошим сцеплением. При толщине слоя в 15 мк отслаивание наступает при перегибах до излома образца. Термообработка продолжительностью 30 мин. при 200—300°С улучшает сцепление.

Пайка поверхности титана возможна после предварительного серебрения или меднения. Однако лучшие условия для пайки создает меднение титана.

Качественная пайка титановых изделий получается при толщине медных покрытий 10—12 мк; усилие отрыва паяных проводников от медной поверхности составляет 6 кг/мм², а от се-

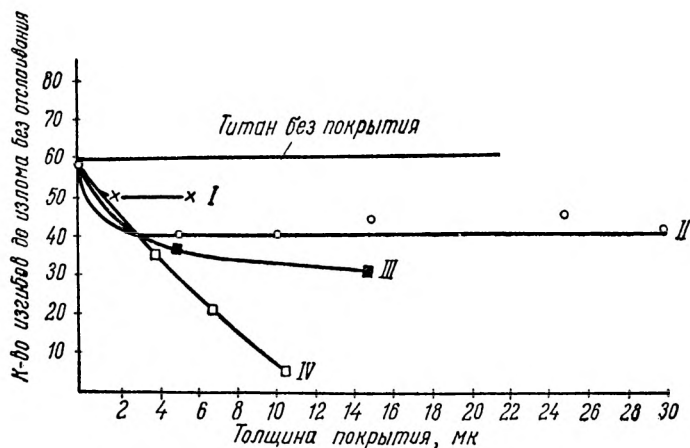


Рис. 18. Зависимость механических свойств титана от толщины слоя нанесенного гальванического покрытия.

I — медного; II — хромового; III — цинкового; IV — серебряного.

ребряной 1,5 кг/мм² (цифры относятся к пайке припоем ПОС40).

Ранее описывалось износостойкое хромирование титана и его сплавов после травления в концентрированной соляной кислоте.

Хромовые покрытия можно также наносить в электролитах обычного состава непосредственно на слой контактно осажденного на титан цинка. Однако при осаждении хрома по обычному режиму покрытие отличается плохим сцеплением. Хром следует осаждать по схеме:

1. Хромирование в электролите, г/л:

Хромовый ангидрид CrO_3
Серная кислота H_2SO_4

230—250
2,3—2,5

Температура 18—20°С, плотность тока 10 а/дм², продолжительность хромирования 1—2 мин.

2. Хромирование в том же электролите при температуре 50—55°С и плотности тока 30—55 a/dm^2 .

При нанесении гальванических покрытий на титан и его сплавы его механические свойства в большей или меньшей степени ухудшаются, в частности увеличивается хрупкость в результате диффузии водорода в металл во время подготовительных операций и в процессе электроосаждения.

На рис. 18 показана зависимость механических свойств титана от толщины слоя различных металлических покрытий. На графике для каждого из покрытий указана максимальная толщина, при которой получается хорошее сцепление.

При меднении и хромировании механические свойства титана ухудшаются только в начале электролиза, во время осаждения первых нескольких микрон покрытия, и остаются неизменными при дальнейшем росте слоя. При цинковании и особенно при серебрении хрупкость титана резко увеличивается с увеличением толщины осаждаемого покрытия. Минимальное ухудшение механических свойств титана происходит при меднении и максимальное — при серебрении.

ГЛАВА ПЯТНАДЦАТАЯ

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ, ХРОМА, МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

Эти металлы и сплавы обладают весьма высокой коррозионной стойкостью в обычных условиях. Их покрывают другими металлами только в специальных случаях. На нержавеющие стали часто наносят толстые слои меди, руководствуясь конструктивными соображениями, а также для повышения электропроводности и уменьшения переходного сопротивления, улучшения паяемости и т. п. На молибден гальванические покрытия чаще всего наносят для обеспечения возможности пайки при использовании его в вакуумной технике, где он широко применяется, а также для предохранения его от окисления при высоких температурах.

Нанесение гальванических покрытий на хром связано с тем, что в ряде случаев на некоторые труднопокрываемые металлы (молибден, вольфрам, титан и другие), сравнительно легко электролитическим путем осадить слой хрома, а затем на него нанести гальванические покрытия по специально разработанной технологии.

Хром, как указывалось, в атмосферных условиях покрыт защитной окисной пленкой, сообщающей ему высокую химическую устойчивость. Способность хорошо пассивироваться хром передает своим сплавам с железом. Этим объясняется устойчивость хромистых сталей. Еще большей химической стойкостью отличаются хромоникелевые стали.

Молибден и вольфрам, как и хром, стоят в шестой группе периодической системы, входя в подгруппу хрома и являясь его аналогами. Они также весьма стойки в атмосферных условиях.

Все указанные металлы и сплавы трудно покрываются другими металлами. Для нанесения на них покрытий электрохимическим путем требуются специальные электролиты и технологические процессы.

На нержавеющие стали марок 1X18H9T, X17H2 и другие гальванические покрытия наносят так. После тщательного обезжиривания (любым способом) и промывки изделия подвергают кратковременному (5—10 сек.) травлению в кипящей концен-

трированной соляной кислоте (уд. в. 1,19 г/см³) и опять промывают. Подготовленные таким образом изделия никелируют в электролите следующего состава:

Никель хлористый $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, г/л . . .	200—250
Соляная кислота HCl (уд. в. 1,19 г/см ³), мл/л	180—200

Температура 18—25° С, плотность тока 5—10 а/дм², продолжительность осаждения 5—10 мин.

После никелирования детали тщательно промывают и осаждают на них слой меди нужной толщины в обычных кислых электролитах.

Толстые слои меди (0,5—1 мм), осажденные по указанной технологии, отличаются хорошим сцеплением с покрываемой поверхностью.

Менее толстые медные покрытия наносят следующим образом. Предварительно обезжиренные детали 3—5 мин. травят в концентрированной соляной кислоте (уд. в. 1,19 г/см³), содержащей 20 г/л бихромата калия, затем их тщательно промывают и в течение 3—5 мин. никелируют в ранее указанном электролите при температуре 70° С и плотности тока 5 а/дм². После никелирования детали промывают и меднят.

Для нанесения гальванических покрытий на молибден разработана следующая технологическая схема.

1. Обезжиривание в 10—20%-ном растворе едкого натра; температура 50—60° С, плотность тока 5—8 а/дм² (рекомендуется применение переменного тока), продолжительность обезжиривания 5—10 мин.

2. Промывка в воде.

3. Декапирование в концентрированной соляной кислоте (уд. в. 1,19 г/см³) с последующей промывкой в холодной воде. Продолжительность декапирования 0,5—1 мин.

4. Хромирование в обычном (универсальном) хромовом электролите на толщину слоя 2—5 мк.

5. Промывка.

6. Травление в концентрированной (уд. в. 1,19 г/см³) или в разбавленной (1 л) соляной кислоте до потемнения поверхности.

7. Никелирование в электролите, г/л:

Никель сернокислый $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	250—300
» хлористый $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40—50
Борная кислота H_3BO_3	30—35

Температура 50—60° С, плотность тока 3—5 а/дм², рН=5—5,2.

По слою никеля возможна пайка и при необходимости осаждение других металлов.

При осаждении гальванических покрытий на вольфрам рекомендуется следующая технологическая схема.

1. Катодное обезжиривание в растворе, г/л:

Едкий натр NaOH . . .	15—50
Калий углекислый K_2CO_3	45—50
Натрий цианистый NaCN	8—10

Температура 18—25° С, плотность тока 5—10 а/дм², продолжительность обработки 1—2 мин.

2. Промывка в воде.

3. Катодная обработка в 2%-ном растворе соляной кислоты, катодная плотность тока 1—10 а/дм², продолжительность обработки 5—15 сек.

4. Промывка в воде.

5. Никелирование в растворе, применяемом для нанесения никеля на хром; продолжительность обработки 12 мин.

6. Промывка в воде.

7. Нанесение других покрытий.

При наличии на поверхности вольфрама значительных загрязнений в виде окислов и т. п. производится предварительная очистка его поверхности в 10%-ном растворе фтористоводородной кислоты анодной обработкой при анодной плотности тока 5 а/дм².

ГЛАВА ШЕСТНАДЦАТАЯ

ОКСИДИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ

Оксидирование — это процесс образования окисных пленок на поверхности металлов при помощи химической и электрохимической обработки. Оксидирование различных изделий из алюминия, стали, меди и ее сплавов применяется в приборостроении в защитно-декоративных и специальных целях. Особенно широко распространено оксидирование изделий из алюминия и его сплавов, играющих в приборостроении важную роль.

§ 37. ОКСИДИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ

Алюминий отличается чрезвычайно большой склонностью к окислению, поэтому на его поверхности всегда имеется естественная окисная пленка Al_2O_3 , обладающая защитными свойствами: она плотна, хорошо сцеплена с алюминием и повышает его электродный потенциал с $-1,67$ до $-0,5$ в.

На изделиях из алюминия и его сплавов, менее коррозионноустойчивых, чем чистый алюминий, оказалось возможным искусственным путем получать специальные более толстые слои окисных пленок.

Окисная пленка обладает более или менее значительной пористостью, что зависит от способа и продолжительности оксидирования.

Рядом исследователей установлено, что слой пленки, непосредственно примыкающий к металлу, представляет собой безводную Al_2O_3 , далее следует моногидрат $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а наружные слои состоят из $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и даже из $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Процесс искусственного создания окисной пленки на поверхности алюминия и его сплавов называется оксидированием алюминия. Различают электрохимическое оксидирование в различных растворах — так называемое анодирование, и химическое оксидирование, заключающееся в обработке алюминия в растворе окислителей. При химическом оксидировании образуется окисная пленка толщиной в несколько десятых микрона

(максимум в один микрон), при электрохимическом оксидировании (анодировании) толщина пленки доходит до десятков и сотен микрон.

Пленка, полученная при анодировании, обладает рядом ценных свойств: высокой твердостью и жаростойкостью, хорошим сцеплением с поверхностью алюминия, способностью пропитываться (благодаря пористости) различными составами и окрашиваться в водных растворах органических красителей в различные цвета, повышенной стойкостью в атмосферных условиях, электроизоляционными и другими специальными свойствами.

Применение химического оксидирования ограничено. Этот метод используется только там, где по каким-либо причинам нельзя применить электрохимическое оксидирование, а также для покрытия неотчетливых деталей, находящихся в жестких коррозионных условиях. Электрохимическое же оксидирование чрезвычайно широко распространено в промышленности. Анодированию для защиты от коррозии подвергаются наружные и внутренние детали приборов — корпуса, крышки, кронштейны, платы и т. д. Для защиты от коррозии и окрашивания в различные цвета анодируют шкалы, шильдики, таблицы. В целях повышения износоустойчивости специальному оксидированию подвергают оси, валики, втулки, детали зубчатых передач. Для создания электроизоляции поверхностного слоя алюминия анодируют стержни потенциометров и другие детали электро- и радиоэлементов. Анодирование применяется также для повышения теплостойкости и антифрикционных свойств деталей из алюминия и его сплавов.

Свойства окисных пленок зависят от применяемых электролитов и режимов анодирования. При анодировании алюминия и его сплавов применяют главным образом растворы серной, хромовой и щавелевой кислот.

Защитно-декоративное анодирование в сернокислых электролитах. Сернокислые электролиты наиболее широко распространены в промышленности благодаря целому ряду преимуществ. Защитные свойства у окисных пленок, полученных в серной кислоте, выше, чем у пленок, полученных, например, в хромовых электролитах. Окисные пленки легко окрашиваются в различные цвета в водных растворах органических красителей. К преимуществам анодирования в сернокислых электролитах относятся также кратковременность процесса, низкое напряжение, при котором возможно анодирование, и значительно менее вредные условия работы; номенклатура сплавов, нормально оксидирующихся по этому методу, шире, чем при оксидировании в растворах хромового ангидрида и щавелевой кислоты.

Анодировать алюминий в серной кислоте можно постоянным и переменным током. При переменном токе оксидирование про-

исходит в течение анодного полупериода, пленки растут медленнее и получаются более рыхлыми.

Для оксидирования в растворах серной кислоты можно рекомендовать следующий электролит, наиболее часто употребляющийся в приборостроении:

Серная кислота H_2SO_4 (уд. в. 1,84 г/см ³), г	180—220
Вода, л	1

Температура электролита 15—23° С, анодная плотность тока 0,8—2,5 а/дм², напряжение 12—18 в. При использовании переменного тока концентрация серной кислоты в электролите снижается до 15% (а в ряде случаев и более значительно), плотность тока 2,5—3 а/дм², частота 50 пер/сек, напряжение на клеммах ванны 18 в.

При оксидировании переменным током обоими электродами служат детали, что значительно повышает пропускную способность ванн; кроме того, питание ванн осуществляется от трансформаторов, а не от генераторов или выпрямителей, как при оксидировании постоянным током.

Для приготовления электролита используют техническую серную кислоту без содержания азотной кислоты (купоросное масло).

Не рекомендуется производить обычное оксидирование при температуре ниже 15° С, так как при этом повышается хрупкость пленки. При температуре выше 23° С скорость растворения пленки в электролите значительно увеличивается, и она получается рыхлой, с пониженными защитными свойствами. Кроме того, при ускорении растворения возможен брак из-за изменения размеров деталей.

Изделия из алюминия и дюралюминия следует анодировать, применяя плотность тока 0,8—1,5 а/дм². Время выдержки 40—60 мин. При оксидировании силумина рекомендуемая анодная плотность тока равна 2,5 а/дм², а напряжение источника тока 20—30 в. Окисные пленки на силумине, полученные в сернокислых электролитах, плохо поддаются окрашиванию органическими красителями. Силумин хорошо окрашивается после оксидирования в щавелевой кислоте. Окрашивать силумин в глубокий черный цвет после оксидирования в растворе серной кислоты можно в электролите следующего состава, г/л:

Калий марганцовокислый $KMnO_4$	20—25
Хромовый ангидрид CrO_3	40—60

Температура 80—90° С, время обработки 15—20 мин.

Следует отметить, что при такой обработке снижается коррозионная стойкость окисной пленки.

В последнее время при отделке ответственных силуминовых изделий стараются избежать оксидирования, так как электро-

литы, в которых обрабатывают силумин при подготовке к оксидированию или во время самой анодной обработки, проникают в поры, всегда имеющиеся в теле литых изделий; отмыть их практически невозможно. Высушенные вместе с изделиями остатки электролитов при соответствующих условиях увлажняются и начинают разрушать тело изделий. Поэтому широко применяется нанесение на силумин лакокрасочных покрытий после предварительной пескоструйной обработки.

Оксидировочные электролиты по мере работы истощаются за счет частичного растворения алюминия и связывания им серной кислоты. Поэтому необходимо систематически добавлять в электролит серную кислоту по результатам аналитических определений, которые рекомендуется производить не реже одного раза в пять дней. Как уже указывалось, алюминий растворяется в электролите и постепенно в нем накапливается. При содержании в электролите 200 г/л свободной серной кислоты допустимо содержание алюминия до 25 г/л. При содержании алюминия свыше 25 г/л заметно ухудшается качество оксидирования, и электролит подлежит замене. Со временем в электролите накапливаются медь и железо. Однако при концентрации алюминия в электролите свыше 25 г/л количество меди и железа обычно еще не достигает недопустимых пределов.

Детали из алюминия и его сплавов перед анодным оксидированием должны пройти соответствующую подготовку, которая заключается главным образом в обезжиривании изделий. Обезжиривание производится в горячих (70—80°С) растворах следующего состава, г/л:

Тринатрийфосфат $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	45—55
Едкий натр NaOH	8—12
Жидкое стекло Na_2SiO_3	25—35

Время обработки 3 мин.

Сильно загрязненные маслами и смазками изделия перед обезжириванием необходимо промыть в бензине или других растворителях. После обработки в приведенном горячем растворе изделия тщательно промывают и погружают на несколько секунд в азотную кислоту для осветления поверхности. Сплавы с высоким содержанием кремния следует обрабатывать в смеси концентрированных плавиковой и азотной кислот (1:3).

Тщательно промыв изделия, навешивают их на анодную штангу ванны. В качестве катодов применяют пластины из листового свинца. Рекомендуется загружать в одну загрузку изделия, изготовленные из одинакового материала. Изделия из плакированного и неплакированного материала нужно обрабатывать отдельно. При оксидировании изделий с частично оставшейся плакировкой на них образуются окисные пленки

различных оттенков, что не влияет на качество оксидированных деталей.

Чтобы придать пленкам, полученным указанным способом, высокие защитные свойства, детали подвергают последующей обработке с целью закрыть поры в пленке путем их сужения или заполнения. Поры сужают обработкой окисных пленок горячей водой (95°С) в течение 30 мин. Заполнение пор пленки происходит при взаимодействии некоторых химических соединений с окисью алюминия или с электролитом, находящимся в порах. Так, при обработке окисных пленок силикатом натрия в порах осаждается окись кремния, а при обработке в растворе хлористого бария — нерастворимый сернокислый барий. Лучшие результаты дает обработка оксидированных деталей в растворе хромата, заполняющего поры пленки, особенно в растворе, состоящем из 100 г/л двуххромовокислого калия. В нем детали в течение 20 мин. обрабатывают при температуре 92—98°С. После обработки изделия промывают в холодной и горячей воде и сушат.

При выборе вида окрашивания анодированных изделий из алюминия и его сплавов необходимо учитывать условия их эксплуатации. Органическими красителями следует окрашивать те изделия, которые не подвергаются частому и непосредственному воздействию солнечных лучей, так как эти красители недостаточно светостойки и выцветают. Следует выбирать органические красители, образующие с окисью алюминия химические соединения, например кислотные протравные красители, которые и рекомендуются для окрашивания оксидированного алюминия. Однако применяются и специальные красители (прямые и протравные), не образующие химических соединений, но прочно адсорбирующиеся в порах пленки.

Для оксидированных изделий из алюминия и его сплавов можно рекомендовать следующие красители: для окрашивания в черный цвет — кислотный черный (ТУ НКХП-586—41), кислотный черный БК (ТУ НКХП-572—41) или прямой черный 3 (ГОСТ 925—41); в различные цвета — кислотный красный 2Ж (ТУ НКХП-1840—48), прямой желтый ЖХ (ТУ НКХП-614—41), прямой зеленый ЖХ (ГОСТ 6199—52), кислотный синий 2К (ГОСТ 1197—41), кислотный ярко-оранжевый Ж (ТУ МХП-541—41), прямой светло-коричневый К (ТУ НКХП-1023—43) и пр.

Окрашивание органическими красителями производится в горячих растворах при температуре 80—85°С в течение 20—25 мин.; концентрация красителей составляет 3—5 г/л. Получение неглубоких тонов при окрашивании в указанных растворах красителей или отсутствие окрашивания свидетельствуют о недостаточной толщине окисной пленки.

После хроматной обработки или окрашивания окисной плен-

ки необходимо наполнять ее смазками или маслами. Особенно эффективна обработка горячим маслом или смазкой, нагретыми до 105° С, например смазкой ГОИ-54 или трансформаторным маслом.

Оксидированную поверхность в отдельных случаях рекомендуется лакировать различными лаками.

Многоцветное анодирование. При многоцветной окраске окисных пленок на алюминии и его сплавах на окрашенное в органическом красителе изделие наносят определенное изображение или на часть поверхности накладывают слой краски или лака определенного состава.

Изображения наносят способом офсетной печати, шелкографским или другими способами, а затем обесцвечивают органический краситель с сохранением окраски под нанесенным изображением. После обесцвечивания окисную пленку повторно окрашивают в соответствующий цвет и удаляют защитный слой краски. Таким образом получают изделие, окрашенное в несколько цветов или имеющее цветное изображение.

Технологический процесс многоцветного анодирования заключается в следующем. Изделие из алюминия или его сплавов после соответствующей механической обработки, обезжиривания и осветления анодируют в 20%-ном растворе серной кислоты при плотности тока 1—1,5 а/дм² и температуре раствора не выше 20—25° С. При этом рекомендуется перемешивать электролит сжатым воздухом. Продолжительность анодирования при окрашивании в светлые тона 20 мин., в темные — 60 мин.

Первое окрашивание в нужный цвет производят в растворе содержащем 1 г/л органического красителя при температуре 30—35° С до получения необходимого тона. Можно рекомендовать следующие красители: оранжевый 2Ж, желтый 43, кислотный бордо марки «М», кислотный синий 2К. Окрашенные и тщательно промытые изделия сушат при температуре 70—90° С. На высушенное изделие наносят изображение одним из указанных ранее способов.

После нанесения изображения обесцвечивают изделия в растворе следующего состава, %:

Калий марганцовокислый KMnO_4	2—3
Азотная кислота HNO_3	20—22
Вода	78—75

Температура раствора 18—25° С, продолжительность обработки 0,5—1 мин.

После обесцвечивания изделия тщательно промывают, а затем погружают их в 15%-ный раствор бисульфита натрия, где растворяются продукты, образовавшиеся при обесцвечивании, и снова промывают. Если необходимо, операцию обесцвечивания повторяют.

Второе окрашивание производится в растворе органического красителя нужного цвета и такой же, как и при первом окрашивании, концентрации.

После окончания процесса окрашивания смывают литографскую краску марлевым тампоном, смоченным в органическом растворителе (если изображение наносилось литографским способом), тщательно промывают изделия в холодной воде в течение 10 мин. и сушат при температуре 80—100°С. Высушенные изделия погружают в подогретый 3%-ный раствор пчелиного воска в скипидаре; после выгрузки необходимо произвести глянецование окрашенной поверхности на фланелевых кругах.

Износостойкое анодирование в сернокислотных электролитах. Твердое (глубокое) анодирование применяется для повышения твердости и износостойкости изделий из алюминия и его сплавов. Анодные пленки, образующиеся на чистом алюминии при глубоком анодировании, обеспечивают высокую поверхностную твердость, достигающую 520 кг/мм² по шкале ПМТЗ. Кроме того, эти окисные пленки очень прочно сцеплены с основным металлом, отличаются высокой износостойкостью и хорошо пропитываются маслом, что снижает коэффициент трения при сопряжении с другими металлическими деталями. Они обладают высокой коррозионной стойкостью и термостойкостью, а также электроизоляционными свойствами. При износостойком анодировании осаждают пленки толщиной до 100 мк.

Зубчатые колеса, валики, втулки и другие детали из алюминиевых сплавов, подвергнутые глубокому анодированию, приобретают повышенную износостойкость и имеют меньший вес, чем аналогичные стальные детали.

Для глубокого анодирования чаще всего используют 18—20%-ные растворы серной кислоты, в которых оксидирование производят при пониженных температурах и плотностях тока от 2,5 до 5 а/дм². Установлено, что с понижением температуры электролита и повышением плотности тока уменьшается пористость и повышается твердость пленки в связи с уменьшением ее растворения в электролите. Однако последнее обстоятельство вызывает необходимость применения при электролизе повышенного напряжения, что в свою очередь приводит к повышению температуры анода. Поэтому важнейшим фактором для нормального протекания процесса является надежная система охлаждения, обеспечивающая при необходимом электрическом режиме поддержание заданной температуры электролита.

Оптимальные условия для проведения процесса глубокого анодирования следующие. Состав электролита 180—200 г/л H₂SO₄, температура электролита от —2 до —8°С; плотность тока для деталей сложной конфигурации 2,5 а/дм², для плоских дета-

лей — 5 а/дм^2 . В течение всего процесса применяется интенсивное воздушное перемешивание.

Для анодирования используют источники тока с напряжением 120—250 в. Напряжение на ванне в начале процесса составляет 20—25 в. По мере роста толщины пленки напряжение непрерывно повышается до 60—80 в. Конечное напряжение зависит от анодируемого сплава и толщины пленки. Приостановка роста напряжения показывает, что процесс протекает ненормально (местный разогрев пленки, начало ее растворения, плохая изоляция). Общая выдержка деталей под током зависит от требуемой толщины пленки. При анодной плотности тока $2,5 \text{ а/дм}^2$ и температуре -3°С за 2,5 мин. образуется пленка толщиной 20 мк. Для зубчатых колес из сплава В-95 толщина слоя в 20 мк является оптимальной.

Анодирование в растворах хромовой кислоты. Этот способ менее распространен, чем анодирование в серной кислоте. При нем необходимы более высокая температура электролита и применение более высокого напряжения, а сам процесс более продолжителен. При таком оксидировании применяется только постоянный ток.

В хромовой кислоте анодируют главным образом плакированные материалы, а также сплавы специфического состава. Качественные пленки при оксидировании неплакированного дюралюминия, содержащего свыше 4% меди, получить нельзя, так как при этом происходит значительное растравливание металла. Хромовокислый способ в основном применяется для оксидирования сплавов АМг и АМц.

Состав электролита для оксидирования и режим работы:

Хромовый ангидрид CrO_3 , г/л	30—40
Анодная плотность тока, а/дм^2	0,2—0,3
Температура электролита, $^\circ \text{С}$	40 ± 2

Детали завешивают в ванну при включенном токе. Напряжение в первые 10 мин. процесса постепенно повышают от 0 до 40 в и выдерживают при нем детали 35 мин. Затем в течение 5 мин. снова повышают напряжение от 40 до 50 в и при напряжении 50 в анодируют детали еще 5 мин.

Для ускоренного анодирования применяют электролиты с концентрацией хромового ангидрида 90—100 г/л при температуре электролита $37 \pm 2^\circ \text{С}$ и анодной плотности тока $0,3—0,4 \text{ а/дм}^2$. Напряжение в течение 5 мин. повышают от 0 до 40 в, выдерживая изделия при таком режиме 25 мин. Окисные пленки, получаемые из хромовых электролитов, имеют небольшие толщины (3—4 мк), практически не изменяют размеров деталей и сохраняют блеск полированного алюминия. Их можно окрашивать анилиновыми красителями в различные цвета.

Анодирование в щавелевой кислоте. В приборостроительной промышленности щавелевокислые электролиты применяются для получения главным образом окисных пленок с высокими электроизоляционными свойствами. Электролиты с щавелевой кислотой могут работать на постоянном и переменном токе. В них можно получать окисные пленки толщиной 90—100 мк. Пробивное напряжение при соответствующей толщине пленки можно довести до 500 в и выше, сопротивление пленок достигает 500 мгом. Пленки, полученные в щавелевой кислоте, отличаются характерным бледно-золотистым или темно-золотистым цветом и высокой твердостью.

Так как щавелевая кислота — сравнительно дорогой и дефицитный продукт, щавелевокислые электролиты используют только для специальных целей, в частности для получения электроизоляционной пленки.

Для оксидирования в щавелевой кислоте можно рекомендовать следующие электролит и режим работы:

Щавелевая кислота $C_2O_4H_2$, г/л	30—50
Анодная плотность тока, а/дм ²	1,0—1,5
Напряжение постоянного тока, в	40—60
Температура электролита, °С	20—23
Время обработки, час	2,5

При таком режиме и продолжительности оксидирования образуются толстые окисные пленки, выдерживающие пробивное напряжение 500 в.

Для оксидирования с применением переменного тока можно использовать электролит из щавелевой кислоты с добавлением лимонной.

Состав и режим работы электролита:

Щавелевая кислота $C_2O_4H_2$, г/л	23—25
Лимонная » $C_3O_3H_4$, г/л	1,8—2
Рабочая температура, °С	8—10
Плотность тока, а/дм ²	0,6—0,7
Напряжение переменного тока, в	110—220

При высоком напряжении необходимо строго соблюдать правила техники безопасности.

В щавелевой кислоте можно оксидировать только изделия из чистого алюминия, алюминия марки А1 и, в крайнем случае, А2. На алюминии с большим содержанием примесей или на алюминиевых сплавах качественные электроизоляционные пленки получить невозможно.

Эматалирование. Эматалирование — сравнительно новый технологический процесс анодирования алюминия, разработанный в Швейцарии. Он заключается в электрохимическом полу-

чений непрозрачных окисных пленок, придающих изделиям вид эмалированных. Для этого разработаны специальные электролиты, содержащие соли титана, циркония или тория.

При эматалировании можно получить пленки с беловойтой поверхностью, а также блестящие, матовые или окрашенные в различные цвета. Они отличаются от обычных анодных пленок большей износостойкостью, термостойкостью и коррозионной устойчивостью в атмосферных условиях. Эти пленки устойчивы при взаимодействии со спиртом, ацетоном, перекисью водорода, нефтяными маслами, керосином, стиральными растворами и различными пищевыми продуктами.

Состав электролита, рекомендуемого для эматалирования, г/л:

Щавелевая кислота $C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$	1,2—1,4
Борная кислота H_3BO_3	8—10
Лимонная кислота $C_3O_3H_4$	1—1,2
Титан-калий щавелевокислый $TiO(KC_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$	40—42

При эматалировании большое значение имеет концентрация водородных ионов в электролите. Процесс протекает нормально при значении рН от 1,5 до 2,0. Предельное содержание ионов хлора в электролите 0,04 г/л, алюминия — 3%.

Режим работы. Температура электролита 50—60° С. Начальное напряжение 60 в. Через каждые 2—3 мин. напряжение повышают на 10 в, доводя его до 120 в. При конечном напряжении 120 в изделия выдерживают до конца процесса. Продолжительность обработки 30—40 мин. Для предотвращения местного перегрева деталей электролит рекомендуется перемешивать сжатым воздухом. Анодная плотность тока 3 а/дм². При повышении напряжения от 60 до 110 в она практически не изменяется. В интервале от 110 до 120 в происходит резкий скачок плотности тока до 7 а/дм². При этом необходимо быстро снизить плотность тока до 3 а/дм² с помощью реостата.

Катоды при эматалировании применяют угольные или из алюминия.

Максимальная толщина пленки, получаемой при таком режиме эматалирования, 10—12 мк.

Эматалированию поддается большее количество алюминиевых сплавов, чем обычному анодированию. Из деформируемых материалов успешно обрабатываются алюминий и его сплавы: АД1, АМц, АМп3, АВ, АВП и некоторые марки меднистого алюминия (при содержании в нем меди не более 2%). В эматаллируемых литейных сплавах содержание основных компонентов не должно превышать: меди — 2%, цинка — 8%, магния — 8%, никеля — 1%, железа — 1%, марганца 1%. Хорошие результаты дает сплав, содержащий 5% цинка и 1,5—2,0% магния.

Однако эматализирование в электролитах, содержащих соли титана, циркония или тория, не получило у нас широкого распространения из-за:

1) дефицитности и высокой стоимости щавелевокислого титан-калия;

2) нестабильности электролита и необходимости корректирования его щавелевой кислотой практически после каждого за-веса;

3) выпадения студенистых, плохо фильтруемых осадков метатитановой кислоты, что затрудняет ведение процесса;

4) применения сравнительно высокого напряжения и ступенчатого его повышения.

В настоящее время в Советском Союзе разработан более экономичный способ получения непрозрачных пленок на алюминии и его сплавах в растворах хромовой и борной кислот [32].

Пленки, полученные в хромовоборных электролитах, по своим декоративным и специальным свойствам не уступают, а в ряде случаев и превосходят пленки, полученные в электролитах, содержащих соли титана. Они более эластичны, электропрочность их при изгибе значительно выше. Хромовоборные электролиты стабильно работают и просты в эксплуатации.

Недостатком пленок, полученных в хромовоборном электролите, является несколько меньшее значение их микротвердости. Так, при испытании на приборе ПМТ-3 микротвердость пленок, полученных в электролитах, содержащих соли титана, превысила микротвердость пленок, полученных в хромовоборных электролитах, на 30—38%.

Для получения непрозрачных окисных пленок на алюминии и его сплавах применяется электролит такого состава, г/л:

Хромовый ангидрид CrO_3
Борная кислота H_3BO_3

28—32
1—2

Температура электролита $45 \pm 3^\circ \text{C}$, напряжение 40—80 в, плотность тока 0,4—1 а/дм², общая продолжительность оксидирования 1 час.

Оптимальные условия для получения пленок: оксидирование в течение 30 мин. при 40 в и затем в течение 30 мин. при 80 в. Если при напряжении 40 в время электролиза уменьшить, а при 80 в увеличить, то это может привести к значительному разогреву электролита и нарушению температурного режима, отчего образуется рыхлая мажущаяся пленка.

Ступенчатое изменение напряжения положительно сказывается на росте и микротвердости пленки. К тому же пленки, полученные при неступенчатом напряжении, менее пористы и хуже окрашиваются.

Повышение температуры вызывает значительное снижение сопротивления электролита, вследствие чего при неизменном

напряжении плотность тока (при повышении температуры на 10° в пределах от 40 до 50°C) возрастает примерно в два раза.

Оптимальная температура электролита 45°C . При более высокой температуре происходит сильный разогрев электролита и затрудняется регулирование напряжения.

До определенной температуры наблюдается линейная зависимость между толщиной пленки и температурой. При температуре 45°C образуется пленка максимальной толщины и микротвердости. При постепенном повышении температуры электролита (до 50°) уменьшаются твердость и толщина пленки, что обуславливает непостоянство при измерении микротвердости и ухудшение окрашиваемости. При дальнейшем повышении температуры происходит сползание пленки.

Пленки, полученные в хромовом электролите с добавкой борной кислоты, эластичнее пленок, полученных в электролитах, содержащих соли титана. При изгибе пластин с пленкой, полученной в титансодержащих электролитах, на ней образуются глубокие параллельные трещины, а на пленках, полученных в хромовоборных электролитах, образуется мелкая сетка трещин.

После изгиба пластин электропрочность пленок толщиной 7 мк , полученных из хромовоборных электролитов, оказалась равной 150 в , а пленок толщиной 10 мк , полученных из электролитов с солями титана, 80 в . Это свидетельствует о большей хрупкости пленок, полученных из титансодержащих электролитов.

Технология эматалирования в хромовоборных электролитах. Подготовка изделий к эматалированию проводится по следующей схеме:

1. Полировка пастами, изготовленными на основе окиси алюминия и венской извести.
2. Обезжиривание с помощью органических растворителей.
3. Протирка ветошью.
4. Монтаж на подвески. Подвески следует изготавливать из чистого алюминия, сплавов АМг, АМц и дюралюминия.

Обезжиривают детали в обычных растворах, применяемых для изделий из алюминия.

Обезжиренные и промытые детали осветляют погружением в 30% -ную азотную кислоту, затем промывают и эматалируют.

Процесс эматалирования состоит в следующем. Изделия завешивают на анодную штангу без тока, затем включают ток. В течение 5 мин. напряжение плавно повышают от 0 до 40 в и поддерживают при 40 в 30 мин. Плотность тока при этом должна быть равна $0,4\text{—}0,5\text{ а/дм}^2$. По истечении 30 мин. напряжение поднимают до 80 в , при этом следует установить и поддерживать до конца эматалирования плотность тока 1 а/дм^2 . Выдержка при 80 в составляет 30 мин.

Температуру электролита нужно поддерживать в пределах $45 \pm 3^{\circ}\text{C}$; при перегреве качество пленки ухудшается.

Катодами служат пластины из нержавеющей стали.

В процессе работы электролит упаривается, и в него необходимо добавлять воду до первоначального уровня.

После эматалирования детали промывают и уплотняют пленку кипячением в дистиллированной воде при 100°С в течение 30 мин.

Детали с эматаль-пленкой, подлежащие окрашиванию, после эматалирования обрабатывают 1—2 мин. в 30%-ной азотной кислоте при 18—20°С. Подобная обработка способствует повышению интенсивности окраски при крашении.

Перед окрашиванием изделия тщательно промывают, сначала в проточной, затем в дистиллированной воде. Окрашивание производят в водных растворах органических красителей при комнатной температуре или при 50—70°С. Продолжительность окрашивания зависит от температуры красящего раствора и требуемого тона окраски. Для каждого красителя поддерживают определенное значение рН раствора. В табл. 9 приведены рекомендуемые составы растворов и режимы крашения.

Таблица 9

Составы растворов для окрашивания и режимы их работы

Наименование красителя	Концентрация красителя, г/л	Температура крашения, °С	Продолжительность выдержки в красителе, мин.	рН раствора для окрашивания
Прямой бирюзовый светопрочный	2	50—60	5—10	7—8
Кислотный красный ализариновый	3	50—60	10	5—5,5
Кислотный красный 2СМ	2	50—60	10	5,5—6
Кислотный фиолетовый 2КМ для кожи	2	50—60	5—10	7—8
Кислотный зеленый ЖМ	5	50—60	15	7—7,5
» алый	4	50—60	5	7—7,5
» ярко-синий КМ для шубной овчины (100%)	2	50—60	15	7,0
Оранжевый 2Ж	1	50—60	3—5	5—6
Золотисто-желтый	2	50—60	15	7—8

После окрашивания детали промывают и уплотняют кипячением в течение 30 мин. в дистиллированной воде. Исправление брака при крашении сводится к обработке изделий в 50%-ном растворе азотной кислоты и тщательной промывке в холодной,

а затем в дистиллированной воде. После промывки изделия опять можно окрашивать в нужный цвет.

Удаляют эмаль-пленку с подвесок и бракованных изделий в 30%-ном растворе едкого натра при температуре раствора 60—70°C.

Внешний вид покрытий эмалированных изделий после уплотнения и сушки улучшают глянцевкой на чистом бязевом кружке без применения паст.

Химическое оксидирование. Этот способ основан на получении окисной пленки при погружении изделий из алюминия и его сплавов в раствор, содержащий хроматы щелочных металлов и щелочь. Окисные пленки, полученные химическим путем, состоят в основном из гидратов окиси алюминия и хрома, толщина их ограничена 0,5—1 мк. Твердость и коррозионная стойкость таких пленок много ниже, чем пленок, полученных электролитическим путем. Поэтому химическое оксидирование применяется только когда электролитическое оксидирование невозможно. Химическим способом оксидируют, например, детали сложной конфигурации, внутреннюю поверхность длинных тонких труб. Его применяют также в случаях, когда рассеивающая способность электролита недостаточна, а установка дополнительных катодов невозможна.

Для повышения защитных свойств пленок, полученных химическим путем, рекомендуется пропитывать их смазками, покрывать лаками и т. д.

Для химического оксидирования можно рекомендовать следующий состав, г/л:

Натрий хромовокислый Na_2CrO_4	13—15
» углекислый Na_2CO_3	45—50
Едкий натр NaOH	2—2,5

Температура раствора 85—100°C, время выдержки 5—30 мин.

В свежеприготовленном растворе оксидирование ведут при минимальных температуре и выдержке, повышая их по мере истощения раствора.

Для нейтрализации остатков щелочи в порах окисной пленки оксидированные детали после тщательной промывки погружают в раствор, состоящий из 20 г/л хромового ангидрида, на время от 2 до 10 сек. Обработанные в хромовом растворе детали промывают в холодной проточной воде, а затем в теплой воде с температурой не выше 40—50°C и сушат 10—15 мин. теплым воздухом при температуре 60—70°C. Необходимо помнить, что свежесаждаемая пленка очень чувствительна к горячей воде и воздуху. Превышение указанных температур воды и воздуха или увеличение продолжительности обработки в растворе хромового ангидрида и сушки приводят к сползанию окисной пленки.

§ 38. ОКСИДИРОВАНИЕ МЕДИ И ЕЕ СПЛАВОВ

В приборостроении часто используют различные виды химической и электрохимической обработки изделий из меди и ее сплавов, для образования на их поверхности пассивных защитных пленок. Характер защитной пленки определяется способом ее получения. Изделия из меди и ее сплавов оксидируют с целью повышения их коррозионной стойкости в эксплуатационных условиях, для окрашивания в некоторые цвета, главным образом в черный, и для защиты от коррозии во время хранения и транспортировки.

Для защиты латунных изделий от коррозии во время транспортировки и хранения, а также для эксплуатации в нежестких условиях рекомендуется обработка их в растворе такого состава:

Натрий двуххромовокислый $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, г/л	190—210
Серная кислота H_2SO_4 (уд. в. 1,84 г/см ³), мл	9—11

Температура 18—25° С, время обработки 1—2 сек.

Образующаяся пленка имеет золотистый цвет и хорошо сцеплена с поверхностью изделий. Толщина ее измеряется долями микрона. Состав окисной пленки недостаточно изучен, но можно предполагать, что она состоит из окисных соединений и хроматов меди и цинка.

Обработке в указанном растворе для пассивирования должна предшествовать соответствующая подготовка деталей, заключающаяся в обезжиривании, а если необходимо, то и в травлении деталей.

Пассивирование латунных изделий следует производить при непрерывном встряхивании обрабатываемых деталей. По окончании пассивирования необходимо быстро перенести детали в промывную ванну и очень тщательно промыть их, желательно в большом объеме воды. После промывки детали сушат горячим воздухом при температуре 60—70° С.

Кроме приведенного раствора, можно применять раствор из 150 г/л хромового ангидрида и 30 г/л серной кислоты. Время обработки 2—3 сек., температура 18—25° С.

Электрохимическое оксидирование меди и ее сплавов в черный цвет. При таком оксидировании на поверхности изделий из меди и ее сплавов образуется пленка, состоящая из окиси меди черного цвета. Она обладает значительной коррозионной стойкостью.

Состав раствора для оксидирования и режим работы:

Едкий натр NaOH , г/л	90—110
Анодная плотность тока, а/дм ²	0,5
Время обработки, мин.	20—30

При оксидировании меди температура электролита 80—90° С, при оксидировании латуни 60—70° С. Отношение анодной и катодной поверхностей составляет 1:5. Катодами служат пластины из стали.

Свежесоставленный электролит необходимо прорабатывать несколько часов до образования голубого оттенка раствора. Окрашивание изделий в коричневый цвет является признаком недостаточной плотности тока. Большая плотность тока может привести к растравливанию поверхности.

Ванна для оксидирования должна быть сварной из листового железа, приспособления для загрузки деталей изготовляют из меди. Перед каждой новой загрузкой нужно удалять с приспособлений окисную пленку травлением в 20%-ном растворе серной кислоты.

Для оксидирования фосфористой бронзы рекомендуется раствор следующего состава, г/л:

Едкий натр NaOH	390—410
Калий двуххромовокислый $K_2Cr_2O_7$	45—55
Аммоний молибденовокислый $(NH_4)_2MoO_4$	9—11

Температура 80—100° С, анодная плотность тока 2—4 а/дм².

Для химического оксидирования меди и ее сплавов в черный цвет довольно широко применяются щелочные персульфатные растворы. Для меди, томпака и сплавов, богатых медью, применяется раствор следующего состава, г/л:

Едкий натр NaOH	48—52
Персульфат калия $K_2S_2O_8$	14—16

Температура 60—65° С, продолжительность обработки 5 мин.

При отклонении от указанной концентрации составных компонентов образуются некачественные пленки, поэтому ее необходимо поддерживать, производя корректировку раствора каждую смену по результатам анализов.

Для оксидирования латуни и оловянистой бронзы следует снизить концентрацию персульфата до 7,5 г/л, а продолжительность оксидирования увеличить до 15—25 мин.

Оксидированные детали рекомендуется смазывать минеральным маслом или различными смазками.

Химическое оксидирование латуни в черный цвет. Таким способом целесообразно оксидировать латунь с содержанием меди от 57 до 70%.

Подготовленные обычным образом латунные изделия на 15—20 мин. погружают в следующий раствор:

Основная углекислая медь $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, г	120—128
25%-ный аммиак NH_4OH , мл	350—367
Вода, л	1

Температура раствора 18—25° С.

При погружении деталей раствор первые 2—3 мин. следует перемешивать.

Оксидированные изделия после тщательной промывки пассивируют в растворе из 35 г/л двуххромовокислого калия и 50 мл 25%-ного аммиака в течение 5—10 сек. Образующаяся окисная пленка имеет черный цвет с синеватым отливом. Коррозионная стойкость ее ниже, чем у пленки, полученной электрохимическим путем. Она приобретает защитные свойства только после обработки ее маслами, жирами или покрытия лаком. Изделия, оксидированные таким способом, могут работать в нежестких коррозионных условиях.

§ 39. ОКСИДИРОВАНИЕ СТАЛИ

В настоящее время существует ряд способов оксидирования черных металлов: обработка паром и восстановителем (газом) при высоких температурах; обработка в расплавленных солях при температуре 300° С; обработка в водных растворах щелочей с добавлением окислителей; обработка в кислых растворах; электрохимическая обработка в щелочных растворах.

Всеми перечисленными способами можно получить на стали пленки черного цвета, состоящие главным образом из магнитной окиси железа. Такие пленки, особенно полученные в водных растворах и расплавах, не могут защитить сталь от коррозии даже в легких условиях эксплуатации. Они приобретают некоторые защитные свойства только после обработки их маслами, консистентными смазками или после лакировки.

Оксидирование применяется для защитно-декоративной отделки некоторых стальных деталей герметизированных приборов и инструмента. На поверхности стальных оксидированных изделий, длительное время находящихся в атмосферных условиях, необходимо систематически возобновлять тонкий слой масла или смазки.

Из вышеперечисленных способов оксидирования стали наибольшее применение в промышленности получила обработка в щелоках с добавлением окислителей.

Существуют разнообразные рецепты составов для этого вида оксидирования. Они различаются главным образом концентрацией едкого натра, нитритов и нитратов, а также наличием различных добавок (перекись марганца, хлористые соли и т. п.). Для разных сталей рекомендуют различные составы растворов. Время оксидирования зависит от состава стали и обработки поверхности. С повышением содержания углерода в стали и при наличии легирующих примесей обычно повышается продолжительность оксидирования и температура раствора. На деталях с качественной обработкой поверхности, особенно шлифованных или полированных, быстрее образуются

плотные черные окисные пленки. Для образования качественных пленок на травленых или обработанных пескоструйным методом изделиях требуется большая продолжительность обработки.

Для углеродистых сталей рекомендуются следующие состав раствора и режим оксидирования.

Состав, г/л:

Едкий натр NaOH	600—650
Натрий азотистокислый NaNO ₂	150—250
Перекись марганца MnO ₂	30—35

Режим:

Содержание углерода, %	Температура раствора, °C	Время оксидирования, мин.
Свыше 0,7	135—137	20
0,7—0,4	138—142	20—35
0,4—0,1	140—145	35—55
		(в отдельных случаях 1,5—2 часа)

Состав раствора и режим оксидирования для малолегированных сталей (кроме кремнистых):

Едкий натр NaOH, г/л	600—620
Натрий азотистокислый NaNO ₂ , г/л	220—250
Перекись марганца MnO ₂ , г/л	20—25
Температура, °C	140—150
Время оксидирования, час.	1—1,5

Оксидированию должна предшествовать такая же предварительная подготовка деталей, как и перед нанесением гальванических покрытий. После проведения предварительной подготовки и тщательной промывки детали на железных подвесках загружают в раствор для оксидирования. При этом необходимо следить, чтобы на них не образовывались воздушные мешки. Раствор нужно не реже одного раза в неделю анализировать на содержание едкого натра и нитрита и производить соответствующую его корректировку. Ежедневно до начала работы следует добавлять в раствор некоторое количество воды для поддержания постоянного уровня, так как в процессе работы при температуре кипения вода испаряется.

Ненормальности в работе раствора можно определять по внешним признакам. Так, рыжий налет на деталях образуется при высокой температуре и повышенной концентрации едкого натра. Образование зеленоватого налета свидетельствует о недостатке нитритов; светлый цвет пленки при длительном оксидировании — о понижении концентрации щелочи и температуры процесса.

После оксидирования следует особенно тщательно промыть детали, так как оставшийся в порах электролит может вызвать

появление очагов коррозии на изделиях. После тщательной промывки деталей рекомендуется обработать их в течение 10—15 мин. в мыльном растворе при температуре 80°С для дополнительного пассивирования поверхности. Мыльный раствор готовят, растворяя 30—50 г/л хозяйственного мыла в горячей воде. После этой операции детали промывают в горячей воде и сушат, обдувая горячим воздухом. На просушенные детали наносят смазку, погружая их в нагретую до 105—110°С смазку ГОИ-54 или вазелин.

Оксидирование стали в кислых растворах. При такой обработке значительно улучшаются свойства окисных пленок, коррозионная стойкость их повышается почти в два раза по сравнению с пленками, полученными в щелочных растворах. По этому способу различные по составу марки стали можно оксидировать в одном и том же растворе, однако при этом требуется более тщательная подготовка и, в частности, обезжиривание поверхности.

Состав раствора для кислого оксидирования, г/л:

Барий азотистокислый BaNO_2	40—50
Фосфорная кислота H_3PO_4 (уд. в. 1,55 г/см ³)	3—5
Перекись марганца MnO_2	9—10

В нагретый до 98—100°С раствор загружают предварительно подготовленные и промытые изделия и выдерживают при этой температуре примерно 20 мин. до окончания выделения газов с покрываемой поверхности. Затем изделия выдерживают в растворе еще 10 мин., после чего промывают в горячей воде, кипятят в течение 10—12 мин. в 5%-ном мыльном растворе и сушат. После сушки изделия промасливают машинным маслом.

В настоящее время применяется следующий раствор, работающий при более низкой температуре:

Аммоний хлористый NH_4Cl , г/л	55—65
Гипосульфит натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, г/л	75—85
Ортофосфорная кислота H_3PO_4 (уд. в. 1,6 г/см ³), мл/л	4—5
Азотная кислота HNO_3 (уд. в. 1,4 г/см ³), мл/л	1,5—2

Температура 60—70°С, продолжительность обработки 15—20 мин., при температуре 18—25°С продолжительность обработки возрастает до 50—60 мин.

После оксидирования изделия рекомендуется 1—2 мин. пассивировать в растворе, содержащем 150 г/л $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при температуре 60—70°С, затем их следует промыть, высушить и промаслить в минеральных маслах.

ГЛАВА СЕМНАДЦАТАЯ

ФОСФАТИРОВАНИЕ

Фосфатирование — процесс получения на металлах пленки, состоящей из практически нерастворимых солей фосфорной кислоты. Фосфатная пленка имеет черный или светло-серый цвет и кристаллическую структуру. Толщина ее зависит от условий получения и колеблется от 7 до 40 мк и более.

Фосфатная пленка пориста, и одна не может служить достаточной защитой от коррозии. Для придания ей антикоррозионных свойств ее дополнительно обрабатывают в специальных пассивирующих растворах и пропитывают смазкой. Фосфатная пленка обладает низкой твердостью и нестойка против истирания.

При фосфатировании изделий с чистой поверхностью 3—6-го классов качество поверхности обычно снижается на один класс. Фосфатная пленка весьма жаростойка и морозостойка, выдерживает нагрев до 500°С и понижение температуры до —75°С. Она не проводит электрический ток, пробивное напряжение ее значительно повышается при пропитке лаками и достигает 800 в и более. При фосфатировании в обычных растворах в связи со значительным выделением водорода происходит процесс насыщения им обрабатываемого металла, в результате чего тонкостенные стальные детали и пружины становятся хрупкими.

В силу своих свойств фосфатные покрытия являются прекрасным грунтом для последующего нанесения на них различных лакокрасочных покрытий.

Фосфатные покрытия применяются также для защиты от коррозии некоторых изделий, не нуждающихся в декоративной отделке поверхности, а также для электроизоляции поверхности роторных и статорных пластин и трансформаторного железа взамен лакирования.

Фосфатные покрытия не смачиваются оловом, а потому их наносят на рабочую часть изделий при частичном их азотировании для того, чтобы изолирующие оловянные покрытия не могли при расплавлении затекать на азотируемую поверхность.

Фосфатирование применяется для уменьшения трения при обработке металлов давлением, волочением, посадочных рабо-

тах и т. п., а также для лучшей приработки сопряженных между собой деталей, работающих на трение.

Фосфатируют главным образом черные металлы, однако в настоящее время применяется также фосфатная обработка цинка и алюминия. Фосфатирование алюминия начинает приобретать все большее и большее значение.

§ 40. ФОСФАТИРОВАНИЕ СТАЛИ

Простейшим способом фосфатирования стальных изделий является обработка их в растворе препарата «Мажеф». Это название произошло из начальных слогов входящих в него составляющих — марганца, железа и фосфорной кислоты. Препарат состоит из фосфорнокислых солей этих металлов. Концентрация соли «Мажеф» в 1 л раствора для фосфатирования составляет 27—32 г/л. Так как при растворении препарата «Мажеф» происходит его частичное разложение, сопровождающееся выпадением на дно некоторых нерастворимых соединений, то при приготовлении раствора берут некоторый избыток препарата (34—35 г/л). Фосфатирование ведут при температуре 97—99° С. Доводить раствор до кипения не следует, поскольку на деталях оседает осадок, ухудшающий их качество.

Фосфатирование сопровождается значительным выделением водорода на поверхности деталей; процесс считается законченным после прекращения выделения пузырьков водорода. Для стальных деталей продолжительность фосфатирования составляет 45—60 мин. При добавлении в фосфатирующий раствор 3—5 г/л азотнокислого марганца процесс значительно ускоряется (до 10—20 мин.) без ухудшения качества фосфатной пленки. Хорошие покрытия получаются при ускоренном фосфатировании в растворе, г/л:

Ортофосфорная кислота H_3PO_4 . . .	10—12
Монофосфат цинка $Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	28—36
Цинк азотнокислый $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	42—56

Общая кислотность раствора 60—70 точек,¹ свободная кислотность 12—15 точек, отношение общей кислотности к свободной 5—6, температура 85—95° С, время выдержки 8—15 мин.

На скорость образования и качество фосфатной пленки влияют предварительная обработка и состояние поверхности изделий. Установлено, что мелкокристаллическая пленка полу-

¹ Общую и свободную кислотность определяют титрованием 10 мл раствора 0,1 N раствором NaOH. В первом случае титрование производят в присутствии фенолфталеина, а во втором — метилоранжа. Количество точек — число мл щелочи, использованной при титровании.

чается после пескоструйной обработки изделий. Скорость образования фосфатной пленки после такой обработки наибольшая.

При фосфатировании травленных деталей получается некачественная пленка, поэтому после травления детали рекомендуется обработать перед фосфатированием в содово-мыльном растворе (50 г соды и 10 г мыла на 1 л воды) в течение 20 мин. Для повышения защитных свойств фосфатных пленок их рекомендуется пропитывать в течение нескольких минут в 10%-ном растворе хромпика при температуре 80—95° С.

Фосфатные покрытия приобретают антикоррозионные свойства только после последующей обработки их маслами, жирами, лаками и т. п. Промасливать их следует при температуре 110—120° С.

Фосфатные растворы требуют сравнительно частой корректировки, так как на фосфатирование 1 м² поверхности тратится 120—140 г препарата «Мажеф». Корректировку раствора производят ежедневно по результатам анализов.

Холодное фосфатирование черных металлов. Способ холодного фосфатирования имеет значительные преимущества по сравнению с горячим способом, так как для горячего фосфатирования требуется более сложное оборудование, необходимо соблюдать температурный режим и т. д.

Как указывалось, температурный интервал работы растворов для фосфатирования весьма узок и нарушение режима в ту или иную сторону снижает качество фосфатной пленки. Фосфатные пленки, полученные при низкой температуре, имеют более мелкую структуру и лучше сцеплены с покрываемой поверхностью, но обладают несколько меньшей коррозионной устойчивостью, чем пленки, полученные в горячих растворах.

Для холодного фосфатирования можно использовать один из приведенных ниже растворов, г/л:

1) Ортофосфорная кислота H_3PO_4	20—25
Окись цинка ZnO	10—20
Натрий азотистокислый $NaNO_2$	7—15

Температура раствора 18—25° С, pH=2,7—2,8, время обработки 40—50 мин.

2) Препарат «Мажеф»	60—65
Цинк азотистокислый $ZnNO_2$	4—6
Окись цинка ZnO	6—8
Натрий фтористый NaF	4—6

Температура раствора 20—30° С, pH=3,2—3,4, время обработки 30—40 мин.

Пленки, полученные во втором растворе, имеют большую толщину (до 15—20 мк) и большую коррозионную стойкость, чем пленки, полученные в первом растворе.

§ 41. ФОСФАТИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ

Фосфатирование алюминия и его сплавов применяется для защиты изделий от коррозии, когда анодное оксидирование недопустимо, а нанесение гальванических покрытий сопряжено с большими трудностями из-за сложной конфигурации изделий или также недопустимо из-за наличия сварных соединений, особенно выполненных точечной сваркой.

Фосфатирование применяется также для увеличения адгезии лакокрасочных покрытий с поверхностью алюминия и улучшения их защитных свойств, для создания электроизоляционных пленок и в качестве смазки при обработке давлением, протяжкой и т. п.

Обычные как горячие, так и холодные растворы для фосфатирования стали непригодны для алюминия и его сплавов. Фосфатировать алюминий можно в следующем растворе, используемом многими заводами для получения грунта под лакокрасочные покрытия, г/л:

Ортофосфорная кислота H_3PO_4	10—15
Цинк азотнокислый $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	20—25
» борфтористый $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$	10—15

Температура 75—85° С, продолжительность обработки от 0,5 до 4 мин.

После фосфатирования изделия пассивируют в 3—5%-ном растворе хромового ангидрида при 70—80° С. Фосфатная пленка имеет светло-серый цвет, малую толщину, мелкокристаллична и состоит, в основном, из фосфата цинка.

Следует отметить, что растворы для химического фосфатирования пригодны и для электрохимического фосфатирования. Хорошие фосфатные пленки получаются при применении обычного переменного тока плотностью в 1 а/дм². При применении постоянного тока плотность тока нужно понизить до 0,2 а/дм² (фосфатирование производится на катоде).

Оптимальный режим электрохимического фосфатирования: температура 18—30° С, рН раствора 3,0 — 3,2, продолжительность обработки 15—20 мин.

В качестве анодов применяются цинковые пластины.

После окончания процесса рекомендуется оставлять в электролите изделия без тока в течение 3—5 мин., благодаря чему коррозионная стойкость покрытий повышается.

За последние 10—12 лет в Советском Союзе и за рубежом были разработаны и получили значительное распространение растворы для так называемого «голубого» фосфатирования. Этот процесс, известный за границей под названием «аллодиновый», заключается в обработке алюминия или его сплавов в растворах, содержащих фосфорную, хромовую и плавиковую кислоты, часто с добавками азотнокислого цинка. Можно также

использовать соли фосфорной, плавиковой и хромовой кислоты.

При обработке алюминия и его сплавов в таких растворах получается пленка голубовато-зеленого цвета, которая надежно защищает алюминий от коррозии. Эта пленка с нанесенным на нее слоем краски защищает алюминий от коррозии при обрызгивании раствором хлористого натрия лучше, чем анодная пленка с тремя слоями краски. Пленка, образующаяся при голубом фосфатировании, по данным ряда исследователей состоит из 50—55% фосфорнокислого хрома, 17—25% фосфорнокислого алюминия, 22—25% воды и следов фторидов, алюминия и хрома. Размеры деталей, покрытых такой пленкой, почти не меняются.

Особенный интерес представляют образующиеся при голубом фосфатировании пленки, используемые в качестве заменителя серебряного покрытия для алюминиевых деталей и узлов, работающих в полях высокой частоты.

В настоящее время в промышленности применяется ряд растворов для голубого фосфатирования, работающих без подогрева. Наиболее распространенные из них:

1) Ортофосфорная кислота H_3PO_4 , г	40—50
Хромовый ангидрид CrO_3 , г	5—7
Фтористоводородная кислота HF, мл	3—4
Вода, мл	1000
2) Ортофосфорная кислота H_3PO_4 , г	40—60
Хромовый ангидрид CrO_3 , г	4—7
Фтористоводородная кислота HF, мл	3—4,4
Цинк азотнокислый $Zn(NO_3)_2$, г	4—5
Вода, мл	1000

При исследовании влияния концентрации компонентов раствора на качество фосфатного покрытия было установлено, что в растворах, не содержащих ионов фтора, фосфатирования не происходит. Значительную роль играет также концентрация в растворе азотнокислого цинка.

Оптимальная концентрация плавиковой кислоты во втором растворе 3—4,4 мл/л. При меньшей концентрации значительно увеличивается пористость пленок. При большей концентрации легко происходит подтравливание и сползание пленки. Для азотнокислого цинка оптимальной концентрацией является 5 г/л. При увеличении концентрации сверх 5 г/л качество пленки ухудшается и не отличается от качества пленок, полученных в растворах без азотнокислого цинка. Оптимальная концентрация фосфорной кислоты 40—60 г/л, хромового ангидрида 4—7 г/л.

Оптимальная температура раствора 18—25°С. С повышением температуры раствора свойства пленки ухудшаются.

С повышением (до определенного предела) продолжительности обработки качество пленки улучшается. Оптимальная продолжительность обработки 20—40 мин.

Покрытие выдерживает нагревание до 300° С.

Свежая фосфатная пленка легко поддается механическим повреждениям и стирается руками.

При промывке изделий после фосфатирования в горячей воде и сушке в шкафу, нагретом до высокой температуры, возможно сползание пленки. После фосфатирования и промывки в холодной воде рекомендуется сушить изделия на воздухе в течение 20—30 мин., отчего пленка делается прочной, выдерживает воздействие горячей воды, воздуха и не стирается руками.

Непрочные, легко сползающие и порошкообразные пленки образуются также при чрезмерно большой для данного состава длительности обработки, большой кислотности, недостаточно тщательной промывке в воде, а также недостаточной концентрации хромовой или фтористоводородной кислоты в растворе.

При выдерживании фосфатированных образцов в течение 6 час. при 300° С цвет пленки не изменяется, при 400° пленка приобретает желтоватый оттенок, при 450° цвет пленки тускнеет и становится серо-зелено-желтым, но механическая прочность пленки сохраняется.

Последующая десятиминутая обработка фосфатной пленки в растворе 100 г/л $K_2Cr_2O_7$ при температуре 75—85° С. значительно улучшает ее коррозионную стойкость. Рекомендуется также последующая обработка в 0,5%-ном растворе хромового ангидрида с сушкой на воздухе (без промывки) в течение 24 час.

ГЛАВА ВОСЕМНАДЦАТАЯ

НЕКОТОРЫЕ ГАЛЬВАНОПЛАСТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Главное отличие гальванопластики от гальваностегии состоит в том, что в первом случае наносят легко отделимые преимущественно толстые металлические осадки на специальные матрицы, в то время как во втором чаще всего осаждают сравнительно тонкие металлические покрытия, хорошо сцепленные с поверхностью изделий.

Гальванопластические процессы, используемые раньше в основном при изготовлении граммофонных пластинок и в полиграфии, получили 15—20 лет назад и особенно в последние годы широкое распространение в приборо- и машиностроении. Гальванопластика применяется при изготовлении разнообразных пресс-форм, отражателей, полых тонкостенных трубок из меди, никеля, железа, драгоценных металлов и металлической фольги. Этим методом также изготавливаются тонкие металлические сита с количеством отверстий, достигающим 10 тыс. штук на 1 см², и сложнейшие полые детали, используемые в микро-волновой и вычислительной технике.

Гальванопластическим методом можно изготовить изделия большой точности с любой чистотой обработки поверхности (например, с точностью размеров $\pm 1—5$ мк и с чистотой обработки 11—12-го классов) в зависимости от качества матрицы. Этот метод позволяет изготавливать очень сложные детали любой конструкции с толщиной стенок от нескольких микрон до десятков миллиметров. Размеры получаемых деталей ограничиваются только размерами электролитных ванн. Свойства электроосаждаемых металлов можно регулировать в довольно широких пределах. При определенном составе электролита и режиме электролиза осаждаемые металлы приобретают большую твердость и более высокий предел прочности, чем при нанесении другими способами. Этим способом можно осадить, например, никель любой нужной твердости от 100 до 400 единиц по Виккерсу. Предел прочности электролитической меди превосходит предел прочности деформированной меди.

Гальванопластический метод является высокоточным методом. Он применяется в основном для мелкосерийного, а в ряде случаев и для массового производства. К недостаткам метода относится плохое осаждение металла в острых углах и в узких углублениях (имеющих глубину больше ширины). Кроме того, для изготовления многих деталей требуется продолжительное время.

От правильного выбора материала матрицы и ее изготовления зависят точность и чистота обработки поверхности изделий.

Матрицы изготовляют из самых разнообразных материалов в зависимости от требований, предъявляемых к получаемым деталям: из пластичных органических материалов, стекла, нержавеющей стали, никеля, алюминия и его сплавов, цинковых сплавов, различных легкоплавких сплавов, свинца.

При применении матриц из непроводящих ток материалов на их поверхность специальными способами наносят электропроводный слой. Поверхность металлических матриц перед наращиванием покрывают тонкой разделительной пленкой, препятствующей сращиванию осадка с матрицей. Известны три вида таких пленок:

1) жировые или восковые, образующиеся в результате обливания матрицы растворенным в бензине воском, стеарином и т. п.;

2) химические, образующиеся, например, при обработке серебра раствором сернистого натрия или никеля слабым раствором двуххромовокислых солей; окисная пленка на легированных сталях, содержащих хром и никель, предотвращает сращивание осадка с матрицей;

3) порошкообразные, из которых в большинстве случаев используются графитные пленки.

Матрицы для гальванопластического наращивания подразделяются на два вида: одноразовые (разрушаемые) и постоянные (неразрушаемые). Разрушаемые матрицы применяются при изготовлении точных изделий сложных форм; они делятся на растворимые и выплавляемые. К первым относятся матрицы из алюминия, цинка и некоторых пластмасс, ко вторым — из легкоплавких сплавов и различных пластических материалов. Постоянные матрицы делают из стали, никеля, стекла; они применяются для изготовления изделий более простой конфигурации.

При изготовлении матрицы следует учитывать, каким способом ее будут отделять от наращенной детали. На поверхности постоянных матриц не должно быть расширяющихся углублений (так называемых «замков»). Присутствие их делает невозможным разъем детали и матрицы после наращивания. Во всех случаях при конструировании необходимо избегать острых и глубоких пазов, по возможности округляя контуры матриц. При

наличии в матрице вынимающихся вставок или стержней предусматриваются небольшие уклоны.

При выборе материала матриц для изготовления различных деталей нужно учитывать следующее.

1. Пластичные органические материалы и композиции подвержены усадке, в результате чего достигнуть точности в изготовлении из них матриц очень трудно и иногда невозможно. Для изготовления матриц из этих материалов требуются специальные пресс-формы или кокили, что делает их применение в мелкосерийном производстве неэкономичным.

2. Постоянные матрицы из нержавеющей стали, чугуна и других металлов, а также из стекла можно использовать для изготовления точных деталей, конструкция которых допускает разъем, и полуфабрикатов правильной формы с последующим механическим отделением наращенных изделий.

3. Легкоплавкие сплавы применимы при массовом производстве полых деталей сложной конфигурации. Матрицы из них изготавливаются только отливкой. Используя подобные матрицы, можно получить детали с точностью до 0,05 мм. Легкоплавкие сплавы содержат такие дефицитные металлы, как свинец, олово, кадмий. Литейные свойства этих сплавов недостаточно хороши, и для изготовления из них матриц требуются специальные формы или кокили, что делает этот способ явно нерациональным при производстве небольших серий сложных полых деталей.

4. Растворимые матрицы из алюминия, цинка и других металлов можно применять для изготовления сложных полых деталей любой конфигурации с точностью до 0,001—0,005 мм и любой чистотой обработки поверхности. Матрицы разрушаются при изготовлении изделий, а материал обычно больше не восстанавливается. Поэтому стоимость изготовления в этом случае выше, чем при применении матриц из других материалов.

При наращивании меди на различные пластические композиции из воска, парафина и т. п. матрицы из таких материалов предварительно подвергают графитированию дисперсным графитом или серебрят химическим путем для придания им электропроводности. Матрицы из легкоплавких пластических композиций отличаются значительной усадкой, наличием раковин, чувствительны к температурным изменениям, их механическая обработка затруднена. При использовании их нельзя получить точные изделия, поэтому в приборо- и машиностроении они почти не применяются.

Из термопластических материалов для изготовления матриц применяются главным образом термопластичные пластмассы — полистирол, полиэтилен и органическое стекло.

Матрицы из термопластичных материалов используют для изготовления некоторых изделий методом гальванопластики, например пресс-форм для литья и прессования пластмассы и моделей для точного литья.

При применении таких матриц особое внимание должно быть уделено созданию надежных контактов приспособления для наращивания со всеми участками матрицы, так как наносимый проводящий слой весьма тонок и легко нарушается. Поэтому рекомендуется монтировать матрицу на приспособления до нанесения проводящего слоя.

Технология гальванопластического наращивания на матрицы из термопластичного материала включает следующие операции.

1. Обезжиривание спиртом или другим растворителем, не реагирующим с материалом матрицы.

2. Промывка в теплой (30—40° С) проточной воде.

3. Протирка матриц порошком мела щеткой после смачивания их в 25%-ном растворе едкого натра (до полной смачиваемости поверхности матрицы водой).

4. Трехкратная промывка в теплой проточной воде.

5. Погружение в сосуд с дистиллированной водой на 2—3 мин. для охлаждения.

6. Обработка в 10%-ном растворе хлористого олова. При температуре 20° С продолжительность обработки составляет 10—15 мин., при более низкой температуре раствора продолжительность обработки увеличивается. Назначением этой операции является активирование поверхности и образование на ней первых центров кристаллизации.

7. Тщательная трехкратная промывка в проточной воде (погружением и под душем) до полного удаления следов олова.

8. Погружение на 5—10 мин. в дистиллированную воду.

9. Химическое серебрение.

Для серебрения готовят раствор, содержащий 10 г/л AgNO_3 , и раствор, содержащий 7 г/л NaOH . Оба раствора сливают, при этом образуется мутная жидкость с небольшим осадком на дне сосуда. Мутную часть раствора сливают, а в оставшуюся часть, содержащую осадок, добавляют 20—24 мл 25%-ного аммиака, в результате чего образуется прозрачная жидкость, содержащая комплексную соль серебра.

Если в растворе присутствуют взвешенные частицы, его следует отфильтровать.

Готовят необходимый для процесса серебрения восстановитель, растворяя 40 г сегнетовой соли в 1 л воды и 50 мл инвертированного сахара в 950 мл воды, и оба раствора смешивают. Для изготовления инвертированного сахара в 500 мл воды растворяют 75 г сахара рафинада и добавляют 10 мл 10%-ной серной кислоты. Колбу с раствором накрывают часовым стеклом и медленно нагревают на водяной бане 5—6 час.

При серебрении в сосуд из винипласта или оргстекла укладывают матрицу, заливают раствором для серебрения (2 объемные части) и выдерживают в течение 1 мин. Затем доливают восстановитель (0,5 объемной части на 3 части дистиллированной воды). Продолжительность серебрения 10—12 мин., температура 22—25°С. Во время серебрения раствор следует покачивать.

Для нанесения качественного слоя серебра на 1 дм² поверхности матрицы требуется 100 мл раствора для серебрения, 25 мл восстановителя и 150 мл дистиллированной воды.

Необходимые растворы для серебрения готовят за один день до употребления и хранят в темной посуде.

10. Тщательная промывка в проточной водопроводной воде.

11. Погружение на 2—3 сек. в раствор никелевого электролита с этиловым спиртом в соотношении 3:1.

12. Никелирование для затяжки поверхности матрицы более толстым слоем металла в электролите следующего состава:

Никель сернокислый $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, г/л	120
Борная кислота H_3BO_3 , г/л	44
Магний сернокислый $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, г/л	42
Спирт этиловый, мл/л	24

Температура электролита 22—24°С, pH=4,8—4,9.

Матрицу завешивают в ванну под током. Во избежание прилипания пузырьков воздуха модель либо осторожно встряхивают, либо протирают мягкой кисточкой, повертывая ее в горизонтальном положении под слоем электролита. Продолжительность обработки 15 мин.

Плотность тока при обработке повышают: первые 5 мин. 0,3 а/дм², следующие 5 мин. 0,5 а/дм² и последние 5 мин. 0,7 а/дм². После никелирования матрицу промывают в холодной воде.

13. Погружение в 10%-ный раствор серной кислоты.

14. Меднение в электролите следующего состава, г/л:

Медь сернокислая $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	250
Серная кислота H_2SO_4	50

Температура 18—25°С, плотность тока 3 а/дм², продолжительность обработки 15—20 мин.

15. Промывка.

16. Нарращивание слоя никеля или меди необходимой толщины.

17. Отделение матрицы от изделия.

В последнее время для изготовления пресс-форм для пресования изделий из пластических масс осаждают толстый слой сплава никель — кобальт в таком электролите, г/л:

Никель сернокислый $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	200
Кобальт » $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	19
Борная кислота H_3BO_3	30
Натрий хлористый NaCl	15

Температура 20—21° С, плотность тока 1 а/дм², рН=5,6.

При наращивании на неметаллические матрицы затяжку по проводящему слою можно также производить в электролите, г/л:

Медь сернокислая $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	140—150
Серная кислота H_2SO_4	10—12
Спирт этиловый $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	30—35

Температура 18—25° С, плотность тока 1—5 а/дм².

На матрицы из термопластичных материалов можно наносить тонкий проводящий слой вакуумным или катодным распылением.

Для создания проводящего слоя на матрицах вместо серебра можно применять химическое меднение.

Состав раствора для химического меднения, г/л:

Медь сернокислая $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	100
Едкий натр NaOH	100
20%-ный глицерин	100

Температура 18—25° С, время обработки 9—10 мин.

Перед началом меднения в электролит вводят 37%-ный раствор формалина (из расчета 1,5—2 мл формалина на 50 мл раствора).

Перед химическим меднением образцы обрабатывают в растворе двухлористого олова, промывают и активируют в растворе азотнокислого серебра, содержащем:

Серебро азотнокислое AgNO_3 , г/л	30
Спирт этиловый $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, мл	500
Вода, мл	500

Продолжительность обработки 50—60 сек. Встряхивание образцов при обработке обязательно.

Наращивание меди на матрицы из легкоплавких сплавов производится следующим образом. После отливки и механической обработки матрицы промывают в органических растворителях и обезжиривают в растворах, не содержащих значительных количеств едкой щелочи. Затем поверхность матриц подвергают специальной обработке для создания разделительного слоя. При выплавлении матрицы без разделительного слоя даже при очень низких температурах происходит взаимная диффузия между наращенным металлом и металлом матрицы, и матрица полностью не выплавляется. Чаще всего для изготовления легкоплавких матриц применяются следующие составы: 1) висмут 50%, свинец 27%, олово 13%, кадмий 10%, температура плавления 70° С; 2) висмут 44,5% и свинец 55,5%,

**Механические свойства электролитической меди,
осажденной из разных электролитов**

Электролит	Твердость по Вик- керсу	Относитель- ное удли- нение, %	Сопротив- ление раз- рыву, кг/мм ²
Сернокислый	40—85	15—40	23—47
Сернокислый без подогрева	65	—	До 70
Сернокислый с добавками	80—180	1—20	48—63
Фторборатный	40—75	6—20	11,9—28
Высокопроизводительный циани- стый	100—160	30—50	—
Высокопроизводительный циан- истый с реверсированием тока	150—200	6—9	70—74

температура плавления 124°С. Разделительный слой на таком сплаве образуется при анодной обработке в 10—20%-ных растворах серной кислоты или при погружении в раствор двуххромовокислого калия.

Медь на матрицы из нержавеющей сталей 1X18H9T осаждают непосредственно после их обезжиривания.

Медь на матрицы из алюминия и его сплавов наращивают после:

1) оксидирования в растворах фосфорной кислоты и последующего никелирования на толщину 1—3 мк;

2) контактного осаждения цинка и последующего никелирования на толщину 2—3 мк;

3) контактного цинкования с последующим утолщением слоя цинка в цианистом цинковом электролите до толщины 1,5 мк или непосредственного цинкования матрицы до указанной толщины слоя. После осаждения цинка наносят слой меди в цианистом обычном электролите при плотности тока 0,2—0,3 а/дм² и продолжительности осаждения 25—30 мин.

Торцы матриц и место контакта обычно рекомендуется защищать от наращивания колпачками из винипласта, которые привертываются винтами.

Удаляют матрицы из алюминия и его сплавов растворением их в щелочных растворах при температуре кипения. Для силумина и дюралюминия оптимальная концентрация раствора 400—500 г/л, для алюминия 300 г/л. Для ускорения вытравливания матриц, особенно из узких отверстий малого диаметра, рекомендуется применять наложение ультразвукового поля (частота 16 кгц, удельная мощность 1,3—2 вт/см³).

Для гальванопластического наращивания толстых слоев меди можно использовать сернокислые, борфтористоводородные и обычные цианистые быстродействующие электролиты. В сернокислых и цианистых электролитах осаждение необходимо вести реверсивным током, так как при этом не происходит обрастания краев матрицы, улучшается распределение меди на ее поверхности и повышаются механические свойства осадка.

Данные о механических свойствах меди, наращенной в различных электролитах, помещены в табл. 10.

ГЛАВА ДЕВЯТНАДЦАТАЯ

ОБОРУДОВАНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЦЕХОВ

§ 42. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПОДГОТОВКИ

Для широко распространенных в гальванических цехах операций шлифования и полирования пользуются станками различных конструкций. В крупных гальванических цехах с массовым и крупносерийным производством устанавливают для

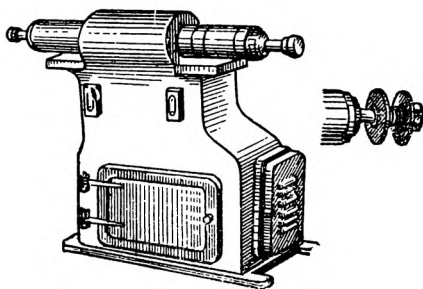


Рис. 19. Двухшпиндельный двусторонний шлифовально-полировальный станок (тип 385).

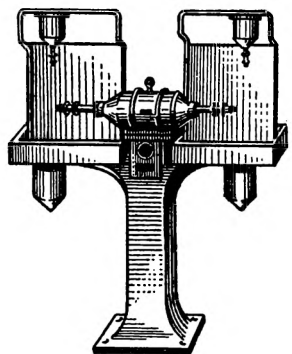


Рис. 20. Крацевальный станок с подачей жидкости при крацевании.

этой цели автоматические и полуавтоматические станки. На заводах с большой номенклатурой деталей и мелкосерийным производством используют обычные одно- или двухшпиндельные станки. Часто применяется шлифовально-полировальный станок, показанный на рис. 19. Для шлифования и полирования труднодоступных мест в профилированных деталях и обработки крупногабаритных изделий используют станки с гибким валом, а также электрические и пневматические дрели. Для трудоемких процессов шлифования и полирования профилированных деталей в приборостроении предназначены станки с уни-

версальной шлифовально-полировальной головкой, применяющиеся на многих промышленных предприятиях.

Для крацевания деталей обычно используют станки-моторы, имеющие удлиненный вал. Крацовочные щетки надевают и закрепляют на концах вала (рис. 20). В отдельных случаях крацевание можно производить непосредственно на полировально-шлифовальных станках.

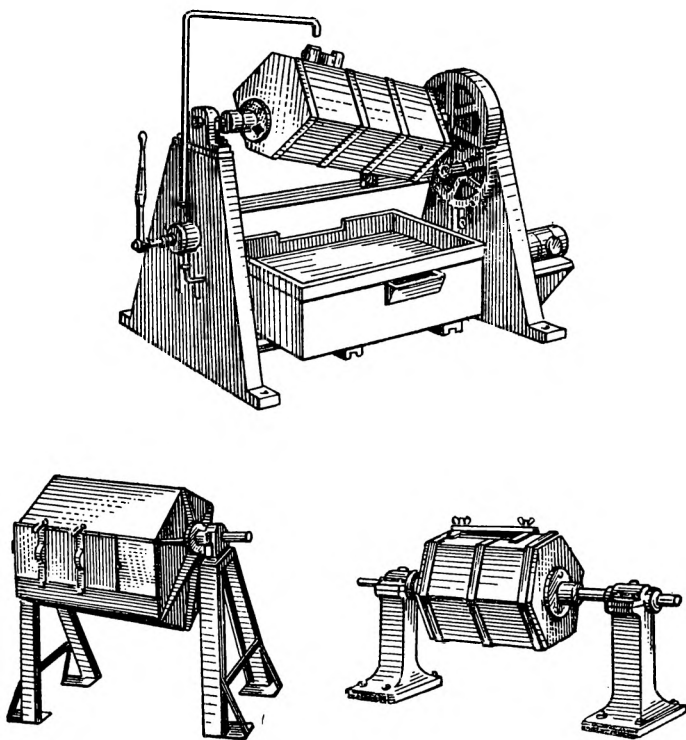


Рис. 21. Галтовочные барабаны.

Для галтовки деталей применяют вращающиеся барабаны и колокола самой разнообразной формы: цилиндрические, четырех- и шестигранные, бочкообразные и т. п. (рис. 21). Скорость вращения барабанов 15—60 об/мин, колоколов 3—6 об/мин. Время галтовки зависит от состояния поверхности изделий, скорости вращения и применяемого абразива. Обычно время галтовки для деталей с различной обработкой составляет (в часах):

Для кованных и литых стальных деталей	30—40
» штампованных	1—8
» отливок из цветных металлов	10—15
» механически обработанных деталей	1—4

Аппаратура для пескоструйной или дробеструйной обработки состоит в основном из пескоструйного аппарата или камеры и компрессорной установки с маслоотделителем. Подавать песок в пескоструйные аппараты можно разными способами: под действием силы тяжести, засасыванием в сопло сжатым воздухом или нагнетанием. Чаще других применяют пескоструйные аппараты, работающие по принципу нагнетания. Пескоструйные камеры бывают открытые и закрытые. В первом случае рабочий находится внутри камеры, а во втором — вне ее. В открытых камерах обрабатываются главным образом крупные изделия. При обработке небольших деталей могут применяться специальные пескоструйные или дробеструйные вращающиеся столы и барабаны.

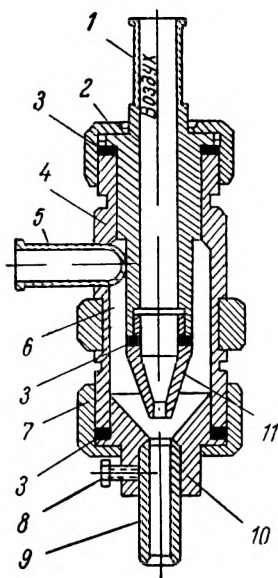


Рис. 22. Форсунка для гидрополирования.

1 — трубка; 2 — гайка; 3 — прокладки; 4 — корпус; 5 — штуцер; 6 — полость; 7 — гайка; 8 — винт; 9 — гильза; 10 — направляющая; 11 — насадка.

Производительность пескоструйного или дробеструйного аппарата зависит в значительной степени от давления сжатого воздуха и диаметра отверстия сопла, который равен 3—15 мм. Сопла для пескоструйных камер изготовляют чаще всего из белого чугуна. Они обычно служат одну смену, после чего приходят в негодность. Более стойкими являются сопла из победита; срок их службы 250—350 рабочих часов.

Для дробеструйной обработки применяется то же оборудование, что и для пескоструйной, при этом только увеличивается давление сжатого воздуха.

В связи со значительной вредностью процесса пескоструйная обработка повсеместно заменяется гидропескоструйной, при которой поверхность обрабатывают увлажненным песком, подаваемым в струе жидкости.

Для подводного шлифования и полирования применяются стальные барабаны различной конструкции, вращающиеся в стальных ваннах (барабанные ванны). Для уменьшения шума барабаны облицовывают различными пластическими материалами.

При гидроабразивной обработке, во многом сходной с пескоструйной, применяется специальная форсунка (рис. 22), в которую одновременно подаются через штуцер 5 абразивная жидкость и по трубке 1 сжатый воздух. Изделия обрабатываются струей жидкости, выбрасываемой сжатым воздухом через гильзу 9.

§ 43. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПОДГОТОВКИ И НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

В приборостроении для подготовки изделий к покрытию применяют в основном стационарные ванны.

Обезжиривают изделия химическим и электрохимическим путем в сварных прямоугольных ваннах, изготовленных из 3—5-миллиметровой листовой стали. Объем ванн зависит от размеров и количества обрабатываемых изделий. Ванны для обезжиривания в большинстве случаев снабжены подогревом и имеют специальные вентиляционные устройства, чаще всего — бортовые отсосы. В ваннах предусматривают специальные устройства «карманы» для удаления с поверхности раствора пены и масла.

Травильные ванны для черных металлов делают обычно из дерева и выкладывают изнутри кислотоупорным материалом. Так, для травильных растворов, действующих при температурах не выше 50°С, для внутренней обкладки применяется винипласт, один из лучших материалов в данном случае. При температуре травильного раствора свыше 50°С применяют футеровку из диабазовых плиток или эбонита, для серной кислоты применяется также свинцовая обкладка. Подогрев в таких случаях лучше всего осуществлять при помощи оцинкованных змеевиков, которые помещают внутрь раствора. Теплоносителем служат пар или горячая вода.

Для травления меди и ее сплавов лучше всего применять керамиковые ванны, требующие очень аккуратного обращения. Все ванны, в которых производится травление, должны быть оборудованы соответствующими вентиляционными устройствами.

Ванны для нанесения гальванических покрытий делают в основном из стали и в случае необходимости выкладывают изнутри различными изоляционными материалами. Для щелочных и цианистых электролитов не требуется специальной обкладки ванн изнутри. Однако во всех случаях применение ванн, выложенных изнутри изолирующими материалами, имеет свои преимущества. Такие ванны не допускают утечки тока через корпус, на них при электролизе не осаждается металл и не создаются дополнительные препятствия для равномерного распределения тока.

Для кислых электролитов применяются стальные ванны, выложенные внутри различными стойкими материалами. Материалы для облицовки внутренней части ванн выбирают в соответствии с составом раствора, для которого ванна предназначена. Для внутренней обкладки ванн широко применяется винипласт, главными достоинствами которого являются стойкость

в различных средах и легкая свариваемость при низких температурах ($200\text{--}250^\circ\text{C}$) под действием горячей струи сжатого воздуха. Electroдами при сварке служат прутки из винипласта. Кроме винипласта, для внутренней обкладки ванн используют резину, органическое стекло, азбовинил и пр.

Ванны, выложенные винипластом, применяются для кислого цинкования, лужения, кадмирования, меднения, никелирования, осаждения сплава свинец — олово, оксидирования алюминия и серебрения.

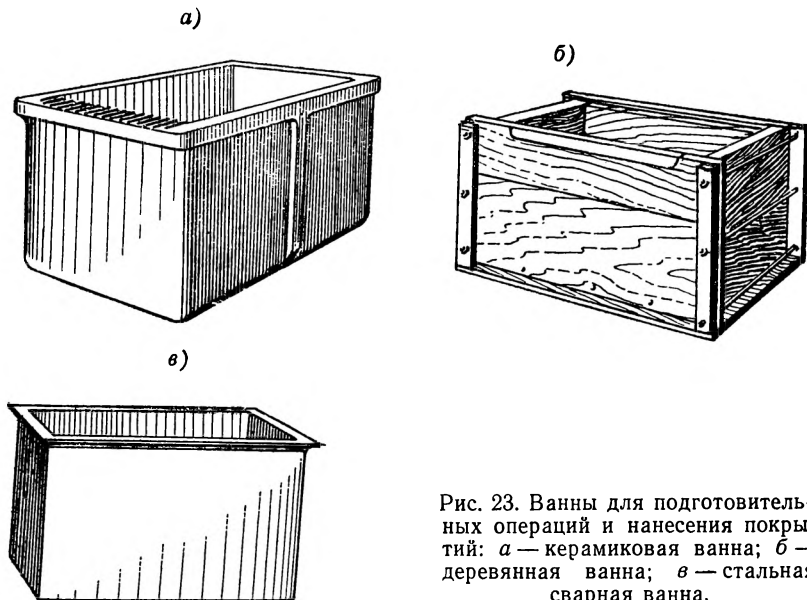


Рис. 23. Ванны для подготовительных операций и нанесения покрытий: *а* — керамиковая ванна; *б* — деревянная ванна; *в* — стальная сварная ванна.

В ваннах для хромирования используют внутреннюю обкладку из свинца или винипласта. Следует помнить, что винипласт не пригоден для эксплуатации при температуре выше $50\text{--}55^\circ\text{C}$.

В отдельных случаях для небольших установок со слабокислыми электролитами применяются деревянные ванны, внутреннюю поверхность которых иногда покрывают гудроном.

Для серебрения и золочения изготовляют фарфоровые, керамиковые или эмалированные ванны небольших размеров.

Для электрополирования в горячих электролитах используют ванны, выложенные свинцом и, в отдельных случаях, — ванны из специальной нержавеющей стали. Некоторые из перечисленных ванн показаны на рис. 23.

Конструкция ванны определяется режимом работы электролита. Если процесс ведется при сравнительно небольших плотностях тока, то применяют стационарные, или, как их иногда

называют, спокойные ванны, работающие без подогрева, перемешивания, непрерывной фильтрации и т. п. Большинство электролитов, в которых осаждение происходит при интенсифицированном режиме, требует подогрева, перемешивания и непрерывной фильтрации, для чего ванны оборудуют соответствующими специальными устройствами: бортовым вентиляционным отсосом и электроподогревателями (рис. 24).

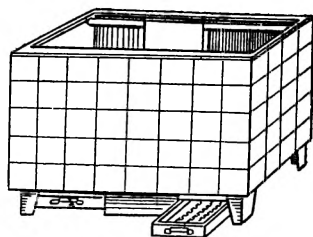


Рис. 24. Ванна с бортовым вентиляционным отсосом и электроподогревателем, выложенная снаружи облицовочной плиткой.

Подогревать электролит в ваннах можно паром, горячей водой, газом или электрическим током. Подогрев паром или горячей водой осуществляется при помощи пароводяных рубашек, находящихся снаружи ванны, или змеевиков, расположенных внутри нее. В последнее время для подогрева кислых электролитов вместо свинцовых с успехом применяют стеклянные змеевики из кварцевого

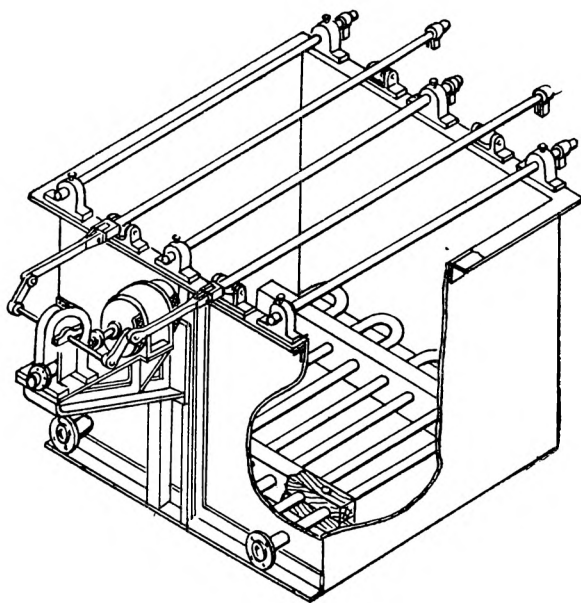


Рис. 25. Ванна с движущимися катодными штангами и подогревом при помощи змеевика.

стекла. Электрический подогрев ванн возможен при расположении нагревателей как с наружной стороны ванны, так и внутри электролита. Для непосредственного подогрева электролита ис-

пользуют специальные герметичные нагреватели ТЭНы, которые, если необходимо, облицовывают или покрывают свинцом.

Перемешивать электролит можно сжатым воздухом, механическими мешалками или движущимися штангами (рис. 25). Сжатый воздух, предназначенный для перемешивания, должен быть тщательно очищен от влаги, масла и других загрязнений. Давление воздуха должно составлять 0,5—1 атм.

Для фильтрации электролитов применяют различные устройства периодического и непрерывного действия. При фильтрации

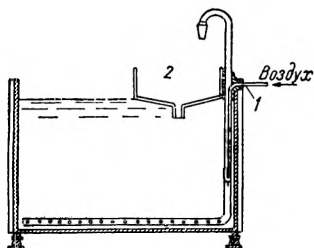


Рис. 26. Схема устройства аэрофильтра для непрерывной фильтрации электролитов.

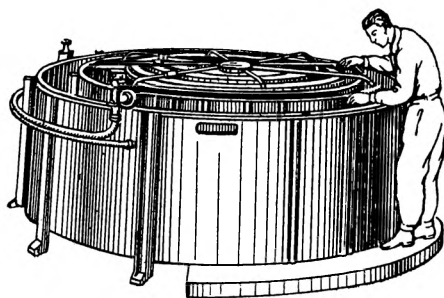


Рис. 27. Кольцевой полуавтомат.

электролит откачивается со дна ванны и пропускается через фильтр, затем снова подается в ванну. Для периодической фильтрации применяются передвижные фильтры, состоящие из насоса, фильтра, подающей и отводящей труб. Обычно передвижные фильтры обслуживают в цехе ряд ванн. Для непрерывной или периодической фильтрации в ряде случаев используют рамные фильтропрессы с диафрагмовыми насосами давлением 3—5 атм. Фильтропресс состоит из ряда рам и плит, чередующихся между собой. Между рамами и плитами прокладывают ткань, служащую фильтром. Электролит заполняет пустоты рам и фильтруется через ткань. Отфильтрованный раствор по каналам плит направляется к общей отводной трубе. Такие фильтропрессы имеют значительную производительность (3—5 м³/час).

Весьма эффективен аэрофильтр (рис. 26), часто применяющийся в гальванических цехах. Воздух поступает по трубке 1, вставленной в другую трубу, имеющую отверстие для засасывания электролита. Выходя из трубки, воздух захватывает электролит и поднимает его вверх по трубе, откуда электролит

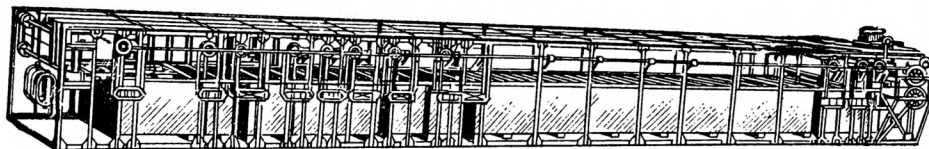


Рис. 28. Автоматическая установка для покрытия деталей.

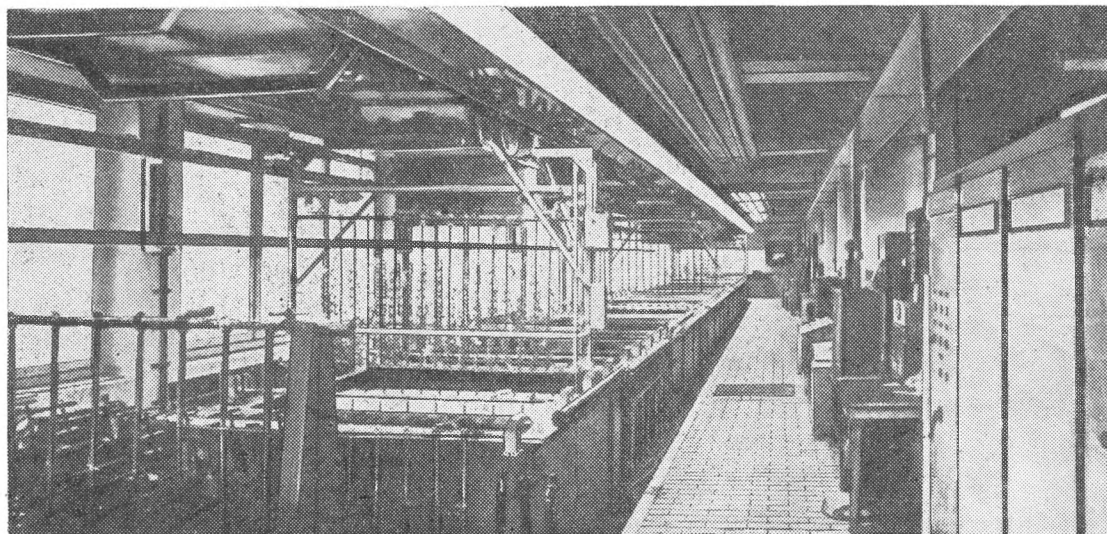


Рис. 29. Автоматическая линия с программным управлением для нанесения гальванических покрытий.

поступает в фильтр 2. Отфильтрованный электролит стекает обратно в ванну.

Для механизации процессов подготовки и нанесения гальванических покрытий все чаще применяются полуавтоматические и автоматические ванны. В полуавтоматических установках изделия транспортируются на подвесках от места загрузки к месту выгрузки. При этом точно выдерживаются заданный режим и время обработки, улучшается качество наносимых покрытий, а также сокращаются затраты рабочего времени. Полуавтоматы бывают круглые, кольцевые (рис. 27), овальные

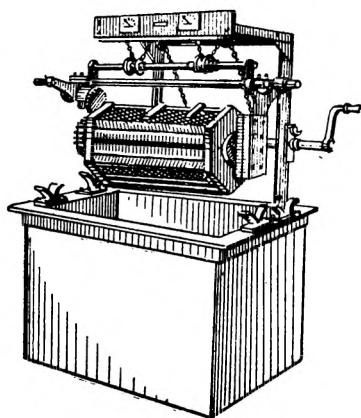


Рис. 30. Барабан для покрытия мелких деталей и крепежа.

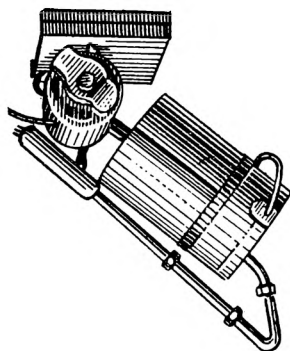


Рис. 31. Настольный колокол для покрытия очень мелких деталей.

или прямолинейные в зависимости от формы ванны. В автоматических установках (рис. 28) механизировано перемещение изделий из одной ванны в другую в соответствии с технологическим процессом. Таким образом, автоматические установки выполняют все операции по покрытию, начиная с подготовки и кончая промыванием и даже сушкой. В настоящее время все шире применяются автоматизированные установки с программным управлением (рис. 29) для нанесения гальванических или химических покрытий при различных режимах и по различным технологическим схемам. Автоматические установки рентабельны в цехах с большой производственной программой и наличием большого количества однотипных изделий.

Покрытие мелких изделий в обычных ваннах затруднительно и неэкономично. Поэтому мелкие изделия покрывают в специальных установках — вращающихся барабанах (рис. 30) или колоколах самых разнообразных конструкций, процесс покры-

тия в которых протекает весьма медленно. Настольный колокол для покрытия очень мелких деталей показан на рис. 31.

В настоящее время широко применяются так называемые колокольные ванны (рис. 32), оказавшиеся наиболее экономичными в отношении расходования электролита и обеспечивающие сравнительно быстрое отложение нужного слоя покрытия на изделиях. Колокольная ванна представляет собой колокол из винипласта или другого изоляционного материала, вращающийся в ванне с электролитом. Аноды в этой установке не находятся внутри колокола, что сопряжено с рядом неудобств; их завешивают в ванну по бокам вращающегося колокола. На дне в колоколе имеется специальный контакт, соединенный

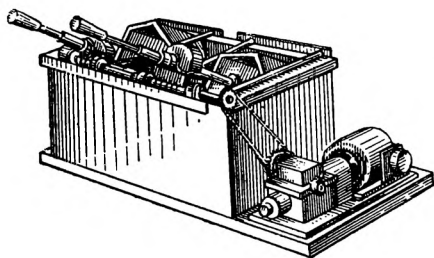


Рис. 32. Колокольные ванны для покрытия мелких деталей и крепежа.

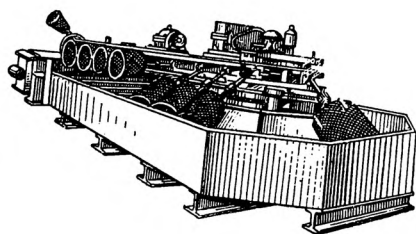


Рис. 33. Колокольный автомат для покрытия крепежа.

с катодной штангой ванны. Выгружают изделия перевортыванием колокола при помощи специального рычага.

Кроме автоматов для покрытия изделия на специальных приспособлениях, применяются колокольные автоматы для покрытия крепежа и мелких деталей (рис. 33); в них колокол автоматически переходит из одной ванны в другую, выполняя все операции, согласно заданному технологическому процессу.

Для завески деталей в ванны используют различные подвески («елки», рашки, зажимы, крючки). Подвески обычно изготовляют из меди или латуни, в отдельных случаях применяют бронзу и сталь. Сечение подвески должно обеспечивать прохождение нужных токов без значительного нагрева, а также правильное положение деталей в электролите (наиболее равномерный доступ тока ко всем участкам детали, отсутствие газовых мешков и взаимного экранирования). Места подвески, контактирующие с деталями, необходимо изолировать перхлорвиниловыми или эпоксидными лаками в несколько слоев (см. § 7).

§ 44. ЭЛЕКТРООБОРУДОВАНИЕ

Все гальванические процессы протекают в основном под действием постоянного тока низкого напряжения. Источником постоянного тока в гальванических цехах являются динамома-

шины, выпрямители разных конструкций и в отдельных случаях аккумуляторы. Низковольтные динамомашины постоянного тока, изготавливаемые специально для гальванических цехов, имеют чаще всего напряжение 6/12 в и рассчитаны соответственно на силу тока 500/250, 750/375, 1000/500, 1500/750 а и т. д. Максимальная сила тока для динамомашин данного типа (согласно ГОСТ) 10 000/5000 а. Динамомашинa расположена на одном валу с мотором и весь агрегат укреплен на чугунной плите. Каждую динамомашину при необходимости можно переключить с 6 на 12 в и обратно.

Из выпрямителей разных систем в гальванических цехах все более широко применяются селеновые и купроксные. Выпускаемые выпрямители рассчитаны на силу тока от двухсот до нескольких тысяч ампер; они во многих случаях вытесняют динамомашины постоянного тока. К их достоинствам следует отнести прежде всего возможность создания индивидуального питания почти для каждой из ванн (в соответствии с потребляемой силой тока) и установления выпрямителей непосредственно у ванны, а также отсутствие в них трущихся и быстро изнашивающихся частей (что упрощает их обслуживание), бесшумность и сравнительно небольшие габариты. Селеновые выпрямители более устойчивы в работе, выдерживают большее напряжение выпрямленного тока и нормально работают при более высокой температуре. В настоящее время применяются выпрямители, работающие на полупроводниках (высокоамперных германиевых и кремниевых диодах). Эти выпрямители отличаются меньшими размерами и весом, высоким к. п. д. (приближающимся к 90%) и обеспечивают устойчивую работу установок.

Аккумуляторы используют исключительно в небольших установках для покрытия драгоценными металлами, где применяется очень низкая плотность тока.

Для регулирования силы тока, поступающего для питания электролитической ванны, применяются реостаты. Реостаты бывают различных типов. Регулирование силы тока реостатом происходит в результате введения в цепь дополнительного сопротивления определенной величины. Реостат, чаще всего рубильникового типа, устанавливают на электрошите каждой ванны. Если динамомашинa обслуживает одну ванну, то регулировать ток можно шунтовым реостатом, включенным в обмотку возбуждения машинь. При индивидуальном питании ванны от выпрямителя ток на ванне можно регулировать с помощью автотрансформатора, изменяющего напряжение тока, питающего выпрямитель. Для контроля напряжения и силы тока на электрошите каждой ванны смонтированы вольтметр и амперметр.

ГЛАВА ДВАДЦАТАЯ

ПРИБОРЫ ДЛЯ АВТОМАТИЧЕСКОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПОКРЫТИЯ

Очень важным фактором, способствующим росту культуры производства, увеличивающим производительность труда и делающим технологический режим наиболее устойчивым и экономичным, а также повышающим качество покрытий, является автоматическое регулирование режимов покрытия. В настоящее время разработан ряд приборов, дающих возможность автоматически регулировать режим и частично состав электролита.

Широко внедряются в промышленность аппараты различных конструкций для автоматического регулирования плотности тока (АПТ-200 и пр.), реверсирования тока (АРТ-200, АРТ-400 и пр.), измерения толщины покрытия в процессе осаждения и регулирования температуры электролита, а также для автоматического регулирования величины pH и уровня электролита.

В последнее время разработаны и внедряются в промышленность приборы комплексного типа (АГ-1, АГ-2, ПУРП и пр.), которые обеспечивают одновременно автоматическое регулирование и контроль основных режимов электролиза.

Прибор автоматического регулирования плотности тока АПТ-200, наиболее распространенный в промышленности, имеет следующие характеристики: выпрямленный ток 150—200 а; выпрямленное напряжение 6 в; пределы автоматического регулирования плотности тока до 5 а/дм²; точность регулирования плотности тока ± 10 —15%.

Принцип его работы в основном заключается в том, что при изменении заданной плотности тока на деталях, находящихся в ванне, одновременно изменяется ток, проходящий через датчик и цепь управления прибора, и включается электродвигатель на правое или левое вращение. При вращении вала электродвигателя меняется положение скользящего контакта реостата, включенного последовательно в цепь гальванической ванны, и соответственно меняется нагрузочный ток ванны. При индивидуальном питании ванны скользящий контакт устанавливается

на автотрансформаторе и, меняя свое положение, изменяет напряжение, питающее выпрямитель тока.

Направление вращения электродвигателя изменяется через промежуточное реле балансирным реле, имеющим две катушки. Одна катушка является задающей, другая — исполнительной. По амперметру задающей катушки устанавливают заданную плотность тока: исполнительная катушка автоматически воздействует на контактный якорь реле в зависимости от изменения поверхности деталей, загруженных в ванну, и устанавливает в цепи ванны ток в соответствии с заданной плотностью. В том случае, когда токи в обеих катушках равны, контактный подвижной якорь балансирного реле находится в нейтральном разомкнутом положении.

При загрузке и выгрузке деталей ток в исполнительной катушке соответственно возрастает или падает, соответствующий контакт реле замыкается, электродвигатель вводит или выводит сопротивления реостата до уравнивания токов в исполнительной и задающей катушках.

Для поддержания постоянства заданной плотности тока в ванне автомат изменяет сопротивление в цепи ванны или уменьшает напряжение источника тока, а следовательно, и суммарную силу тока в ванне в зависимости от изменения величины поверхности загруженных в нее деталей. При пользовании этим прибором отпадает необходимость подсчитывать загрузку и регулировать силу тока на ванне.

Реверсивные устройства, применяющиеся для интенсификации процесса электроосаждения и улучшения качества покрытия, представляют собой конструктивное соединение контактора и датчика времени. Например, прибор АРТ-200 состоит из силового контактора, рассчитанного на коммутацию сравнительно небольших токов (для гальванотехники) при низком напряжении, и электронного реле времени, обеспечивающего в больших интервалах установку требуемого цикла реверсирования. Характеристики прибора: пределы реверсирования тока 0,1—200 а; продолжительность катодного процесса 0,5—15 сек; продолжительность анодного процесса 0,1—5 сек.

Для ванн, потребляющих большие токи, обычно используют устройства для изменения полярности тока в обмотке возбуждения генератора постоянного тока, питающего ванну, вследствие чего меняется направление тока в цепи постоянного тока питания.

Действие прибора типа КГП, измеряющего толщину покрытия на контрольной пластинке в процессе осаждения, основано на изменении индуктируемых колебательным контуром токов в зависимости от толщины пластинки. Этот прибор дает возможность измерять толщину любого покрытия непосредственно в ванне при помощи специального устройства, погружаемого

В электролит, и получать сигнал об отложении нужной толщины покрытия.

Характеристики прибора 2КГП: диапазоны измерения толщины покрытия 1—30 мк, погрешность измерения $\pm 10\%$.

Автоматическое регулирование температуры электролита при электрическом нагреве осуществляется с помощью специальных терморегуляторов, выпускаемых отечественной промышленностью, а также при использовании в качестве термодатчика ртутного контактного термометра (ТКМП, ТКМУ) и простейшей электронной либо релейной схемы. Точность регулирования при электрическом подогреве $\pm 1^\circ\text{C}$, а при паровом или водяном — меньшая.

Приборы комплексного типа, разработанные совсем недавно, внедряются на ряде предприятий. Прибор контроля и управления режимами гальванических процессов ПУРП-1 обеспечивает автоматическое регулирование плотности тока и температуры электролита, непосредственный контроль толщины покрытий на деталях в процессе электроосаждения и реверсирования тока по нужному циклу. Конструкция и схема прибора предусматривают сигнализацию об окончании процесса (при достижении требуемой толщины покрытия).

Прибор ПУРП-1 (рис. 34) состоит из двух частей: контрольно-регулирующего прибора и силовой установки (для питания выпрямленным током гальванической ванны). К прибору прилагаются два датчика — датчик плотности тока и толщины покрытия и термодатчик. Прибор можно использовать не только при комплексной работе всех блоков, но и при работе одного или нескольких блоков.

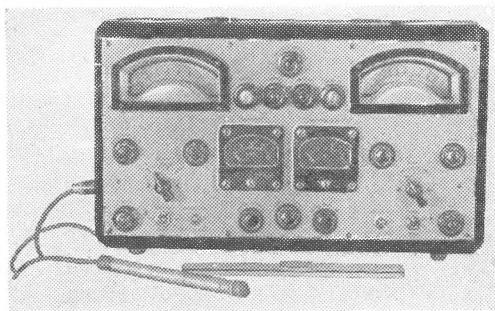
Характеристики прибора:

Диапазон регулирования плотности тока, $a/\text{дм}^2$	0—20
Предел автоматического поддержания плотности тока, $a/\text{дм}^2$	0,2—20
Пределы реверсирования тока нагрузки, a	0—200
Время реверсирования, сек.:	
катодный процесс	0,5—13
анодный »	0,1—5
Диапазон измерения толщины покрытия, мк	0—35
Точность автоматического поддержания плотности тока, %	± 10 —15
Точность установки цикла реверсирования, %	5
Автоматическое поддержание температуры электролита, $^\circ\text{C}$	+40—45
Погрешность измерения толщины покрытия, %	± 10 —15

В настоящее время разработан более усовершенствованный прибор ПУРП-2 с питанием от германиевых выпрямителей, рассчитанный на ток 400 а.

Поддержание строго постоянной величины рН электролита для некоторых процессов (например, никелирования) особенно

а)



б)

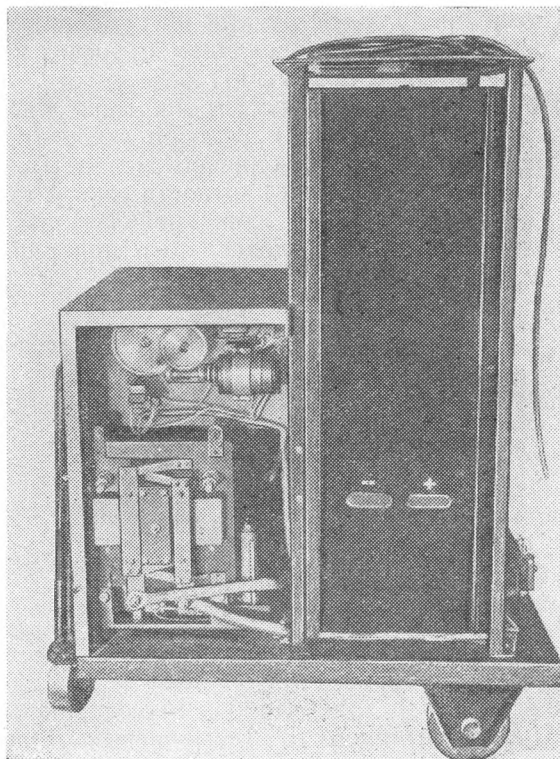


Рис. 34. Прибор ПУРП: а — прибор управления; б — си-
ловая часть с реверсивным устройством.

важно. На ряде предприятий внедрен прибор, автоматически регулирующий величину рН никелевого электролита. Регулирование заключается в непрерывном измерении величины рН электролита специальным потенциометром, соответствующие электрические импульсы которого передаются на специальные дозировочные устройства, обеспечивающие поступление в электролит кислоты или щелочи до установления нужной величины рН.

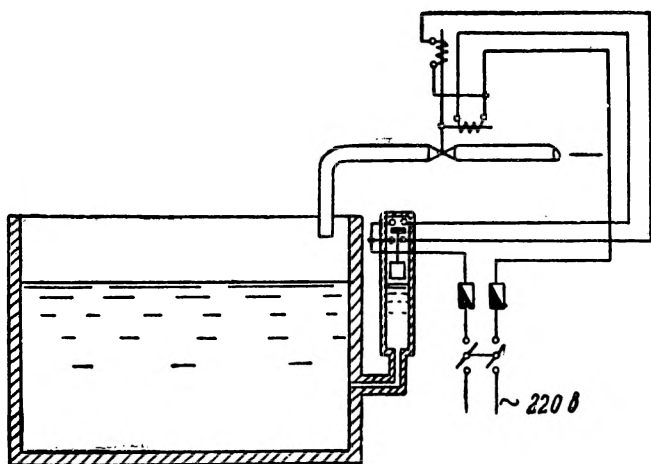


Рис. 35. Устройство для автоматического поддержания постоянного уровня электролита.

В процессе электролиза значительно уменьшается объем быстродействующих электролитов или электролитов, работающих при высоких температурах, за счет испарения воды. В результате изменения объема меняется концентрация компонентов, и работа электролита может нарушиться. Поэтому своевременное поддержание должного уровня электролита очень важно. Устройство, регулирующее уровень электролитов, показано на рис. 35. В этом приборе отметчиком уровня является поплавков, находящийся в сосуде, сообщаемом с ванной. При снижении уровня электролита поплавков опускается и замыкаются нижние контакты, включающие клапан, запирающий трубопровод, через который подводится вода или электролит. При достижении нужного уровня электролита поплавков, поднимаясь, замыкает верхние контакты, клапан выключается и запирает трубопровод.

ГЛАВА ДВАДЦАТЬ ПЕРВАЯ

КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ПОКРЫТИЙ

Покрытия, нанесенные на поверхность деталей, отвечают своему назначению только в том случае, если они удовлетворяют определенным требованиям. Эти требования различны для разных условий эксплуатации деталей, но во всех случаях покрытие должно быть плотным, гладким, без поверхностных дефектов, и иметь достаточно прочное сцепление с основным металлом. Контроль качества электрохимических и химических покрытий включает: 1) контроль по внешнему виду; 2) проверку толщины покрытия; 3) определение пористости покрытия; 4) испытание на сцепление покрытия с основным металлом; 5) определение механических свойств покрытия; 6) испытание на коррозионную устойчивость.

Контроль покрытия по внешнему виду для обнаружения поверхностных дефектов заключается в наружном осмотре каждой детали невооруженным глазом или через лупу десятикратного увеличения.

При контроле покрытий большой партии (не менее нескольких сот) изделий небольших размеров, в том числе крепежных деталей (болты диаметром до 6 мм и гайки до 10 мм), проверяют 0,5—1,5% изделий из партии, но не менее 15 деталей. Если пробные детали качественные, то вся партия считается годной, в противном случае вся партия бракуется и поступает на переделку.

В определении качества покрытия толщина слоя играет большую роль. Поэтому после внешнего осмотра одной из основных операций контроля является определение толщины слоя покрытия.

Различают среднюю расчетную величину толщины покрытия и местную толщину. Для гальванических покрытий средняя расчетная толщина может быть определена расчетным путем в зависимости от плотности тока и времени электролиза (выход по току известен) или при помощи взвешивания деталей до и после покрытия. Последний способ иногда применяют при покрытии мелких деталей драгоценными металлами. Можно также рас-

творить слой покрытия и аналитически определить в растворе количество растворенного металла или взвешивать детали до и после снятия покрытия. Среднюю толщину покрытия рассчитывают исходя из величины покрываемой поверхности и удельного веса металла покрытия.

Местная толщина слоя покрытия зависит от конфигурации детали, рассеивающей способности электролита и расположения деталей в ванне. Определять местную толщину покрытия можно различными методами, например: капельным, струйным, электроструйным, магнитным, при помощи радиоактивных изотопов, ультразвука и т. п. При определении капельным, струйным и электроструйным методами покрытия разрушаются и поэтому с их помощью можно осуществить лишь выборочный контроль деталей. Остальные методы позволяют проверять толщину слоя без разрушения покрытия, а следовательно, контроль качества изделий может быть 100%-ным. Кроме того, остальные методы более точны и дают возможность быстрее производить проверку толщины слоя.

При проведении выборочного контроля толщину покрытия определяют в каждой партии деталей. Для этой цели от каждой партии отбирается проба в количестве 3—5%, но не менее трех деталей. Толщину покрытия можно определить на контрольных образцах, изготовленных из того же металла, что и детали, и покрываемых вместе с деталями.

В цеховых условиях часто применяют метод приближенного определения толщины слоя по наблюдению скорости растворения покрытия каплей раствора — *капельный* метод. Толщину покрытия при капельном методе рассчитывают по формуле

$$\delta_{\text{местное}} = (n-1)k,$$

где n — количество капель, израсходованное при испытании;

k — толщина покрытия, снимаемая при температуре измерения одной каплей за определенный отрезок времени, *мк*.

Для определения толщины слоя никеля капельным методом на поверхность тщательно обезжиренной детали наносят каплю раствора такого состава, *мл*:

Серная кислота H_2SO_4 (уд. в. 1,84 г/см ³) .	20
Азотная » HNO_3 (уд. в. 1,4 г/см ³)	80
Вода дистиллированная	540

При температуре 18—20° С капля раствора за 1 мин. снимает слой никелевого покрытия толщиной 3 *мк*.

Чтобы определить толщину медных покрытий, берут раствор, содержащий 44 г/л AgNO_3 . Одна капля этого раствора при

температуре 17—20° С в течение 1 мин. удаляет слой меди в 1 мк.

Для определения толщины оловянных покрытий используют раствор:

Соляная кислота HCl (уд. в. 1,19 г/см ³), мл	100
Азотная » HNO ₃ (уд. в. 1,4 г/см ³), мл	25
Железосинеродистый калий K ₃ Fe(CN) ₆ , г/л	0,05
Вода, мл	25

Капля такого раствора при 18° С за 1 мин. снимает 4 мк олова.

Толщину цинкового покрытия определяют 9н раствором серной кислоты, содержащим 1% железосинеродистого калия K₃Fe(CN)₆. Капля указанного раствора при 18° С за 0,5 мин. снимает 5,5 мк цинка.

Для определения толщины кадмиевого покрытия применяется раствор, г/л:

Калий йодистый KJ	200
Йод кристаллический J	100

При 18° С капля раствора снимает 2 мк кадмия.

Чтобы определить толщину серебряного покрытия, используют раствор такого состава:

Азотная кислота HNO ₃ (уд. в. 1,4 г/см ³), г/л	100
Вода дистиллированная, мл	100

Одна капля раствора при 18° С за 30 сек. снимает 3 мк серебра.

Толщину свинцового покрытия можно определить, применив раствор, содержащий 420 г/л азотной кислоты (уд. в. 1,4 г/см³). Капля раствора при 20° С за 0,5 мин. растворяет 1,35 мк свинца.

Толщину слоя хрома можно измерить нанесением капли раствора, содержащего 325 г/л соляной кислоты (уд. в. 1,19 г/см³). При 18° С капля раствора снимает за 1 мин. около 1 мк хрома.

Капельный метод неудобен для определения толщины покрытия на многих профилированных деталях. Скорость определения этим методом невысока. Поэтому часто пользуются *струйным* методом определения толщины покрытия, отличающимся повышенной точностью и более быстрым. Струйный метод заключается в том, что раствор, падая струей на испытуемый участок, быстро стекает с него, растворяя металл покрытия. По продолжительности растворения определяют толщину слоя покрытия. В зависимости от падения струи растворителя на деталь — с перерывами или непрерывно — струйный метод разделяется на струйный периодический и струйный объемный. При текущем цеховом контроле толщины покрытия обычно поль-

зуются струйным периодическим методом, а струйный объемный метод применяется в лабораторных условиях для эпизодических определений.

Схема установки для определения толщины покрытия струйным периодическим методом приведена на рис. 36. К обычной бюретке сверху припаивают воронку 4 с отводной трубкой 5. В воронку помещают термометр. Раствор из склянки 1 при помощи сифона 2 через кран 3 с капилляром и воронку попадает в бюретку. Нижний конец бюретки соединяют резиновой трубкой с капилляром, оттянутым таким образом, чтобы при полном открытии крана 7 и постоянном уровне раствора через воронку за 30 сек. вылилось $10 \pm 0,5$ мл раствора. Конец сифона соединяют с таким же капилляром для того, чтобы количество жидкости, вытекающей из сифона при открытии крана 3, равнялось количеству жидкости, вытекающей за то же время из капилляра 8. При испытании краны 3 и 7 должны быть открыты полностью. Избыток раствора при перерывах течения струи и кратковременном закрытии крана 7 выливается через отводную трубку в колбу 6.

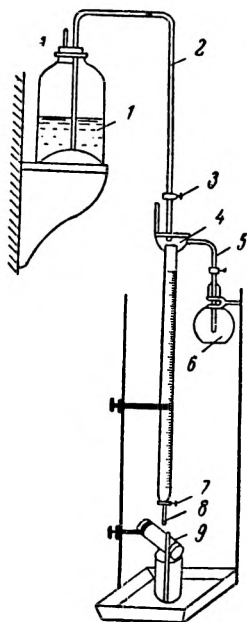


Рис. 36. Схема установки для определения толщины покрытий струйным периодическим методом.

Для определения толщины покрытия по этому методу тщательно обезжиренную, промытую и высушенную деталь 9 укрепляют на штативе таким образом, чтобы капилляр был расположен на расстоянии 4—5 мм от поверхности детали и чтобы угол между осью капилляра и поверхностью покрытия был равен 45° . Испытания ведут до тех пор, пока в точке падения струи не обнажится металл изделия. Толщину покрытия определяют по формуле

$$h_{\mu} = \frac{t}{k},$$

где h_{μ} — толщина покрытия, мк;

t — продолжительность действия струи, сек.;

k — продолжительность растворения испытуемого покрытия толщиной 1 мк при температуре ($^{\circ}\text{C}$), сек.

Данные о применяемых растворителях для наиболее широко распространенных покрытий приводятся в табл. 11.

Электроструйным методом можно быстро и более точно, чем при струйном методе, определить толщины покрытия. Метод

Растворители металлических покрытий

Покрытие	Основной металл	Растворитель	Значение k для различных температур ($^{\circ}\text{C}$), сек.							
			15	16	17	18	19	20	21	22
Цинк	Железо	Аммоний азотнокислый NH_4NO_3 70 г/л								
		1н соляная кислота HCl 70 мл Медь сернокислая $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 7 г/л	1,75	—	1,63	—	—	—	—	1,4
Медь	Железо	Железо хлорное $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 150 г/л								
		Сурьма хлористая SbCl_3 31 г/л	1,9	—	1,6	—	—	1,43	—	—
Никель матовый	Железо, медь	Железо хлорное $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 150 г/л								
		Медь сернокислая $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 100 г/л Уксусная кислота CH_3COOH (ледяная) 250 мл	5,3	—	4,70	—	—	4,3	—	3,85

основан на электрохимическом растворении покрытия под действием струи раствора, вытекающей с определенной скоростью из капилляра, в который впаяна платиновая проволочка — электрод. Конец растворения покрытия фиксируется по изменению электродвижущей силы гальванической пары (платина — определяемое покрытие), возникающей при замыкании цепи струей раствора и изменяющейся в момент обнажения основного металла. Изменение отмечается отклонением стрелки микроамперметра. Расчет толщины покрытия производят в зависимости от времени, затраченного на растворение покрытия.

Магнитный метод основан на изменении магнитного поля, обусловленном наличием немагнитного металла, а также металла, обладающего меньшей, чем покрываемый металл, маг-

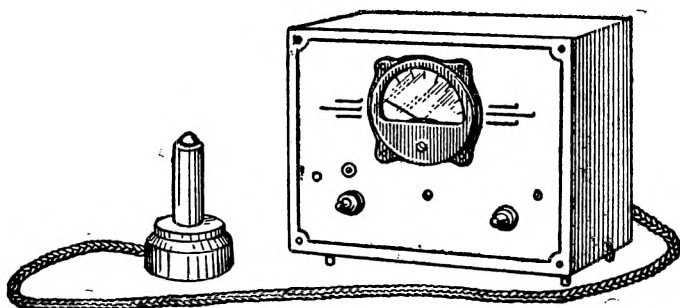


Рис. 37. Прибор ИТП-5 для измерения толщины покрытий.

нитной проницаемостью. В отрывных приборах такого типа толщину немагнитных гальванических покрытий на стали определяют по изменению силы отрыва постоянного магнита или электромагнита от поверхности детали с гальваническим покрытием. Имеются приборы, действие которых основано на изменении магнитного потока в цепи, образованной сердечником электромагнита и деталью, а также на других принципах.

В настоящее время существует значительное количество приборов для измерения толщины покрытия магнитным способом. Для применения в заводских условиях можно рекомендовать отрывной прибор ИТП-5 (рис. 37), пригодный для измерения толщин от 1 до 25 мк с точностью измерения $\pm 5\%$. Этим прибором можно измерять покрытие на деталях любой формы за 10—15 сек.

Измерение толщины гальванических покрытий при помощи *радиоактивных изотопов* (рис. 38) основано на способности отражения частиц, возникающих при радиоактивном распаде.

В данном случае используется пучок β -частиц, испускаемых радиоактивным изотопом (таллий-204) и направляемых на покрытую деталь. При этом часть β -частиц отражается, и по интенсивности отраженного β -излучения определяют толщину слоя покрытия.

Измерение толщины покрытия сводится к установке детали на вкладыше в верхней части прибора и регистрации величины отклонения стрелки микроамперметра.

Точность определения зависит от площади поверхности детали и разности Δz порядковых номеров материалов покрытия

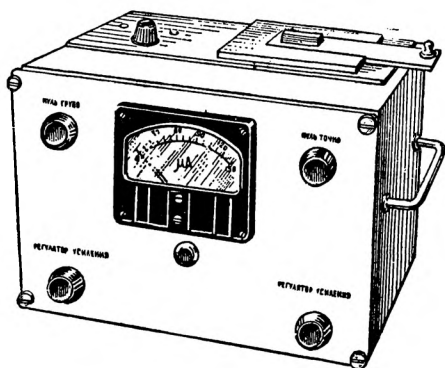


Рис. 38. Прибор для измерения толщины покрытия при помощи радиоактивных изотопов.

и детали (по таблице Менделеева). При $\Delta z \geq 15$ и площади контролируемой поверхности $2-3 \text{ см}^2$ относительная погрешность составляет $\pm 5-10\%$; с уменьшением Δz и площади погрешность возрастает. Этим прибором можно определить толщину любого покрытия при условии, что $\Delta z \geq 4$. Продолжительность одного измерения $15-20$ сек. Прибор работает устойчиво, и обращение с ним вполне безопасно. Из применяющихся в настоящее время приборов этого типа наиболее распространен прибор УМТ-3.

Пористость покрытий играет значительную роль в определении их качества. Для определения пористости применяют как химические, так и электрохимические способы.

Определение пористости цинкового покрытия при помощи анодной обработки производят в электролите, состоящем из 40 г/л желтой кровяной соли и 2 г/л сернокислого натрия. Погруженная в указанный раствор деталь служит анодом. Катодом служит свинцовая пластинка. Электролиз ведут при напряжении $4 \pm 0,4 \text{ в}$ в течение 5 мин. Деталь после промывки высушивают фильтровальной бумагой. В местах пор после испытаний появляются синие точки. Пористость кадмиевых покрытий определяют таким же способом, но время анодной обработки снижают до $1,5-2$ мин.

Оловянные покрытия для определения пористости подвергают анодной обработке в электролите, имеющем в составе по 10 г/л красной кровяной соли и кристаллического сернокислого натрия. Режим обработки такой же, как и при определении пористости цинковых покрытий.

Для определения пористости никелевого, хромового, медного, серебряного и золотого покрытий на предварительно обезжиренную, промытую и высушенную деталь накладывают фильтровальную бумагу, пропитанную специальным раствором (табл. 12). При испытании медного покрытия бумагу после наложения дополнительно смачивают тем же раствором, наложив сверху пропитанную им полоску фильтровальной бумаги. По истечении времени обработки (указанного в табл. 12) бумагу снимают, промывают и высушивают. В местах пор образуются пятна различного цвета. Количество пор на 1 см^2 поверхности подсчитывают, наложив на бумагу стекло, размеченное на квадратные сантиметры.

Таблица 12

Состав раствора для определения пористости покрытий
и цвет пятен в местах пор при обработке

Покрытие	Состав раствора, г/л	Время выдерж- ки, мин.	Цвет пятен в ме- стах пор
Никелирование меди и ее сплавов	Красная кровяная соль $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 10	10	Красно-бурый
Никелирование ста- ли с подслоем меди	Натрий хлористый NaCl 20	10	Синий (сквозные поры до стали). Красно-бурый (поры до меди)
Хромирование ста- ли с подслоем меди и никеля	Красная кровяная соль $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 10 Аммоний хлористый NH_4Cl 30	10	Синий (поры до ста- ли) Красно-бурый (поры до меди)
Хромирование меди и ее сплавов	Натрий хлористый NaCl 60	10	Желтый (поры до никеля) Красно-бурый
Серебрение меди и ее сплавов	Красная кровяная соль $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 10 Натрий хлористый NaCl 20	10	Красно-бурый
Золочение меди и ее сплавов		10	
Серебрение стали с подслоем меди		20	Синий (поры до стали) Красно-бурый (поры до меди)
Меднение стали		20	Синий

Контроль прочности сцепления с основным металлом производится на деталях или контрольных образцах.

Для испытания на прочность сцепления покрытий: а) крадут детали в течение 3—5 сек. на стальной щетке из проволоки диаметром 0,1—0,2 мм с окружной скоростью 10—20 м/сек; б) изгибают полосы материала размерами 100×20×1 мм или проволоку на собственный диаметр до четырех витков; легкоизгибающиеся тонкие детали изгибают в губках с радиусом закругления 2 мм двумя перегибами; в) поверхность деталей натирают агатовым полировальником; припаивают проволоку и испытывают покрытие на отрыв от покрываемого металла. Этот метод позволяет дать количественную (в кг/мм²) оценку прочности сцепления.

При испытаниях на прочность сцепления не должно происходить отслаивания или пузырения осажденных покрытий.

Твердость металлических покрытий можно определить по ширине черты, наносимой алмазом или сапфиром под определенной нагрузкой. В настоящее время наиболее распространенным прибором для определения микротвердости является прибор МПТ-3 конструкции проф. М. М. Хрушова. В этом приборе твердость определяется вдавливанием алмазной пирамиды под нагрузкой от 5 до 200 г и выражается в кг/мм².

Коррозионную устойчивость покрытий испытывают разными способами. Различают ускоренные и естественные испытания. Естественные испытания, производимые в эксплуатационных условиях, дают более точные результаты, однако продолжительность этих испытаний велика. Ускоренные испытания производят в более жестких условиях: погружают детали полностью или частично в раствор NaCl или морскую воду, чередуя погружения с воздействием воздуха и солнечных лучей, или подвергают действию распыленного раствора (тумана), чаще всего содержащего NaCl. Ускоренные испытания проводят также при относительной влажности 98% и повышенной температуре. Тот или иной вид коррозионных испытаний устанавливают в каждом отдельном случае в зависимости от условий эксплуатации.

О коррозионной стойкости покрытий судят по потере в весе в процессе испытаний или по скорости появления на изделиях продуктов коррозии.

ГЛАВА ДВАДЦАТЬ ВТОРАЯ

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ И ОХРАНА ТРУДА В ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЦЕХАХ

В гальванических цехах при нанесении покрытий детали обрабатывают в различных растворах, отличающихся большей или меньшей степенью токсичности. Поэтому гальванические цехи должны быть оборудованы соответствующей общей приточно-вытяжной вентиляционной системой.

Ванны, в которых находятся растворы, выделяющие вредные для здоровья работающих вещества, должны иметь специальные местные бортовые вентиляционные отсосы. Для отсасывания пыли, образующейся при полировально-шлифовальных работах, также необходимы местные специальные вентиляционные отсосы.

Все вентиляционные устройства должны быть в исправном состоянии и, кроме удаления вредных выделений, обеспечивать необходимый обмен воздуха в цехе в соответствии с существующими нормами. Предельно допустимые концентрации ядовитых газов и пыли в воздухе рабочей зоны производственных помещений приведены в табл. 13.

Вентиляционную систему цеха необходимо включать не позже чем за 15—20 мин. до начала работы.

Все ванны с растворами, выделяющими вредные вещества, после окончания работы нужно закрывать специальными крышками.

В цехе необходимо систематически очищать каналы и бортовые отсосы от различных загрязнений, засоряющих вентиляционную систему. Особенно быстро засоряются вентиляционные отсосы на шлифовально-полировальных станках, в обезжиривающих и травильных ваннах, а также в ваннах, в которых находятся щелочные и цианистые электролиты. Нельзя работать при подключении ванн с цианистыми электролитами и растворами кислот к одной вентиляционной системе. При выходе из строя и ухудшении действия вентиляции работу следует прекратить.

**Предельно допустимые концентрации ядовитых газов
и пыли в воздухе рабочей зоны производственных помещений**

Вредная примесь	Предельно допустимая концентрация, мг/л
Хромовый ангидрид и другие соединения хрома	0,0001
Цианистый водород (синильная кислота)	0,0003
Фосфористый водород	0,0001—0,0003
Оксись углерода (угарный газ)	0,02
Хлористый водород (соляная кислота)	0,001—0,005
Оксись этилена	0,001—0,01
Плавиковая кислота, фтористый водород и соли	0,0005—0,001
Азотная кислота	0,002
Серная кислота и серный ангидрид	0,001—0,002
Хлор	0,001
Четыреххлористый углерод	0,003—0,002
Дихлорэтан, трихлорэтилен	0,01—0,05
Фенол	0,005—0,05
Сероводород	0,005—0,01
Сернистый газ	0,01—0,02
Окислы азота (в пересчете на NO ₂)	0,005
Оксись цинка	0,005
Ртуть металлическая	0,00001
Свинец и его неорганические соединения	0,00001
Сулема	0,0001
Мышьяковистый водород	0,0003
Бензин	0,1
Лигроин, керосин, уайт-спирит, минеральные масла	0,3
Спирт метиловый	0,05
Аммиак	0,02
Анилин, толундин	0,005—0,003
Ацетон	0,2

Примечание. В производственном помещении при одновременном содержании в воздухе нескольких приведенных в таблице соединений их суммарная концентрация не должна превышать допустимой для наиболее вредного соединения.

Необходимо помнить, что особенно вредными для дыхательных путей являются электролиты для хромирования и концентрированные травильные растворы, содержащие азотную кислоту, в которых при травлении металла интенсивно выделяются окислы азота.

Запрещается проведение работ по полированию и шлифованию на одном и том же шпинделе станка или на одном станке при отсутствии раздельных вентиляционных систем. Нарушение

этого запрещения легко может привести к загоранию хлопчатобумажных и других загрязнений вентиляционной системы.

К выполнению работ по проведению подготовительных операций и нанесению покрытий рабочие могут быть допущены только в соответствующей спецодежде: комбинезоне или халате, резиновых сапогах и резиновых перчатках. При работе с концентрированными кислотами следует пользоваться шерстяной спецодеждой. Перед розливом концентрированных кислот одевают шерстяные комбинезоны или костюмы, а также предохранительные очки и головной убор. При загрузке и выгрузке деталей, особенно в травильные, обезжиривающие, цианистые и другие токсичные растворы, а также при розливе кислот и щелочей, дроблении и взвешивании различных химикатов нужно пользоваться защитными очками.

При попадании кислот в цианистые растворы образуется синильная кислота — сильнейшее отравляющее вещество, наличие которого даже в незначительной концентрации в окружающей атмосфере опасно для жизни. Поэтому все детали после обработки в кислотах перед загрузкой в цианистые электролиты следует очень тщательно промывать. После нанесения покрытий в цианистых электролитах детали также нужно тщательно промывать.

Канализация в цехе должна быть спроектирована и выполнена так, чтобы сточные (промывные) воды из цианистых ванн не могли смешиваться со сточными водами из кислых ванн.

Спуск отработанных цианистых растворов в канализацию допускается только после соответствующей их нейтрализации [66]. Спускаемый раствор нужно разбавить сточными водами. При попадании цианистых электролитов на пол цеха необходимо промыть его 5%-ным раствором сернокислого железа, а затем холодной водой.

При попадании на кожу цианистого электролита, а также электролитов из других ванн нужно промыть этот участок кожи струей воды.

Следует принимать все меры предосторожности, чтобы не допустить попадания на кожный покров концентрированных кислот и щелочей, которые вызывают сильные ожоги. Особую осторожность необходимо соблюдать при транспортировании бутылей с концентрированными кислотами. Для этих целей рекомендуется применять специальные приспособления и тележки. Специальными устройствами рекомендуется пользоваться и при розливе кислот [66].

Электролиты для хромирования в процессе работы выделяют значительное количество испарений и мелких капель хромовой кислоты, разрушающе действующих на кожу, слизистые оболочки и дыхательные органы. Поэтому нужно особо тщательно следить за исправной работой вентиляции, обеспечивающей

полный отсос выделений на указанных ваннах. Хромировщики должны работать в кислотостойкой защитной одежде (резиновых сапогах, фартуке), в резиновых перчатках и нарукавниках. Слизистую оболочку носа, а также руки выше перчаток перед работой нужно смазывать медицинским вазелином.

При работах по обезжириванию и травлению металлов, а также при составлении растворов, содержащих щелочь и кислоты, тоже необходимо соблюдать соответствующие меры предосторожности.

При составлении травильных растворов следует приливать кислоту в воду, а не наоборот.

Работы, связанные с обработкой металлов в кислотах и щелочах, должны производиться под вытяжкой.

У работающих с электролитами для никелирования иногда возникает кожное заболевание — никелевая экзема. Заболевшие этой болезнью на время лечения должны быть переведены на работу, не связанную с никелевыми соединениями.

В гальванических цехах запрещается курение и принятие пищи.

Рабочую спецодежду необходимо систематически стирать в прачечной. Спецодежду рабочих, имеющих дело с цианистыми растворами, перед стиркой следует подвергнуть нейтрализации и промывке. Ни в коем случае не разрешается выносить с территории предприятия спецодежду, на которую попали цианистые соединения.

Все рабочие цехов по нанесению химических и электрохимических покрытий должны систематически проходить медицинский осмотр.

Вновь поступающие на работу должны предварительно пройти соответствующий инструктаж по технике безопасности. Инструктаж также необходимо проводить при переводе на новую работу и по истечении определенного времени с момента проведения первичного инструктажа.

РАСЧЕТЫ В ГАЛЬВАНОТЕХНИКЕ

Согласно закону Фарадея, количество металла, осажденного при электролизе, Q , определяется из формулы

$$Q = ItC.$$

Вводя поправку на выход по току, получаем

$$Q = \frac{ItC_{\eta}}{100},$$

откуда

$$t = \frac{Q \cdot 100}{IC_{\eta}}$$

Если известны величина поверхности изделия S , удельный вес осаждаемого металла d и толщина слоя покрытия δ , то можно вычислить количество металла, осажденного на изделии,

$$Q = S\delta d.$$

Отсюда можно написать

$$Q = \frac{ItC_{\eta}}{100} = S\delta d,$$

$$t = \frac{S\delta d \cdot 100}{IC_{\eta}}$$

Если все расчеты отнести к единице покрываемой поверхности в 1 см^2 , то вместо силы тока I получим $D_K/100$ — плотность тока в а/см^2 и соответственно

$$t = \frac{S\delta d \cdot 100}{IC_{\eta}} = \frac{\delta d \cdot 100}{C_{\eta} \frac{D_K}{100}}$$

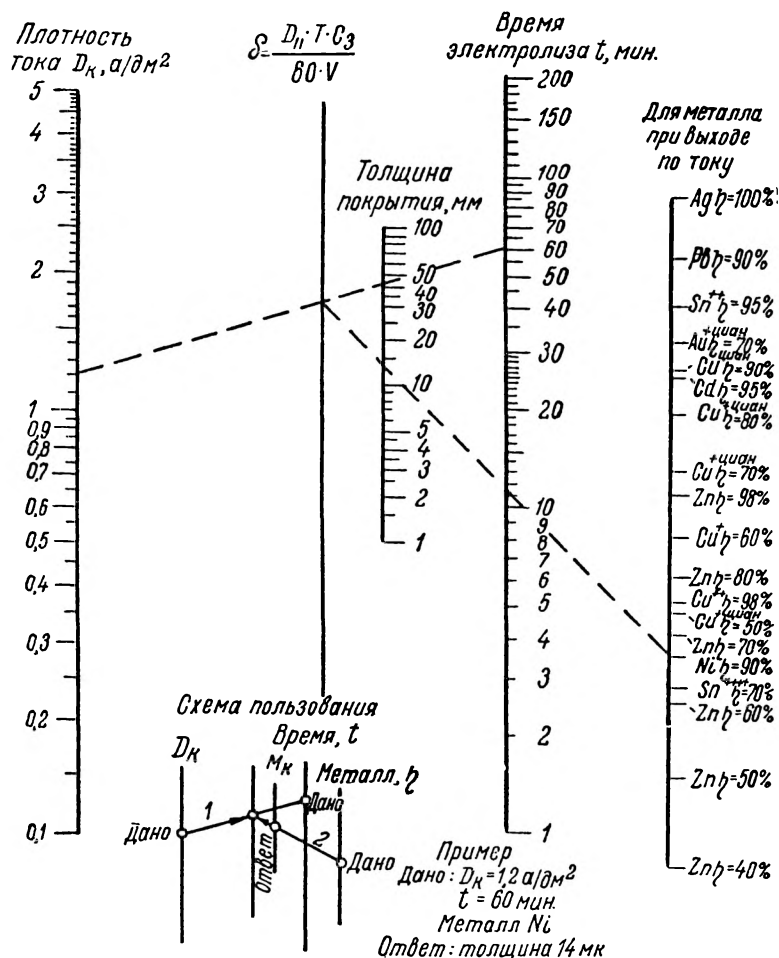
Выражая D_K в а/см^2 , получим окончательно

$$t = \frac{\delta d \cdot 10\,000}{C_{\eta} D_K},$$

откуда

$$\delta = \frac{C\eta D_K t}{d \cdot 10\,000}$$

Здесь Q — количество осажденного металла, г;
 t — продолжительность электролиза, час.;
 C — электрохимический эквивалент осаждаемого металла, г/а-ц;
 I — сила тока, а;
 η — выход по току, %;
 S — покрываемая поверхность, см²;
 δ — толщина слоя покрытия, см;



Номограмма для определения толщины гальванических покрытий.

Таблица 1

Продолжительность осаждения металлов в зависимости от плотности тока при толщине слоя 10 мк
и выходе по току 100%

Плотность тока, a/dm^2	Металлы												
	цинк	кадмий	свинец	олово Sn^{2+} в виде Sn	олово Sn^{4+} в виде Sn	медь Cu^{2+} в виде Cu	медь Cu^{+} в виде Cu	никель	железо	серебро	золото	латунь (40% цинка, 60% меди)	хром (выход по току 13%)
мин.													
0,1	355	247	176	200	400	451	226	485	452	157	160	252	—
0,25	142	99	70	80	160	180	90	192	182	63	64	102	—
0,5	70	50	36	40	79	90	45	97	92	31	32	51	—
1,0	35	25	18	20	40	45	23	49	46	16	16	25	—
2,0	18	13	9	10	20	23	12	25	23	8	8	13	—
3,0	12	9	6	7	13	15	8	16	15	—	—	—	—
4,0	9	6	4,5	5	10	11	—	12	11	—	—	—	—
5,0	7	5	4	4	8	9	—	10	9	—	—	—	200
10,0	4	3	2	2	—	5	—	5	5	—	—	—	100
15,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	67
20,0	2	—	1	1	2	—	—	—	—	—	—	—	50
30,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	34
40,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25
50,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20

d — удельный вес осаждаемого металла, $г/см^3$;
 $D_K/100$ — плотность тока, $а/см^2$;
 D_K — плотность тока, $а/дм^2$.

Толщину покрытия при осаждении различных металлов в зависимости от времени и условий электролиза легко определить по специальной номограмме (см. рисунок). Некоторые данные о продолжительности осаждения наиболее употребительных металлов в зависимости от плотности тока и о толщинах покрытий, осаждаемых за 1 час при плотности тока $D_K = 1 а/дм^2$ и выходе по току 100%, приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 2

Толщина покрытий δ , осаждаемых за 1 час
 при плотности тока $D_K = 1 а/дм^2$ и выходе по току 100 %

Металл	δ , мк	Металл	δ , мк	Металл	δ , мк
Железо	13	Медь из циани-	26	Родий	5
Золото	37	стой ванны		Свинец	33
Индий	19	Никель	12	Серебро	37
Кадмий	24	Олово из кислой	30	Хром	4,6
Латунь (60% ме-	12	ванны		Цинк	17
ди, 40% цинка)		Олово из щелоч-	15		
Медь из кислой	13	ной ванны			
ванны		Палладий	17		
		Платина	9		

Для выделения из электролита одного грамм-эквивалента любого вещества требуется 26,8 а-ч. Это количество электричества равняется $26,8 \cdot 3600 = 96\,500$ кулонам (ампер-секундам) и называется постоянной Фарадея.

Для определения электрохимического эквивалента вещества необходимо его химический эквивалент разделить на 26,8. Величины электрохимических эквивалентов для каждого из металлов указаны в начале каждой главы.

Практически количество металла, осажденного на катоде или растворенного на аноде, отличается от теоретической величины, высчитанной по закону Фарадея, так как часть тока расходуется на выделение водорода и другие процессы.

Отношение количества фактически выделенного на катоде металла к подсчитанному теоретически, называется катодным выходом по току.

Отношение количества металла, растворенного при электролизе, к подсчитанному теоретически называется анодным выходом по току.

Чтобы выразить выход по току в процентах, полученные отношения нужно умножить на 100.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрамсон Д. С. и Орлова С. И., Контроль электролитов и качества гальванопокрытий, Машгиз, 1950.
2. Балезин С. А., Баранник В. П., Путилова И. Н., Ингибиторы коррозии металлов, ГНТИ, 1958.
3. Баташов К. Н., Осаждение гальванических покрытий на титан и его сплавы, ЛДНТП, 1959.
4. Бахвалов Г. Т., Ускоренное электроосаждение меди и цинка в цинистых электролитах при периодическом изменении направления тока, «Вестник инженера и техника», № 4, 1953.
5. Бахвалов Г. Т., Электролитическое осаждение латуни при реверсивном токе, Известия высших учебных заведений, серия «Цветная металлургия», № 3, 1958.
6. Бахвалов Г. Т., Биркган Л. Н., Лабутин В. П., Справочник гальваностега, Металлургиздат, 1954.
7. Бахвалов Г. Т. и Румянцев Н. В., Электролитическое покрытие металла при реверсивном токе, МДНТП, 1957.
8. Бахвалов Г. Т., Турковская А. В., Коррозия и защита металлов, Металлургиздат, 1960.
9. Бахчирасайцян Н. Г., Сорокин В. К., Электролитическое пассивирование цинковых покрытий, Труды МХТИ им. Менделеева, вып. XXVI, 1959.
10. Беляев П. П., Электролитическое свинцевание, Госхимтехиздат, ОНТИ, 1953.
11. Бибиков Н. В., Гальванические покрытия на токе переменной полярности, Машгиз, 1958.
12. Брук Э. С., Усовершенствование технологии цинкования сложнопрофилированных деталей, ЛДНТП, 1958.
13. Бурдина С. М., Самарцев А. Г., Получение гальванических покрытий на титане, Журнал прикладной химии, 1960.
14. Ваграмян А. Т., Электроосаждение металлов, Изд-во АН СССР, 1950.
15. Ваграмян А. Т. и Соловьева З. А., Методы исследования процессов электроосаждения металлов, Изд-во АН СССР, 1960.
16. Вайнер Я. В., Оборудование гальванических цехов, Машгиз, 1958.
17. Вайнер Я. В. и Дасоян М. А., Оборудование гальванических цехов, Машгиз, 1954.
18. Вайсбург А. О., Царева А. А., Регулирование содержания цинка в цинистом электролите, ЦИТЭИН, 1959.
19. Верник С., Пинер Р., Химическая и электрическая обработка алюминия и его сплавов, пер. с английского, Судпромгиз, 1960.
20. Вишенков С. А., Повышение износостойкости деталей химическим никелированием, МДНТП, 1959.

21. Гарбер М. И., Декоративное полирование и шлифование, Машгиз, 1948.
22. Гарбер М. И., Комплексная механизация и автоматизация декоративного шлифования и полирования, МДНТП, 1959.
23. Геворкян В. М., Усиленные защитные покрытия, ЦИТЭИН, 1956.
24. Гинберг А. М., Гальванопластическое изготовление сложных полых деталей, Судпромгиз, 1948.
25. Гинберг А. М., Гальванотехника, Судпромгиз, 1956.
26. Гинберг А. М., Изготовление точных полых деталей методом гальванопластики, Судпромгиз, 1958.
27. Гинберг А. М., Электролитическое осаждение металлов на алюминий и его сплавы, Судпромгиз, 1957.
28. Гинберг А. М., Горина А. П., Антикоррозионная защита стальных пружин, Судпромгиз, 1958.
29. Гинберг А. М., Горина А. П., Химическая и электрохимическая обработка титана, ВИНТИ, 1960.
30. Гинберг А. М., Машевич Л. М., Лесова Б. Н., Прибор управления режимами покрытий «ПУРП-1», Судпромгиз, 1960.
31. Горбунова К. М., Никифорова А. А., Химическое никелирование, Изд-во АН СССР, 1960.
32. Грачева М. П., Гинберг А. М., Эматалирование алюминия, ЦИТЭИН, 1960.
33. Грилихес Л. А., Подготовка к нанесению покрытий, Машгиз, 1958.
34. Гуревич Л. К., Бибилов Н. Н., Меднение и цинкование в кремнефтористоводородных электролитах, ЛДНТП, 1959.
35. Жогица В. М., Казначей Б. Я., Электроосаждение магнитных сплавов с заданными характеристиками, Филиал ВИНТИ, 1957.
36. Ильин В. А., Лужение и свинцевание, Машгиз, 1958.
37. Ильин В. А., Цинкование и кадмирование, Машгиз, 1958.
38. Каданер Л. И., Новейшие достижения в гальваностегии, Изд-во Харьковского государственного университета им. А. М. Горького, 1951.
39. Казначей Б. Я., Гальванопластика в промышленности, Госиздат местной промышленности, 1955.
40. Круглова Е. Г., Вячеславов П. М., Контроль гальванических ванн и покрытий, Машгиз, 1958.
41. Кудрявцев Н. Т. и Савельева А. И., Осаждение сплавов свинец — олово из фенолсульфоновых электролитов, НТО Машпром, 1956.
42. Кудрявцев Н. Т., Смоленская П. Н. и др., Электролитическое покрытие титана, «Металловедение и обработка металлов», 1960, № 11.
43. Кудрявцев Н. Т., Тютина К. М., Михайлов Н. И., Цинкование в аммиачном электролите и фосфатирование цинковых покрытий, Филиал ВИНТИ, 1958.
44. Кудрявцев Н. Т., Тютина К. М., Фильгер С. М. Повышение антикоррозионных и декоративных свойств цинковых покрытий путем легирования их никелем, Труды МХТИ им. Менделеева, вып. XXVI, 1959.
45. Кудрявцев Н. Т. и Федуркин В. В., Блестящее никелирование, Ростгизместпром, 1951.
46. Лайнер В. И., Гальваническое покрытие легких сплавов, Металлургиздат, 1960.
47. Лайнер В. И., Гальванотехника, Научно-техн. изд-во машиностроительной литературы, 1950.
48. Лайнер В. И., Величко Ю. А., Меднение в борфтористоводородных электролитах, «Вестник машиностроения», 1957, № 4.
49. Лайнер В. И., Константинова Г. С., Меднение и никелирование магниевых сплавов, «Вестник машиностроения», 1959, № 2.
50. Лайнер В. И. и Кудрявцев Н. Т., Основы гальваностегии, ч. I, Металлургиздат, 1953.

51. Лайнер В. И. и Кудрявцев Н. Т., Основы гальваностегии, ч. II, Металлургиздат, 1957.
 52. Лайнер В. И., Петрова О. А., Комбинированное хромирование для защиты от коррозии и механического износа, ЦИТЭИН, 1959.
 53. Лапатухин В. С., Фосфатирование металлов, Машгиз, 1958.
 54. Липин А. И. и Шлугер М. А., Гальваническое покрытие алюминиевых сплавов, Филиал Всесоюзного института научной и технической информации, серия 21, 1956.
 55. Ляхович Е. Ф., Получение твердых никелевых покрытий из щавелевокислых электролитов, «Приборостроение», 1958, № 2.
 56. Неменов А. М., Гальванотехника, Металлургиздат, 1941.
 57. Несмеянова К. А., Никелирование во фторборатном электролите, МДНТП, 1958.
 58. Перцовский М. Л., Пористое хромирование, Машгиз, 1949.
 59. Рябой Н. Я., Шлугер М. А., Электролитическое хромирование в тетраокроматном электролите, МДНТП, 1958.
 60. Семин В. М., Очистка никелевых электролитов, Сб. НИИ Химмаш, 1954, № 15.
 61. Семин В. М., Хромирование в саморегулирующихся электролитах, Сб. «Теория и практика электролитического хромирования», Изд-во АН СССР, 1957.
 62. Синицына Т. В., Гостева А. С., Борфтористоводородный электролит для блестящего кадмирования, Филиал ВИНТИ, 1959.
 63. Тегарт В., Электрохимическое и химическое полирование металлов, ИИЛ, 1957.
 64. Титов П. С., Введение в электрохимию, Химиздат, 1941.
 65. Тупицин Г. И., Техника безопасности и промышленная санитария в гальванических цехах, Оборонгиз, 1950.
 66. Шлугер М. А., Рябой А. Я., Интенсификация процесса хромирования, ЛДНТП, 1958.
 67. ЩигOLEV Н. В., Химическая и электрохимическая полировка металлов, Изд-во АН СССР, 1959.
 68. Юткин Л. А., Электрогидравлический эффект, Машгиз, 1955.
 69. Ямпольский А. М., Гальванотехника драгоценных и редких металлов, Машгиз, 1958.
 70. Ямпольский А. М., Защитные покрытия металлов, Лениздат, 1958.
 71. Ямпольский А. М., Лужение, Машгиз, 1951.
 72. Ямпольский А. М., Меднение и никелирование, Машгиз, 1958.
 73. Ямпольский А. М., Оксидирование и фосфатирование металлов, Машгиз, 1950.
-

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр. 3
От автора	
Глава первая	
Подготовка поверхности изделий к покрытию	4
§ 1. Назначение подготовки поверхности	—
§ 2. Механическая подготовка	6
§ 3. Обезжиривание	18
§ 4. Травление	26
§ 5. Декапирование	34
§ 6. Электролитическое и химическое полирование металлов	—
§ 7. Местная изоляция деталей от покрытий	41
Глава вторая	
Основные условия ускорения процесса электроосаждения металла	44
Глава третья	
Цинкование	50
§ 8. Электролиты для цинкования	51
§ 9. Повышение химической стойкости цинковых покрытий	67
Глава четвертая	
Кадмирование	73
§ 10. Электролиты для кадмирования	74
§ 11. Осветление кадмиевых покрытий и повышение их химической стойкости	78
Глава пятая	
Меднение	80
§ 12. Электролиты для меднения	81
Глава шестая	
Никелирование	94
§ 13. Электролиты для никелирования	95
§ 14. Электролиты для осаждения «черного» никеля	109
§ 15. Химическое никелирование	110
§ 16. Никелирование в ультразвуковом поле	112
Глава седьмая	
Хромирование	114
§ 17. Особенности процесса электролитического хромирования	116
§ 18. Электролиты для хромирования	117

§ 19. «Черное» хромирование	128
§ 20. Технология хромирования в декоративных целях	129
§ 21. Износоустойчивое хромирование	131
§ 22. Пористое хромирование	132
Глава восьмая	
Лужение	139
§ 23. Электролиты для лужения	140
§ 24. Оплавление оловянных покрытий	147
Глава девятая	
Серебрение	149
§ 25. Электролиты для серебрения	150
§ 26. Повышение химической стойкости и твердости серебряных покрытий	154
Глава десятая	
Золочение и осаждение металлов платиновой группы	157
§ 27. Электролиты для золочения	158
§ 28. Осаждение платиновых металлов	161
Глава одиннадцатая	
Осаждение сплавов	167
§ 29. Электролиты для латунирования	168
§ 30. Электролиты для осаждения сплава олово — свинец	171
§ 31. Электролиты для осаждения магнитных сплавов	176
Глава двенадцатая	
Гальванические покрытия алюминия и его сплавов	178
§ 32. Подготовка к нанесению покрытий	179
§ 33. Цинкование и кадмирование алюминия и его сплавов	185
§ 34. Меднение, никелирование и хромирование алюминия и его сплавов	188
§ 35. Лужение, свинцевание и покрытие сплавом олово — свинец	192
§ 36. Серебрение алюминия	193
Глава тринадцатая	
Гальванические покрытия магния и его сплавов	195
Глава четырнадцатая	
Гальванические покрытия титана и его сплавов	199
Глава пятнадцатая	
Гальванические покрытия нержавеющей стали, хрома, молибдена и вольфрама	206
Глава шестнадцатая	
Оксидирование металлов	209
§ 37. Оксидирование алюминия ✓	—
§ 38. Оксидирование меди и ее сплавов	223
§ 39. Оксидирование стали ✓	225
Глава семнадцатая	
Фосфатирование	228
§ 40. Фосфатирование стали	229
§ 41. Фосфатирование алюминия	231
	279

Глава восемнадцатая	
Некоторые гальванопластические процессы	234
Глава девятнадцатая	
Оборудование гальванических цехов	242
§ 42. Оборудование для механической подготовки	—
§ 43. Оборудование для химической и электрохимической подготовки и нанесения гальванических покрытий	245
§ 44. Электрооборудование	251
Глава двадцатая	
Приборы для автоматического регулирования процессов покрытия	253
Глава двадцать первая	
Контроль качества покрытий	258
Глава двадцать вторая	
Техника безопасности и охрана труда в гальванических цехах	267
Приложение	271
Литература	275



ГИНБЕРГ АЛЕКСАНДР МИРОНОВИЧ
ТЕХНОЛОГИЯ ГАЛЬВАНТЕХНИКИ

Рецензент доктор техн. наук *Г. Т. Бахвалов*

Научный редактор *И. Д. Груев*

Редактор *Н. Н. Васильева*

Художник *С. К. Пивоваров*

Технический редактор *Р. К. Цал*

Корректоры: *М. И. Исаенкова* и *С. Л. Осмоловская*

Сдано в набор 1/III 1962 г. М-03419. Подписано к печати 30/VII 1962 г.
Формат бумаги 60 × 90¹/₁₆. Факт. печатн. листов 17,5. Уч.-изд. л. 17,0. Изд. № 1101-61.
Тираж 13300 экз. Цена 75 коп. Заказ № 368.

Судпромгиз, Ленинград, ул. Гоголя, 8.

Типография № 4 УПП Ленсовнархоза. Ленинград, Социалистическая, 14.