

Гальванические
ПОКРЫТИЯ
в машиностроении

СПРАВОЧНИК

1

« МАШИНОСТРОЕНИЕ »

Гальванические ПОКРЫТИЯ в машиностроении

Справочник в двух томах
Том 1

Под редакцией д-ра техн. наук
проф. М. А. ШЛУГЕРА



МОСКВА
«МАШИНОСТРОЕНИЕ»
1985

Канд. техн. наук **В. И. Игнатъев**,
канд. техн. наук **Н. С. Ионичева**, канд. техн. наук **А. В. Маревичев**,
инж. **Н. Ф. Мелашинко**, канд. техн. наук **С. С. Плетенев**,
канд. техн. наук **А. Я. Рябой**, д-р техн. наук проф. **М. А. Шлугер**

Рецензент д-р хим. наук проф. **С. С. Кругликов**

Г17 Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник. В 2-х томах/Под ред. М. А. Шлугера. — М.: Машиностроение, 1985 — Т. 1. 1985 240 с., ил.

В пер.: 1 р. 60 к.

Приведены сведения по коррозии и защите металлов, свойствам и особенностям применения гальванических покрытий, подготовке поверхностей перед нанесением покрытий, технологии, а также режимы нанесения гальванических покрытий. Дана классификация покрытий.

Для инженерно-технических работников машиностроительных заводов, научно-исследовательских и проектно-конструкторских организаций, занимающихся разработкой технологии и оборудования для гальванических цехов.

Г 2704070000-130 130-85
038 (01)-85

ББК 34.663
6П4.52

Владимир Иванович Игнатъев,
Нателла Семеновна Ионичева,
Анатолий Васильевич Маревичев и др.

ИБ № 3723

Гальванические покрытия в машиностроении

Т о м I

Редактор **Т. Д. Онегина**

Художественный редактор **С. С. Вершиц**

Технический редактор **А. И. Захарова**

Корректоры: **А. П. Силва,**

Л. Е. Соколюкина

Сдано в набор 04.04.84. Подписано в печать 11.11.84. Т-18857. Формат 60×90^{1/16}. Бумага типографская № 2. Гарнитура литературная. Печать в союзе. Усл. печ. л. 15,0. Усл. др.-отт. 15,0. Уч.-изд. л. 23,12. Тираж 31 000 экз. Заказ 157. Цена 1 р. 60 к.

Средна Трудового Красного Знамени издательство «Машиностроение», 107076, Москва, Строминский пер., 4

Ленинградская типография № 6 ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли. 193144, г. Ленинград, ул. Моисеенко, 10.

© Издательство «Машиностроение», 1985 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Основные обозначения	5	Комплексные электролиты	93
Глава 1 Общие сведения о коррозии и защите металлов (М. А. Шлугер)	6	Химическое меднение	101
Термодинамика и кинетика коррозии	6	Электролитическое осаждение сплавов на основе меди	102
Основные виды коррозионных процессов	12	Удаление недоброкачественных медных покрытий	104
Коррозионная стойкость металлов	18	Глава 6. Никелирование (С. С. Плетенев)	105
Глава 2. Общетехнические сведения (А. Я. Рябой)	22	Общие сведения	105
Химия	22	Применяемые электролиты	106
Физика	31	Блестящее никелирование	109
Математика	33	Многослойное никелирование	111
Глава 3. Применение и свойства гальванических покрытий	34	Черное никелирование	113
Общие сведения (А. Я. Рябой)	34	Химическое никелирование	114
Свойства гальванических покрытий	42	Осаждение сплавов на основе никеля	115
Влияние гальванических покрытий на свойства основного металла	45	Неполадки и способы их устранения	117
Глава 4. Подготовка поверхности перед нанесением гальванических покрытий (А. В. Маревичев)	54	Глава 7. Хромирование (М. А. Шлугер)	119
Механическая обработка	54	Общие сведения	119
Химическая обработка	65	Стандартный электролит хромирования	125
Электрохимическая обработка	79	Структура и свойства электроосажденного хрома	128
Электрохимическое полирование	82	Электролиты хромирования	133
Промывка деталей	86	Хромирование при нестандартных режимах электролиза	143
Изоляция участков поверхности, не подлежащих покрытию	89	Технологические особенности процесса	150
Глава 5. Меднение (А. В. Маревичев)	91	Основные неполадки при хромировании	158
Общие сведения	91	Глава 8. Цинкование (А. Я. Рябой)	161
Простые электролиты	91	Общие сведения	161
		Электролиты для нанесения цинковых покрытий и сплавов на основе Zn	162
		Неполадки при цинковании	175
		Приготовление электролитов	179

Глава 9. Кадмирование (А. Я. Рябой)	181	Глава 12. Покрытия благородными металлами (Н. Ф. Мелашенко)	213
Общие сведения	181	Общие сведения о процессе серебрения	213
Электролиты для нанесения кадмиевых покрытий и сплавов на основе Cd	182	Электролиты серебрения	213
Неполадки при кадмировании	189	Серебрение без внешнего тока	215
Приготовление электролитов	189	Покрытия сплавами на основе серебра	216
Глава 10. Железнение (А. Я. Рябой)	191	Технологические особенности процесса серебрения	218
Общие сведения	191	Общие сведения о процессе золочения	220
Электролиты для нанесения железных покрытий и сплавов	192	Электролиты золочения	221
Неполадки при железнении	197	Золочение без внешнего тока	223
Приготовление хлористых электролитов	197	Покрытия сплавами на основе золота	224
Глава 11. Оловянирование и свинцевание (В. И. Иенатвеев)	199	Технологические особенности процесса золочения	226
Общие сведения о процессе оловянирования	199	Общие сведения о процессе родирования	227
Электролиты оловянирования	200	Электролиты родирования	227
Оловянирование без внешнего тока	205	Технологические особенности процесса родирования	229
Оплавление, пассивирование, декоративная отделка оловянных покрытий	206	Общие сведения о процессе палладиования	230
Удаление оловянных покрытий	207	Электролиты палладиования	230
Общие сведения о процессе свинцевания	207	Технологические особенности процесса палладиования	233
Электролиты свинцевания	208	Глава 13. Покрытия In, Bi, Sb, As, Mn, Re, Se и сплавами W и Mo (Н. С. Ионичева)	234
Удаление свинцовых покрытий	211	Осаждение In и сплавов на его основе	234
Электроосаждение сплавов Sn—Pb	211	Осаждение Bi, Sb, As, Mn, Re, Se	236
		Осаждение сплавов W и Mo	238
		Список литературы	239

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

i — плотность тока (i_k — катодная, i_a — анодная, i_v — объемная)	ω — окружная скорость
t — температура	f — частота импульсов
τ — время (τ_k — катодного периода, τ_a — анодного периода, τ_D — паузы, τ_H — импульса, τ_s — электролиза)	ρ — плотность, удельное электрическое сопротивление
S — площадь поверхности (S_k — катода, S_a — анода)	μ — удельная электропроводимость
E — электродный потенциал (E_k — катодный, E_a — анодный, E_0 — стандартный)	c — теплоемкость
ΔE — поляризация	σ_B — предел прочности при растяжении
η — перенапряжение	σ_T — предел текучести
K_0 — электрохимический эквивалент	σ_{-1} — предел выносливости
K_H — константа нестойкости	$\sigma_{вн}$ — внутренние напряжения
BT — выход по току	PC — рассеивающая способность
δ — толщина покрытия	I — износ
C — концентрация	K — скорость коррозии, коррозионные потери
p — давление	$СП$ — скорость осаждения покрытия
V — объем	CP — скорость растворения покрытия
v — скорость	$ПЗ$ — плотность загрузки деталей
n — частота вращения	XCT — химическая стойкость
	P — растворимость
	n, v, ε — нормальный водородный электрод

ТЕРМОДИНАМИКА
И КИНЕТИКА КОРРОЗИИ

Классификация коррозии. Коррозия — разрушение (окисление) металлов в результате химического или электрохимического воздействия внешней среды.

По характеру коррозионных поражений (рис. 1) различают общую, или сплошную, и местную коррозию. В свою очередь, общая коррозия может быть равномерной и неравномерной.

Местная коррозия бывает в виде пятен, язв, точек (питтинговая); она может быть избирательной (например, обесцинкование латуни), межкристаллитной (интеркристаллитной), транскристаллитной; к местной коррозии относятся также и коррозионное растрескивание.

В конкретных условиях эксплуатации опасны определенные виды коррозионных поражений: для силовых элементов конструкции наиболее опасны межкристаллитная коррозия или коррозионное растрескивание, для резервуаров, трубопроводов или реакторов — точечная или язвенная коррозия, так как нарушается герметичность при появлении хотя бы одного сквозного отверстия, для поверхностей трения —

общая коррозия; этот же вид коррозии опасен для электрических контактов и высоко ответных подшипников.

Различают прямые и косвенные показатели коррозии. Прямые показатели — это убыль или увеличение массы, отнесенные к единице поверхности ($г/м^2$); (этот показатель, как и некоторые другие из приведенных ниже, отнесенный к времени, выражает скорость коррозии); глубина коррозии (мм); доля площади поверхности, занятой продуктами коррозии (%); число коррозионных язв или точек на единице поверхности (точек/мм²); объем выделившегося на единице площади поверхности H₂ или поглощенного O₂ (см³/м²); время до появления первого очага коррозии (ч, сут); время до появления коррозионной трещины или до полного разрушения образца (мин, ч); плотность тока коррозии (мА/см²).

Косвенные показатели — это степень коррозионного разрушения, которую после определенного времени коррозионных испытаний можно определить по изменению физико-механических свойств (редела прочности, относительное удлинения и т. д.) и изменению электросопротивления.

Потенциал и склонность к коррозии. Термодинамическую оценку возможности и отсавия коррозии ведут по

величине стандартного электродного потенциала.

Так как процесс электрохимической коррозии складывается из двух сопряженно протекающих реакций — анодной (окисление) и катодной (восстановление), то потенциал анодной реакции (ионизации металла) сравнивают с потенциалом возможной катодной реакции. Коррозия возможна, если $E_k > E_a$.

Основными катодными реакциями являются:
восстановление ионов водорода (водородная деполаризация)

$$E_{H^+/H} = -0,059 \text{ pH};$$

восстановление молекул кислорода (кислородная деполаризация)

$$E_{O_2/OH^-} = 1,23 - 0,059 \text{ pH}.$$

На диаграмме, приведенной на рис. 2, отмечены значения стандартных потенциалов некоторых металлов. Те металлы, потенциалы которых располагаются выше линий равновесия водородного или кислородного электродов, могут корродировать соответственно с водородной или кислородной деполаризацией. Металлы, потенциалы которых находятся ниже линии равновесия кислородного электрода, корродировать не должны. Эти металлы будут корродировать в том случае, если в растворе будет иметься какой-либо другой деполаризатор (помимо H⁺ и O₂).

Диаграммы Пурбе. На рис. 3 приведены диаграммы Пурбе для Zn и Fe, в которых обозначены области термо-

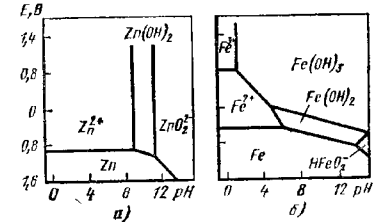


Рис. 3. Диаграммы Пурбе для цинка (а) и для железа (б)

динамической устойчивости этих металлов и различных продуктов их окисления. На рис. 4 даны диаграммы Пурбе для некоторых металлов.

Необратимые потенциалы. В коррозионных средах устанавливаются потенциалы металлов, значения которых отличны от стандартных. Установившийся при этом не изменяющийся во времени потенциал называют необратимым, или стационарным. Это потенциал, при котором протекает процесс коррозии. Этот потенциал имеет и другие названия: потенциал коррозии, саморастворения и компромиссный.

В табл. 1 приведены значения необратимых потенциалов некоторых металлов в 3%-ном растворе NaCl.

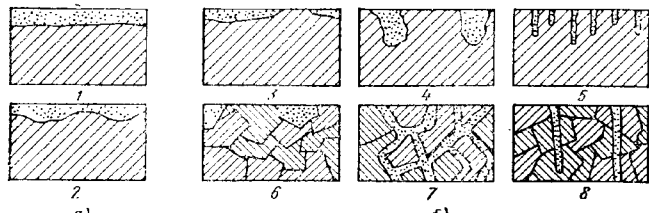


Рис. 1. Виды коррозионных поражений: а — сплошная коррозия: 1 — равномерная; 2 — неравномерная; б — местная коррозия: 3 — язвы; 4 — трещины; 5 — точки; 6 — избирательная; 7 — межкристаллитная; 8 — транскристаллитная (полевая)

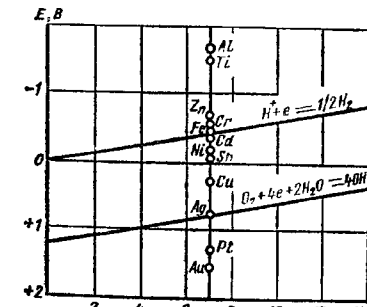


Рис. 2. Стандартные потенциалы металлов

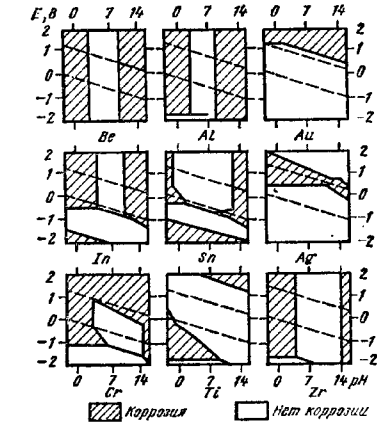


Рис. 4. Диаграммы Пурбе для различных металлов

1. Электродные потенциалы в 3%-ном растворе NaCl

Металл	E, В	
	начальный	конечный
Zn	-0,83	-0,83
Al	-0,63	-0,63
Cd	-0,58	-0,52
Fe	-0,34	-0,50
Pb	-0,39	-0,26
Ni	-0,13	-0,02
Cu	+0,02	+0,05
Ag	+0,24	+0,20

Коррозионные диаграммы. Скорости анодного и катодного процессов идут в экспоненциальной зависимости от сдвига потенциала ΔE от равновесного (стационарного) потенциала:

$$i_a = K_a \exp \left[\frac{\beta z F \Delta E}{RT} \right];$$

$$i_k = K_k \exp \left[-\frac{\alpha z F \Delta E}{RT} \right],$$

где i_a и i_k — плотности соответствующих анодных и катодных токов; K_a и K_k — константы скорости реакции; S — концентрация восстанавливающейся части; α и β — коэффициенты переноса; F — число Фарадея; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

В соответствии с приведенными уравнениями, при сдвиге потенциала в сторону положительных значений ($+\Delta E$) скорость анодного процесса (ионизация металла) возрастает, а скорость катодного процесса снижается. При сдвиге потенциала в сторону отрицательных значений ($-\Delta E$) ускоряется катодный процесс и замедляется анодный.

Факторы, влияющие на скорость коррозии. Состав и структура металла. Как правило, гетерогенная структура сплава является более опасной в коррозионном отношении, нежели гомогенная. При этом существенно ускоряют коррозию катодные (более положительные) включения. При гомогенной структуре присутствие в твердом растворе компонента, имеющего более положительный потенциал, вызывает повышение коррозионной стойкости. Термообработка,

повышающая степень гомогенизации сплава, увеличивает его коррозионную стойкость. Грубо обработанная шероховатая поверхность металла более коррозионно уязвима, нежели зеркально-блестящая.

Состав и концентрация коррозионной среды. Присутствующие в коррозионной среде ионы могут ускорять (активаторы) или замедлять (ингибиторы) процесс коррозии (табл. 2).

Увеличение концентрации коррозионной среды ускоряет коррозию до определенного предела, что обусловлено повышением ее электропроводности. В ряде случаев наступает резкое торможение коррозии с ростом концентрации кислоты, обладающей способностью пассивировать металл. Железо пассивируется при концентрации HNO_3 35% и H_2SO_4 55%.

В табл. 3 приведены сведения о коррозионной стойкости металлов в некоторых средах.

Кислотность (рН) по-разному влияет на металлы. Все металлы принято делить на пять групп по характеру влияния рН на скорость коррозии (рис. 5).

2. Причины влияния на процесс коррозии ингибиторов и активаторов

Ионы	Анионы	Катионы
Ингибиторы	1. Облегчение наступления пассивного состояния, пассивация (CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, NO_3^- , MoO_4^{2-}) 2. Образование труднорастворимых продуктов коррозии (гидроксиды, соли)	Образование гидроксидов
Активаторы	1. Нарушение пассивного состояния или препятствие его возникновению (хлорид) 2. Облегчение ионизации металла путем образования комплексных ионов	Облегчение катодного процесса в результате участия в нем катионов высшей степени валентности ($\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$)

3. Коррозионная стойкость металлов в кислотах и щелочах

Металл	H_2SO_4	HCl	HNO_3	H_3PO_4	NaOH, KOH
Fe	Kp	K	Kp	K	У
Cu	У	У	У	У	У
Ni	К	К	К	У	У
Cr	У	К	К	У	У
Zn	К	К	К	У	У
Cd	У	У	К	У	У
Pb	У	У	К	У	У

Примечание. Принятые обозначения: У — устойчив; К — корродирует; Кр — корродирует в разбавленном растворе.

Первая группа — это металлы, устойчивые в кислой и щелочной средах; их скорость коррозии практически не зависит от рН. К этой группе относят Au, Pt, Ag.

Вторая группа — это металлы, нестойкие в кислой среде и недостаточно стойкие в нейтральной. В сильно щелочной среде (вблизи рН 14) эти металлы являются стойкими. К числу таких металлов относят Mg, Mn, Fe. Стойкость металлов в этой области объясняется тем, что образующиеся на их поверхности гидроксиды, формирующие покрывную пленку, не растворяются в щелочной среде. Железо, однако, является некоторым исключением из этого правила, ибо при рН > 14 гидроксид железа растворяется с образованием HFeO_2^- .

Третья группа — это металлы, неустойчивые в кислой среде и устойчивые в нейтральной и щелочной средах. К этим металлам относят Cd, Co, Ni.

Четвертая группа — это металлы, коррозионно-стойкие в кислой среде и неустойчивые в щелочной. Металлы, относящиеся к этой группе (Ta, Mo, W), имеют кислотный характер гидроксидной пленки, которая легко растворяется при взаимодействии с щелочным раствором.

Пятая группа — это металлы, стойкие только в нейтральной среде. Особенности этих металлов (Al, Zn, Sn, Pb) является образование амфотерных гидроксидов, одинаково хорошо растворяющихся в кислой и щелочной средах.

При 25°C минимальная величина рН, при которой коррозия не протекает, имеет следующие значения: Al — 6,5; Pb — 8,0; Sn — 8,5; Zn — 11,5; Fe — 14.

Температура, давление, перемешивание. При повышении температуры скорость коррозии, как правило, возрастает. Это вызвано следующими основными причинами:

увеличением скорости диффузии деполаризатора к поверхности металла и продуктов коррозии от поверхности металла;

снижением перенапряжения и увеличением скорости электрохимической реакции;

увеличением скорости промежуточных химических реакций;

ростом растворимости продуктов коррозии.

Повышение температуры может обусловить и снижение скорости коррозионного процесса. Это, в частности, наблюдается при коррозии металлов в нейтральных средах, когда деполаризатором катодного процесса является O_2 , так как его растворимость, как и любого газа, снижается с повыше-

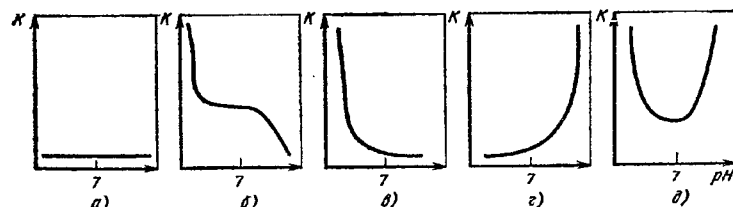


Рис. 5. Влияние рН на скорость коррозии:

а — платина, золото; б — железо, магний; в — никель, кадмий; г — молибден, вольфрам; д — алюминий, цинк

нием температуры. Так, при повышении температуры от 20 до 50 °С растворимость O_2 снижается примерно в 2 раза, а при повышении до 80 °С — более чем в 3 раза. При температуре, близкой к 100 °С, кислород практически нерастворим в воде. Таким образом, уменьшающееся количество O_2 приводит к снижению скорости коррозии в нейтральной среде с ростом температуры. Это явление обычно наблюдается при температуре выше 70—80 °С.

Температура оказывает влияние на состав и строение пассивирующих пленок, состоящих из продуктов коррозии. Например, на Zn в температурном интервале 50—90 °С в воде образуется зернистая, слабо связанная с металлом пленка. В этом температурном интервале скорость коррозии Zn резко возрастает.

В ряде случаев на скорость коррозии оказывает влияние давление. Обычно с ростом давления скорость коррозии увеличивается. Это характерно для процессов коррозии с кислородной деполаризацией, так как повышение давления приводит к увеличению растворимости O_2 . Ускорение коррозии происходит и в результате роста механических напряжений в металле. В случае коррозии с водородной деполаризацией возможно облегчение наводороживания металла.

Как правило, с увеличением скорости перемешивания (протока) скорость коррозии возрастает (Cu, Fe

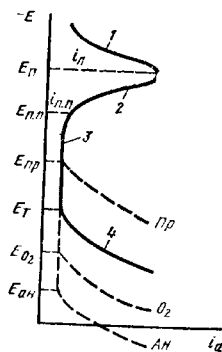


Рис. 6. Кривая анодной пассивности

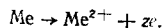
в воде, насыщенной O_2). Это происходит потому, что в условиях перемешивания практически отсутствуют диффузионные ограничения, и O_2 беспрепятственно поступает к корродирующей поверхности металла. Беспрепятственно также осуществляется и отвод продуктов коррозии.

Пассивность. Состояние повышенной коррозионной стойкости, вызванное торможением анодного процесса, называют пассивностью. Металл, находящийся в пассивном состоянии, практически не корродирует, несмотря на то, что его потенциал значительно (на сотни милливольт) смещен в сторону положительных значений (от стационарного). Например, для Cr в результате пассивирования скорость растворения снижается на пять-шесть порядков (почти в миллион раз).

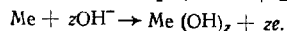
Пассивное состояние, как правило, наступает при контакте металлов с сильными окислителями. Такими окислителями могут быть O_2 , H_2O_2 , CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^{2-} и т. д. Однако для некоторых металлов достаточно сильным окислителем может быть и H_2O (например, для Ti).

На рис. 6 приведена типичная кривая анодной пассивности. Эта кривая имеет четыре характерных участка.

Участок 1 — область активного растворения, где металл переходит в ионное состояние:



Участок 2 — область формирования пассивного состояния, которая наступает после достижения потенциала пассивации ($E_{п}$) и соответственно плотности тока пассивации ($i_{п}$). В этой области скорость растворения снижается при сдвиге потенциала в положительную сторону. Это может быть вызвано образованием оксида или гидроксида:



Во многих случаях пассивность наступает в результате того, что на поверхности адсорбируется O_2 .

Участок 3 — область пассивности, наступающая при достижении потенциала полной пассивации ($E_{п.п}$). Область пассивации характерна тем, что изменение потенциала не оказы-

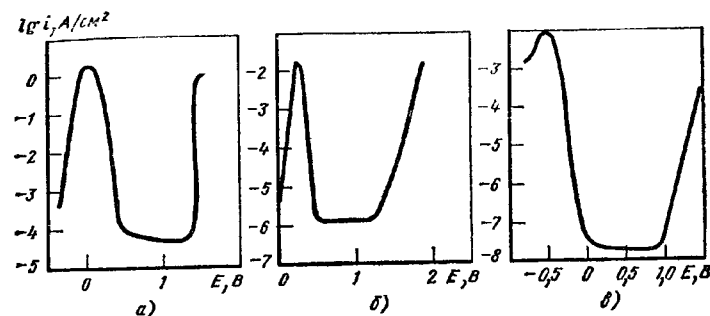
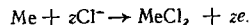


Рис. 7. Характеристики пассивного состояния железа (а), никеля (б) и хрома (в) в 0,5 М H_2SO_4

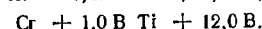
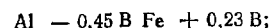
вает влияния на скорость растворения, которая постоянна и соответствует величине плотности тока полной пассивации ($i_{п.п}$). Когда металл находится в пассивном состоянии, смещение потенциала в сторону отрицательных значений вызывает увеличение тока коррозии после того, как потенциал достигает величины $E_{п.в}$. Этот потенциал, при котором наступает активирование (репассивация) металла, часто называют флуде-потенциалом.

Если в коррозионной среде присутствуют ионы-активаторы, например, Cl^- , то наступает преждевременное нарушение пассивного состояния:



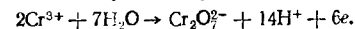
Это происходит при потенциале «пробоя» ($E_{пр}$), т. е. когда происходит как бы прорыв пассивной пленки в наиболее слабых местах. В этом случае в области потенциалов, характеризующих кривую Pr (см. рис. 6), металл корродирует с образованием точечной (питтинговой) коррозии. Потенциал $E_{пр}$ часто называют потенциалом питтингообразования. В 0,1 %-

ном растворе NaCl при 25 °С потенциалы питтингообразования составляют:



Участок 4 — область транспассивации или перепассивации, которая начинается по достижении потенциала транспассивности ($E_{т}$). В этой области скорость растворения вновь растет с увеличением положительного значения потенциала. При этом отличие от области активного растворения (участок 1) состоит в том, что металл, находящийся в пассивном состоянии, растворяется с образованием ионов высшей валентности. Так, Fe в активной области переходит в раствор в виде Fe^{2+} , а в транспассивной — в виде Fe^{3+} .

Для хрома, находящегося в пассивном состоянии, в области транспассивности протекает реакция

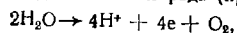


В тех случаях, когда для металла не характерно явление перепассивации,

4. Характеристика пассивного состояния металлов в 1 н. H_2SO_4 при 25 °С

Металл	$i_{п.п}$, А/см ²	$E_{п.п}$, В	Область пассивности, В	$i_{п.п}$, А/см ²
Cr	$3,2 \cdot 10^{-2}$	-0,35	-0,65—1,10	$5 \cdot 10^{-4}$
Fe	17,0	0,46	0,50—1,99	$7 \cdot 10^{-4}$
Аустенитная хромоникелевая сталь (18% Cr, 12% Ni)	$1,0 \cdot 10^{-4}$	-0,15	0,15—0,65	$3 \cdot 10^{-4}$

смещение потенциала в сторону положительных значений может вызвать либо выделение кислорода (кривая O_2)



либо протекание процесса анодирования (кривая Al), как, например, при анодной обработке алюминиевых сплавов. Первый из этих процессов начинается при достижении потенциала начала выделения кислорода (EO_2), второй — потенциала анодирования ($E_{ан}$).

Характеристики пассивного состояния некоторых металлов приведены на рис. 7 и в табл. 4.

ОСНОВНЫЕ ВИДЫ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Атмосферная коррозия. Более 80 % всех металлоконструкций, машин, приборов и другого изготовленного из металлов оборудования эксплуатируется в атмосфере. Поэтому атмосферная коррозия — наиболее распространенный вид коррозионного разрушения металлов.

Атмосферная коррозия — это коррозия, протекающая на поверхности металла, покрытого тонкой пленкой влаги. Поэтому для оценки опасности атмосферной коррозии важнейшее значение имеет учет степени и длительности увлажнения поверхности металла.

Продолжительность увлажнения складывается из следующих показателей (4):

$t_{общ} = t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5$,
где t_1 — продолжительность выпадения дождя; t_2 — продолжительность тумана; t_3 — продолжительность высыхания поверхности после выпадения дождя или тумана; t_4 — продолжительность выпадения росы; t_5 — продолжительность оттепели.

Увлажнение поверхности металла приводит к образованию либо фазовых пленок влаги, либо адсорбционных. Образование фазовых пленок происходит при попадании на поверхность металла капельно-жидкой влаги (при дожде, обливании и т. д.) или относительной влажности, близкой к 100 %. Адсорбционная пленка возникает в результате конденсации влаги при относительной влажности порядка 60—70 %. Относительная влажность, при

которой начинается адсорбционная конденсация влаги на поверхности металла, называется критической влажностью. Она зависит от состояния металла и степени загрязнения воздуха. В чистом воздухе на чистой поверхности железа конденсация влаги происходит при влажности 100 %, а если в воздухе 0,01 % SO_2 , то при 70 %. На предварительно корродировавшей поверхности железа конденсация идет при влажности 55—65 %. Критическая влажность зависит также от природы металла; так, например, при одинаковых условиях критическая влажность для Si выше, чем для Fe .

Наиболее длительное увлажнение металла на территории СССР наблюдается в Прибалтике (3250 ч/год), наименее длительное — в Средней Азии (750 ч/год).

Железо и сталь в обычных условиях подвергаются общей равномерной коррозии. Только в исключительных случаях, например, со значительным содержанием морских брызг, на стали могут образовываться отдельные коррозионные язвы. У легких металлов часто возникает местная коррозия, в том числе — межкристаллитная. Как правило, образующиеся на поверхности металла продукты коррозии со временем тормозят протекание коррозионного процесса. На рис. 8 приведена карта, показывающая зависимость скорости коррозии железа от климатических условий различных районов.

Близость моря (до 2—2,5 км) усиливает коррозию металлов. Оценка влияния атмосферных условий на скорость коррозии (K) дана ниже.

Атмосферные условия	Увеличение K
Продолжительность увлажнения (от 750 до 3500 ч/год)	в 5 раз
Увеличение толщины пленки влаги (от 30 мкм до 1 мм)	в 2 раза
Нахождение в речной или атмосферной среде	в 2 раза
от городской до морской	в 1,3—8 раз

Загрязненность воздуха SO_2 , а также другими газами, такими, как NH_3 , H_2S , C_2 , HCl , зависит от типа промышленных предприятий. Содержание в атмосфере SO_2 резко снижается при удалении от центра крупных городов.

Стойкость металлов к атмосферной коррозии зависит от их физико-меха-

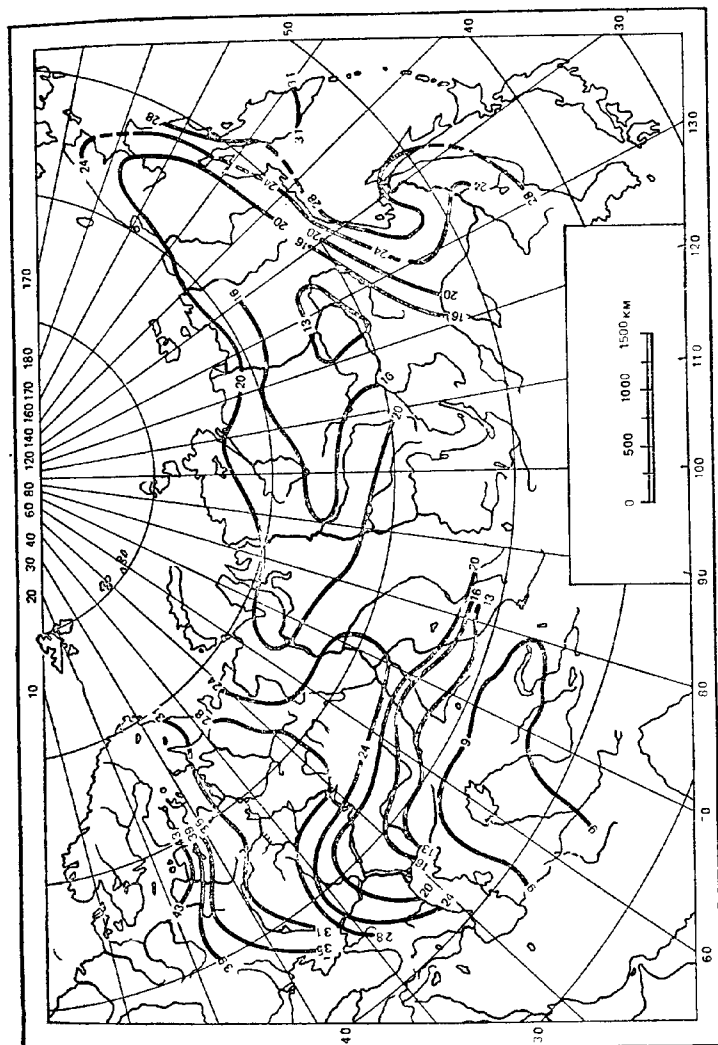


рис. 8. Карта коррозии железа по различным климатическим районам. Изолиниями показана глубина коррозии железа в год

нической природы и состояния поверхности. Ниже дана приближенная характеристика атмосферной коррозии некоторых металлов в городской атмосфере.

Металл	Pb	Al	Sn
Скорость коррозии, мкм/год	4	8	12
Металл	Cu	Ni	Fe
Скорость коррозии, мкм/год	12	32	200

Увеличение шероховатости поверхности и наличие на ней частиц пыли или других инертных, загрязняющих атмосферу частиц облегчают конденсацию влаги и тем самым способствуют ускорению коррозии.

Характеристика агрессивных атмосфер и условия эксплуатации деталей дана в табл. 5.

Коррозия в почве и морской воде. К характеристикам почвы как коррозионной среды следует отнести влажность, воздухопроницаемость, пористость, солевой состав, кислотность (щелочность), электропроводность, наличие микроорганизмов.

Почвы представляют собой перемешиваемый электролит, отличающийся высоким электрическим сопротивлением. Оценка агрессивности почвы может быть осуществлена по величине электросопротивления, которая обусловлена влажностью, солевым составом и пористостью. Ниже приведены данные, характеризующие взаимосвязь между электросопротивлением и агрессивностью почвы.

Удельное сопротивление, Ом·м	До 5	5—10	10—20	10—100	Св. 100
Агрессивность грунта	Особо высокая	Высокая	Повышенная	Средняя	Низкая

Увеличение содержания влаги в почве повышает ее агрессивность. Однако чрезмерное увлажнение (более 15—18 %) приводит к снижению агрессивности почвы в связи с возникающими затруднениями доставки кислорода к поверхности металла. Песчаные, более пористые почвы, агрессивнее глинистых, pH большинства почв близок к нейтральному (5—8); однако встречаются кислые (pH 3—4) и щелочные (pH 10—12) почвы, которые отличаются повышенной агрессивностью.

Как правило, скорость коррозии возрастает с увеличением глубины залегания.

Для почвенной коррозии характерно местное разрушение металла в виде точек (питтинга), язв и раковин, которые образуются преимущественно в нижней части изделий.

Морская вода содержит в среднем 3—3,5 % растворенных солей. Их содержание С (%) значительно колеблется в различных водных бассейнах, что видно из данных, приведенных ниже.

Красное море	4,1
Средиземное море	3,9
Атлантический океан	3,5
Черное море	1,7
Финский залив	0,4
Речная вода	0,03

Наличие в морской воде значительного количества Cl^- , т. е. ионов-активаторов, способствует более интенсивному процессу коррозии. Морская вода имеет нейтральную или слабощелочную реакцию (pH 7,2—8,6), ее удельная электропроводность достаточно высока ($2,5 \cdot 10^{-2} - 3,0 \cdot 10^{-2}$ См), содержание кислорода может достигать 8 мг/л. В морской воде содержится большое количество микроорганизмов, способствующих ускорению коррозии и обрастанию соприкасающихся с водой металлоконструкций.

Присутствие ионов-активаторов (Cl^-) препятствует образованию пассивных пленок на поверхности металлов. Высокая электропроводность морской воды исключает проявление омического торможения. В морской воде весьма высока опасность контактной корро-

зии. Опасные проявления коррозии наблюдаются вблизи ватерлинии. При этом наиболее интенсивно коррозия развивается в зоне, располагающейся несколько выше ватерлинии, где происходит периодическое смачивание поверхности металла.

На глубине 1000 м наблюдается минимум скорости коррозии для всех металлов. Этот минимум соответствует минимальному содержанию кислорода в морской воде.

Контактная и щелевая коррозия. Контактная коррозия — это электро-

химическая коррозия, вызванная контактом металлов, имеющих разные стационарные потенциалы. При этом интенсивно корродирует металл, имеющий более отрицательное значение потенциала. В зависимости от скорости коррозии [г/(м²·год)] контакты металлов делят на следующие виды:

допустимые	0—50
условно допустимые	50—150
недопустимые	<150

В табл. 6 приведены сведения о допустимости контактов различных металлов.

Металлы каждой последующей группы усиливают коррозию металлов предыдущей группы. В каждой группе металлы первого ряда подвергаются коррозии, находясь в контакте с металлами, расположенными в нижних рядах. В табл. 7 даны сведения о до-

6. Распределение металлов по группам, в пределах которых контакт может считаться допустимым

Группы металлов					
1	2	3	4	5	
Mg	Al	Fe	Ni	Cu—Ni сплавы	
	Zn	Углеродистые стали	Cr	Cu—Zn сплавы	
	Cd	Pb	Коррозионно-стойкие стали	Cu	
		Sn		Хромированные стали	Ag
			Хромированные стали	Au	

5. Характеристика агрессивных атмосфер по отношению к металлическим покрытиям

Атмосфера, характеризуемая содержанием вредных примесей	Условия размещения изделий	Условия эксплуатации и хранения для климатического района			
		умеренного	холодного	тропического	
				сухого	влажного
Сернистый газ не более 0,02 мг/м ³ ; хлористые соли не более 0,03 мг/(м ² ·сут.); атмосфера удалена от промышленных объектов	Открытый воздух Под навесом Закрытое помещение Помещение с регулируемым климатом	С С Л	С С Л	С С Л	Ж Ж Л
Сернистый газ 0,02—2 мг/м ³ ; хлористые соли 0,3—2 мг/(м ² ·сут.); промышленная атмосфера	Открытый воздух Под навесом Закрытое помещение Помещение с регулируемым климатом	Ж Ж С Л	Ж Ж С Л	С С Л	ОЖ ОЖ Ж С
Сернистый газ 0,02—0,2 мг/м ³ ; хлористые соли 2—200 мг/(м ² ·сут.); морская атмосфера	Открытый воздух Под навесом Закрытое помещение Помещение с регулируемым климатом	ОЖ ОЖ Ж С	Ж Ж Ж С	— — — —	ОЖ ОЖ Ж С

Примечание. По приведенной классификации условия эксплуатации и хранения деталей и изделий делятся на четыре группы: Л — легкие, С — средние, Ж — жесткие, ОЖ — очень жесткие.

Умеренный климат — средняя максимальная температура ниже +40 °С, средняя минимальная выше —40 °С; холодный климат — средняя минимальная температура ниже —40 °С; иней, обледенение, ветры с мелкой снежной пылью; влажный тропический климат — температура равна или выше +20 °С при относительной влажности более 80 %, что наблюдается более 12 ч в сутки в течение 2—12 месяцев в году; лиственные дожди, воздействие биологического фактора, интенсивная солнечная радиация; сухой тропический климат — средняя максимальная температура выше +40 °С; значительная солнечная радиация, высокое содержание песка и пыли в воздухе.

7. Допустимые и недопустимые контакты в срединх (С) и жестких (Ж) атмосферных условиях

№ по пор.	Мат. л., покрыт.	№ 1 С/Ж	№ 2 Ж	№ 3 С/Ж	№ 4 С/Ж	№ 5 С/Ж
1	Медь—никель—хром по стали	+/+	+/+	+	-/-	-/-
2	Хром по стали, меди и ее сплавам	+/+	+/+	+	-/-	-/-
3	Никель по стали, меди и ее сплавам	/	+/+	+/	-/-	-/-
4	Серебро по стали, меди и ее сплавам	-/-	-/-	-/-	+/+	+/+
5	Золото по меди и ее сплавам	-/-	-/-	-/-	+/+	+/+
6	Медь и ее сплавы	0/0	0/0	0/0	+/+	+/+
7	Олово по стали с подслоем меди и по меди и ее сплавам	+/+	+/+	+/+	-/-	-/-
8	Кадмий, хроматированный по стали, меди и ее сплавам	+/0	+/0	+/0	-/-	-/-
9	Цинк, хроматированный по стали	+/0	+/0	+0	-/-	-/-
10	Сталь фосфатированная+пропитка	+/0	+/0	+/0	-/-	-/-
11	Алюминий и его сплавы, анодированные и хроматированные	П/П	П/П	П/П	-/-	-/-

№ по пор.	Мат. л., пок.	№ 6 С/Ж	№ 7 С/Ж	№ 8 Ж	№ 9 С/Ж	№ 10 Ж	№ 11 С/Ж
1	Медь—никель—хром по стали	0/0	+/+	+0	+/0	0	П/П
2	Хром по стали, меди и ее сплавам	0/0	+/+	+/0	+/0	+/0	П/П
3	Никель по стали, меди и ее сплавам	0/0	+/+	+/0	+/0	+/0	П/П
4	Серебро по стали, меди и ее сплавам	+/+	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
5	Золото по меди и ее сплавам	+/+	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
6	Медь и ее сплавы	+/+	+/+	-/-	-/-	0/-	-/-
7	Олово по стали с подслоем меди и по меди и ее сплавам	+/+	+/+	+0	+/0	+0	П/-
8	Кадмий, хроматированный по стали, меди и ее сплавам	-/-	+/0	+/	+/+	++	+/+
9	Цинк, хроматированный по стали	-/-	+/0	+	+/+	+/+	+/+
10	Сталь фосфатированная+пропитка	0/-	+/0	+/+	+/+	+/+	+/+
11	Алюминий и его сплавы, анодированные и хроматированные	-/-	П/-	+/+	+/+	+/+	+/+

Примечание: 1. Принятые обозначения: «+» — допустимый контакт; «-» — недопустимый контакт; 0 — контакт, допустимый лишь при наличии смазки; П — контакт, допустимый лишь при наличии изоляционных прокладок.
2. № 1—11 — соответствующие типы металлов или покрытий.

пустыности контактов в срединх (С) и жестких (Ж) атмосферных условиях.

Щелевая коррозия — это усиление коррозионного процесса в щелях и зазорах между металлами, а также в местах неплотного контакта с немагнитным коррозионно-инертным материалом. Наибольшую склонность к щелевой коррозии обнаруживают пассивирующие металлы и сплавы.

Коррозионно-механическое разрушение металлов. Механические напряжения приводят к усилению коррозии металлов и к появлению локальных разрушений, в частности, к коррозионному растрескиванию.

Коррозионное растрескивание протекает, когда напряжение в металле превышает некоторую величину, называемую критическим значением напряжений. Процесс описывается следующим основным уравнением: $(\sigma - \sigma_{кр}) \tau = K$, где σ — величина

8. Среды, вызывающие коррозионное растрескивание различных металлов и сплавов

Материал	Среда
Алюминиевые сплавы	Вода и пар, содержащие NaCl, морская атмосфера и морская вода, F ⁻
Медные сплавы	Тропическая атмосфера; Hg, соли Hg, Вг ⁻ , NH ₃ , органические аммонийные соединения
Алюминиевая бронза	Вода, пар, H ₂ SO ₄
Аустенитные коррозионно-стойкие стали	NaOH, KOH
Ферритные коррозионно-стойкие стали	Cl ⁻ , F ⁻ , Вг ⁻ , NaOH, KOH, NO ₃ ⁻
Углеродистые и низколегированные стали	HCl, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , NaOH, KOH, морская вода
Высокопрочные легированные стали	Морская вода и атмосфера, загрязненная отходами промышленности
Магний	Морская вода, Cl ⁻ , NaOH, KOH, вода, пар, атмосферного побережья
Свинец	Растворы (CH ₃ COO) ₂ Pb
Никель	H ₂ SO ₄ , Вг ⁻ , NaOH, KOH
Титан	Морская вода и атмосфера, загрязненная отходами промышленности, содержащими высокие температуры, концентрированными H ₂ O ₂ , H ₂ S

извне и ожеженного растягивающего напряжений, $\sigma_{кр}$ — критическое значение напряжений, ниже которого в данной коррозионной среде растрескивание не происходит; τ — время до растрескивания (появления визуально наблюдаемой трещины), K — константа.

Повышение сопротивления растрескиванию сталей возрастает в ряду кислот HCl—H₂SO₄—HNO₃.

Алюминиевые сплавы подвергают растрескиванию в растворах щелочей и фторидов, медные сплавы — в аммиачных растворах (табл. 8).

Цинковые и кадмиевые покрытия повышают сопротивление металлов коррозионному растрескиванию.

Понижение предела выносливости металла, возникающее при ожеженном воздействии циклических нагрузок переменных напряжений и коррозионной среды, называется коррозионной усталостью. Напряжение, которое вызывает усталостное разрушение металла в коррозионной среде через заданное число циклов, называется условным пределом коррозионно-усталостной прочности.

При колебательном перемещении поверхностей сопрягающихся деталей относительно друг друга в зоне фреттинг-коррозии, сущность которой заключается в циклическом возникновении продуктов коррозии и их механическом разрушении. Этот вид коррозии протекает по химическому механизму и состоит в окислении поверхности свежесоблаженной поверхности с последующим (при взаимном перемещении деталей) сдиранием образовавшейся пленки оксида. Увеличение, выполняющее роль смазки, снижает фреттинг-коррозию.

С целью борьбы с фреттинг-коррозией применяют износостойкие и антифрикционные металлические и немагнитные покрытия, а также различные специальные смазки.

В тех случаях, когда коррозионная среда оказывает механическое воздействие на поверхность металла, наблюдается кавитационная коррозия, сущность которой состоит в образовании и разрушении поверхности металла в среде, содержащей газы, при высокой температуре и механическом отрыве продуктов коррозии и металла.

Борьба с кавитационной коррозией заключается в устранении механического воздействия на поверхность металла, в частности, в снижении скорости течения среды, содержащей газы, и в применении специальных покрытий.

с кавитационной коррозией состоит в рациональном подборе коррозионно-стойких материалов и защитных покрытий.

Газовая коррозия. Процесс, протекающий при взаимодействии металла с газами при высокой температуре, называют газовой коррозией. Этот вид коррозии протекает по химическому механизму. Наиболее часто встречающийся процесс — окисление металлов в результате воздействия O_2 , содержащегося в воздухе.

Для большинства практически важных металлов оксидная пленка, являющаяся продуктом газовой коррозии, образуется сплошной, и с ростом ее толщины наблюдается торможение окисления. Зависимость толщины оксидной пленки x от времени окисления t :

$$x^2 = Kt,$$

где K — константа; n — показатель, отражающий степень торможения процесса растущих слоев оксида.

Медь (в температурном интервале 300—1000 °C) и железо (500—1000 °C) окисляются по параболическому закону ($n = 2$).

Меры борьбы с газовой коррозией сводятся к подбору соответствующего металла, применению термодиффузионного насыщения алюминием, кремнием, хромом или нанесению жаростойкого металлического (например, хромового) или неметаллического (например, жаростойкой эмали) покрытия.

Радиационная коррозия. Радиактивное излучение (нейтроны, протоны, дейтроны, α - и β -частицы, γ -излучение) оказывает существенное влияние на протекание коррозионных процессов.

Радиоактивное излучение, не изменяя принципиально механизм коррозии, оказывает влияние на кинетику коррозионных процессов. Изменение скорости коррозионного процесса (ΔK) под действием излучения является функцией трех эффектов:

$$\Delta K = f(\mathcal{E}_p, \mathcal{E}_d, \mathcal{E}_f).$$

Радиолитический эффект \mathcal{E}_p обусловлен воздействием облучения на коррозионную среду, прежде всего на воду. Образуясь при радиолитизе воды H_2O_2 , O_3 и радикалы OH и HO_2 являются энергичными катодными деполаризаторами. Поэтому радиолит-

ный эффект ускоряет катодный процесс. Это в основном характерно для металлов, не имеющих на своей поверхности толстых оксидных пленок.

Деструктурирующий эффект \mathcal{E}_d обусловлен упругим и тепловым взаимодействием поверхности металла с облучающими частицами, что приводит к появлению дефектов в поверхностном слое металла и оксидной пленки. Деструктурирующий эффект особенно опасен для металлов, коррозионная стойкость которых обусловлена возникновением фазовых защитных слоев (оксидных пленок). Эффект \mathcal{E}_d способствует облегчению протекания анодного процесса.

Фоторадиационный эффект \mathcal{E}_f заключается в изменении полупроводниковых свойств оксидных и других поверхностных пленок. По сравнению с \mathcal{E}_p и \mathcal{E}_d фоторадиационный эффект мало влияет на скорость коррозии.

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ МЕТАЛЛОВ

Коррозионная стойкость металлов оценивается с помощью специальных шкал стойкости, в том числе — десятибалльной (табл. 9). В табл. 10 приведены сведения, показывающие коррозионные потери различных металлов при коррозионном токе 1 мкА/см², а в табл. 11 сведения о коррозии в различных районах СССР.

9. Десятибалльная шкала коррозионной стойкости

Группа коррозионной стойкости	Скорость коррозии, мм/год	Балл
Совершенно стойкие	0,001	1
Весьма стойкие	0,001—0,005	2
	0,005—0,01	3
	0,01—0,05	4
Стойкие	0,05—0,1	5
	0,1—0,5	6
Повышенно стойкие	0,5—1,0	7
	1,0—5,0	8
Малостойкие	5,0—10,0	9
	10,0	10

Данные о коррозионной стойкости металлов в различных средах приведены в табл. 12 и 13

Продолжение табл. 10

Металл	Валентность иона	Скорость коррозии	
		г/(м ² ·сут)	мм/год
Cr	6	0,08	0,004
Fe	2	0,25	0,012
Cd	2	0,50	0,021
Cu	1	0,57	0,023
Su	2	0,29	0,012
Mg	2	0,11	0,023
Ni	2	0,26	0,011
Ag	1	0,97	0,034
Zn	2	0,29	0,015
Sn	2	0,53	0,027
Sn	4	0,27	0,013

10. Скорость коррозии при плотности коррозионного тока 1 мкА/см²

Металл	Валентность ион	Скорость коррозии	
		г/(м ² ·сут)	мм/год
Al	3	0,93	0,011
Pb	2	0,16	0,030
Cr	3	0,16	0,008

11. Величина коррозии в различных районах за период продолжительностью 100 ч

Металлы	Москва, промышленная атмосфера		Север, морская атмосфера		Эвнигород, сельская атмосфера		Батуми, малозагрязненная атмосфера	
	мг	мкм	г/м ²	мкм	г/м ²	мкм	г/м ²	мкм
Fe	15,5	1,97	12,5	1,59	7	0,89	9	1,14
Cd	1,55	0,18	0,7	0,08	0,65	0,07	0,85	0,10
Zn	0,8	0,11	1,0	0,13	0,4	0,06	0,55	0,08
Cu	0,4	0,04	1,2	0,14	0,15	0,02	0,20	0,02
Al	0,1	0,04	0,3	0,11	0,05	0,02	0,05	0,02
Количество ионов Cl^- мг/(м ² ·сут)	1,8		14		0,18		1,0	
Количество SO_2 , мг/м ³	0,214		0,0133		0,0107		0,0053	

12. Коррозионная стойкость металлов в кислотах и щелочах

Металл	Массовая доля, %	t	ХСТ, мм/год	Металл	Массовая доля, %	t, °C	ХСТ, мм/год		
HNO₃				H₂BO₃					
Al	20—25	20—25	3,36	Ni	Насыщенный раствор	20	0,1		
	40	25	2,05						
	75	25	1,14						
	95	-	0,001						
Cu, латунь, Ni, Sn, Сталь 1X13	Любая	Любая	Стойки	Pb, Сталь 1X13	Насыщенный раствор	20	Стойк 0,004		
	3—10	20	3						
	3	20	3,21						
	7	20	0,001						
Сталь X18H10T	30	2	0,007	H₂SiF₆					
				Кипячение	0,11	Al	10	0	10
						Армко-железо	10	70	10
						Cu	10	70	2,8
						Ni	10	70	2,2
						Sn	10	70	3,7
						Pb	10	70	3
						Ti	10	70	10
						Zn	10	70	10

ХИМИЯ

В табл. 1 приведены атомные номера, валентность и атомная масса элементов.

Концентрация растворенных в воде веществ выражается: числом грамм-эквивалентов вещества *N*, растворенного в 1 л раствора (нормальность); числом граммов вещества *C*, растворенного в 1 л раствора, г/л; числом граммов вещества *P*, растворенного в 100 г раствора, %.

Пересчет концентрации *P*, выраженной в %, на концентрацию *C* в г/л производится по формуле

$$C = P \rho \cdot 10,$$

где ρ — плотность, г/см³.

Пересчет концентрации *N*, выраженной в нормальности, на концентрацию *C* в г/л производится по формуле

$$C = \frac{NM}{z},$$

где *M* — молекулярная масса; *z* — валентность.

В табл. 2—5 представлены зависимости между концентрацией и плотностью растворов некоторых химикатов.

В табл. 6 приведены данные о процентном содержании металлов в их солях и окислах для наиболее часто применяемых в гальванотехнике веществ.

Электрохимия. В табл. 7 приведены стандартные электродные потенциалы металлов в водных растворах при температуре 25 °С.

Значения электрохимических эквивалентов некоторых элементов приведены в табл. 8.

В табл. 9 приведены значения постоянных *a* и *b* в уравнении Тафеля.

Электрокристаллизация. Процесс электрокристаллизации состоит из следующих стадий: 1) переноса разряжа-

ющихся ионов из объема электролита к поверхности электрода; ионы проходят через диффузионный слой к наружной границе диффузионной части двойного электрического слоя; 2) перехода ионов на границе фаз со стороны электролита к металлу; происходит частичная десольватация металлических ионов, прохождение их через двойной электрический слой и превращение (разряд) ионов в адсорбированные ионы (ад-ионы)* и атомы (ад-атомы); на этой стадии происходит собственно электрохимическая реакция, при которой ионы, частично теряя сольватную или гидратную оболочку, адсорбируются поверхностью электрода и нейтрализуются электронами; 3) диффузии ад-атомов (ад-ионов) по поверхности электрода к местам роста и построения кристаллической решетки (образование двух- и трехмерных зародышей, внедрение атомов в кристаллическую решетку).

Последнюю стадию, происходящую на поверхности металла, можно представить как суммарный процесс распределения адсорбированных атомов в решетке металлических кристаллов. При этом рассматриваются два предельных случая. В первом случае металлические ионы проходят двойной электрический слой в любом месте поверхности, разряжаются и в виде адсорбированных атомов диффундируют к местам роста и распределяются там в решетке. Во втором случае металлические ионы поступают непосредственно к местам роста на катоде, одновременно восстанавливаются и распределяются в решетке.

Предполагается, что во втором случае подход металлических ионов непосредственно к местам роста с одновременным внедрением нейтральных атомов в кристаллическую решетку

* Ад-ионы — не полностью нейтрализованные, частично гидратированные ионы.

1. Атомные номера, валентность и атомная масса элементов

Элемент	Символ	Атомный номер	Валентность	Атомная масса	Элемент	Символ	Атомный номер	Валентность	Атомная масса
Азот	N	7	3; 5	14,00	Натрий	Na	11	1	22,98
Алюминий	Al	13	3	26,98	Никель	Ni	28	2; 3	58,71
Барий	Ba	56	2	137,34	Олово	Sn	50	2; 4	118,69
Бериллий	Be	4	2	9,01	Палладий	Pd	46	2; 4	106,40
Бор	B	5	3	10,81	Платина	Pt	78	2; 4	195,09
Бром	Br	35	1; 5	79,90	Рений	Re	75	4; 6; 7	186,21
Ванадий	V	23	3; 5; 4	50,94	Родий	Rh	45	3; 2	102,91
Висмут	Bi	83	3; 5	208,98	Руть	Hg	80	2	200,59
Водород	H	1	1	1,00797	Рутений	Ru	44	3; 4; 6	101,07
Вольфрам	W	74	6	183,85	Свинец	Pb	82	2; 4	207,19
Железо	Fe	26	2; 3	55,85	Селен	Se	34	2; 4	78,95
Золото	Au	79	1; 3	196,97	Сера	S	16	2; 4; 6	32,06
Индий	In	49	3	114,82	Серебро	Ag	47	1	107,87
Йод	J	53	1; 5; 7	126,90	Стронций	Sr	38	2	87,62
Иридий	Ir	77	1; 3; 4	192,22	Сурьма	Sb	51	3; 5	121,75
Кадмий	Cd	48	2	112,40	Тантал	Ta	73	5	181,95
Калий	K	19	1	39,10	Титан	Ti	22	2; 3; 4	47,90
Кальций	Ca	20	2	40,08	Углерод	C	6	2; 4	12,01
Кислород	O	8	2	15,9994	Уран	U	92	4; 6	238,03
Кобальт	Co	27	2; 3	58,93	Фосфор	P	15	3; 5	30,97
Кремний	Si	14	4	28,08	Фтор	F	9	1	18,99
Магний	Mg	12	2	24,31	Хлор	Cl	17	1; 5; 7	35,45
Марганец	Mn	25	2; 4; 7	54,93	Хром	Cr	24	2; 3; 6	51,99
Медь	Cu	29	1; 2	63,54	Цинк	Zn	30	2	65,37
Молибден	Mo	42	6; 3; 4	95,94					
Мышьяк	As	33	3; 5	74,92					

2. Соотношение плотности и концентрации водных растворов кислот при 20 °С

Плотность, г/см ³	Концентрация, мас. доля, %						
	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	HF	CH ₃ COCl	H ₂ CrO ₄
1,00	0,36	1,33	0,26	0,30	0,35	1,20	0,45
1,01	2,36	2,16	1,73	2,15	3,0	8,14	1,9
1,02	4,39	3,98	3,24	4,00	4,0	15,40	2,3
1,03	6,43	5,78	4,73	5,84	6,0	23,10	4,0
1,04	8,49	7,53	6,24	7,64	8,0	31,06	6,5
1,05	10,52	9,26	7,70	9,43	10,0	40,20	9,1
1,06	12,51	10,97	9,13	11,19	12,0	53,40	12,0
1,07	14,50	12,65	10,56	12,92	14,0	80,00	15,0
1,08	16,47	14,31	12,00	14,60	16,0	—	18,4
1,09	18,43	15,95	13,36	16,26	18,0	—	21,0
1,10	20,40	17,60	14,70	17,87	20,0	—	23,6
1,12	24,25	20,80	17,43	21,03	24,0	—	28,0
1,14	28,18	23,94	20,13	24,07	28,0	—	32,0
1,16	32,14	30,00	22,60	27,05	32,0	—	36,0
1,18	36,23	36,00	25,20	30,00	36,0	—	40,0
1,19	38,32	31,47	26,50	31,35	—	—	43,0
1,20	—	32,94	27,70	32,75	—	—	—
1,25	—	40,58	33,82	37,75	—	—	—
1,30	—	48,42	39,70	45,88	—	—	—
1,40	—	67,00	50,50	57,54	—	—	—
1,45	—	79,43	55,45	62,98	—	—	—
1,50	—	96,73	60,17	68,10	—	—	—
1,60	—	—	69,09	77,60	—	—	—
1,70	—	—	77,63	86,38	—	—	—
1,80	—	—	87,70	94,57	—	—	—

3. Соотношение плотности и концентрации водных щелочных растворов при 20°С

Плотность, г/см ³	Концентрация, мас. доля, %		
	NaOH	KOH	Na ₂ CO ₃
1,00	0,16	0,20	—
1,01	1,04	1,29	1,14
1,03	2,84	3,48	3,05
1,05	4,65	5,66	4,98
1,07	6,47	7,82	6,90
1,09	8,28	9,96	8,85
1,11	10,10	12,08	10,74
1,13	11,92	14,19	12,52
1,15	13,73	16,26	14,35
1,20	18,25	21,38	17,30
1,25	22,82	26,34	—
1,30	27,41	31,15	—
1,35	32,10	35,82	—
1,40	36,99	40,37	—
1,45	42,07	44,79	—
1,50	47,33	49,10	—

4. Соотношение плотности и концентрации растворов аммиака при 20°С

Плотность, г/см ³	Концентрация, мас. доля, %	Плотность, г/см ³	Концентрация, мас. доля, %
0,998	0,046	0,942	14,29
0,996	0,51	0,940	14,88
0,994	0,98	0,936	16,06
0,992	1,43	0,934	16,65
0,990	1,88	0,930	17,65
0,988	2,35	0,928	18,45
0,984	3,30	0,926	19,06
0,982	3,78	0,924	19,67
0,980	4,27	0,920	20,88
0,978	4,76	0,918	21,50
0,974	5,75	0,916	22,12
0,972	6,25	0,914	22,75
0,970	6,75	0,910	24,03
0,968	7,26	0,908	24,68
0,964	8,29	0,904	26,00
0,962	8,82	0,900	27,33
0,958	9,87	0,894	29,33
0,956	10,40	0,890	30,68
0,954	10,95	0,886	32,09
0,950	12,03	0,882	33,59
0,946	13,14	0,880	34,35

5. Концентрация растворов некоторых солей в зависимости от плотности при 20°С

Плотность, г/см ³	Концентрация, мас. доля, %	Плотность, г/см ³	Концентрация, мас. доля, %
Серникокслая медь			
1,009	1	1,109	10
1,019	2	1,133	12
1,040	4	1,158	14
1,062	6	1,183	16
1,084	8	1,209	18
Серникокслый цинк			
1,107	10	—	—
1,131	12	—	—
1,154	14	—	—
1,180	16	—	—
1,206	18	—	—
Серникокслый никель			
1,009	1	—	—
1,020	2	—	—
1,042	4	—	—
1,063	6	—	—
1,085	8	—	—

6. Металл в пересчете на его соль или окисел

Металл	Химическая формула соли или окисла	Количество металла, %
Cu	CuSO ₄ ·5H ₂ O CuCN	25 71
Ni	NiSO ₄ ·7H ₂ O	21
Zn	ZnSO ₄ ·7H ₂ O ZnO Zn(CN) ₂	23 81 56
Cr	CrO ₃	52
Cd	CdO	43
Sn	SnSO ₄ SnCl ₂ ·2H ₂ O	55 53
Pb	2PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂ PbO	81 93
Ag	AgNO ₃	63
Au	KAu(CN) ₂	68

7. Стандартные электродные потенциалы металлов в водных растворах относительно и. в. а. (ряд напряжений)

Электро	E ₀ , В	Электро	E ₀ , В
Li/Li ⁺	-3,045	Co/Co ²⁺	-0,277
Rb/Rb ⁺	-2,925	Ni/Ni ²⁺	-0,250
K/K ⁺	-2,925	Mg/Mg ²⁺	-0,200
Ba/Ba ²⁺	-2,90	Mn/Mn ²⁺	-0,136
Sr/Sr ²⁺	-2,89	Pb/Pb ²⁺	-0,126
Ca/Ca ²⁺	-2,87	Fe/Fe ²⁺	-0,036
Na/Na ⁺	-2,714	D ₂ /2D	-0,0034
Mg/Mg ²⁺	-2,37	H ₂ /2H ⁺	0,000
Be/Be ²⁺	-1,847	Sb/Sb ³⁺	+0,24
Al/Al ³⁺	-1,662	As/As ³⁺	+0,247
Tl/Tl ⁺	-1,628	Bi/Bi ³⁺	+0,32
Zr/Zr ⁴⁺	-1,529	Cu/Cu ²⁺	+0,337
Ti/Ti ²⁺	-1,21	Co/Co ²⁺	+0,4
V/V ⁵⁺	-1,186	Ru/Ru ²⁺	+0,45
Nb/Nb ³⁺	-1,1	Cu/Cu ⁺	+0,521
Cr/Cr ²⁺	-0,91 ²	2Hg/Hg ₂ ²⁺	+0,789
Zn/Zn ²⁺	-0,763	Zn/Ag ⁺	+0,799
Cr/Cr ³⁺	-0,744	Hg/Hg ²⁺	+0,854
Fe/Fe ²⁺	-0,440	Pd/Pd ²⁺	+0,987
Cd/Cd ²⁺	-0,403	Pt/Pt ²⁺	+1,2
In/In ³⁺	-0,342	Au/Au ⁺	+1,50
Tl/Tl ⁺	-0,336	Au/Au ³⁺	+1,691

8. Электрохимические эквиваленты

Химический элемент	Балентность	Электрохимический эквивалент	
		мг/Кл	г/(А·ч)
Al	3	0,093	0,336
Bi	3	0,72	2,599
H	1	0,010	0,037
W	6	0,317	1,143
Fe	3	0,624	2,286
Fe	2	0,289	1,042
Fe	3	0,193	0,695
Au	1	2,043	7,357
In	3	0,396	1,427
J	1	1,315	4,73
J	5	0,263	0,946
Cd	2	0,582	2,087
O	2	0,083	0,298
Co	2	0,305	1,099
Mg	2	0,126	0,454
Mn	2	0,285	1,025
Cu	2	0,330	1,186
Cu	1	0,659	2,372
Ni	2	0,304	1,095
Ni	3	0,203	0,730
Sn	4	0,307	1,107
Sn	2	0,615	2,214

Продолжение табл. 8

Химический элемент	Балентность	Электрохимический эквивалент	
		мг/Кл	г/(А·ч)
Pd	2	0,553	1,990
Pt	2	1,011	3,640
Pt	4	0,506	1,821
Rh	3	0,356	1,280
Pb	2	1,074	3,865
Pb	4	0,537	1,933
Ag	1	1,118	4,025
Sb	3	0,421	1,514
Ti	3	0,165	0,596
Cl	1	0,367	1,323
Cr	6	0,090	0,323
Cr	3	0,180	0,648
Zn	2	0,339	1,220

9. Значения постоянных α и β для реакции катодного выделения водорода на разных металлах при 20°С

Материал электрода	Раствор	α, β	
		α, В	β, В
Pb	1,0 н. H ₂ SO ₄	1,66	0,110
Tl	1,7 н. H ₂ SO ₄	1,55	0,140
Hg	1,0 н. H ₂ SO ₄	1,415	0,113
Hg	1,0 н. HCl	1,406	0,116
Cd	1,0 н. KOH	1,51	0,105
Zn	1,3 н. H ₂ SO ₄	1,40	0,120
Zn	1,0 н. H ₂ SO ₄	1,24	0,118
Sn	1,0 н. HCl	1,24	0,116
Cu	1,0 н. H ₂ SO ₄	0,80	0,115
Cu	1,0 н. HCl	0,95	0,116
Ag	5,0 н. H ₂ SO ₄	0,95	0,13
Fe	1,0 н. HCl	0,70	0,125
Fe	2,0 н. NaOH	0,76	0,112
Ni	0,1 н. NaOH	0,64	0,100
Co	1,0 н. HCl	0,62	0,140
Pd	1,1 н. KOH	0,53	0,130
W	1,0 н. HCl	0,23	0,040
W	5,0 н. HCl	0,55	0,11
Pt	1,0 н. HCl	0,10	0,13
Pt	1,0 н. NaOH + 1,5 н. Na ₂ SO ₄	0,31	0,097

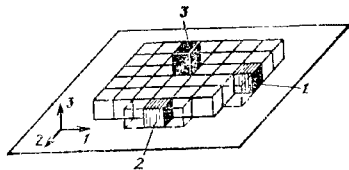


Рис. 1. Зародыш из двух его зародыша

реализуется, когда поверхность катода почти полностью блокирована поверхностно-активным веществом.

Скорость протекания всего процесса в целом определяется стадией, сопровождающейся наибольшим торможением, причинами которого могут быть замедленный перенос разряжающихся ионов к катоду, т. е. концентрационное перенапряжение (1-я стадия); замедленный разряд ионов, который обусловлен трудностью переноса заряда через двойной электрический слой и изменением физико-химического и энергетического состояния ионов (дегидратация, десольватация, распад комплексов ионов и др.), т. е. электрохимическое перенапряжение (2-я стадия); трудности, связанные с построением кристаллической решетки (замедленная диффузия ад-атомов или ад-ионов по поверхности катода к местам роста кристаллов, затруднения при внедрении атомов в кристаллическую решетку или при образовании двух- или трехмерных кристаллических зародышей), т. е. кристаллизационное перенапряжение (3-я стадия). Значения кристаллизационного перенапряжения сравнительно невелики и зависят от природы металла и состояния поверхности катода, которое во время электролиза меняется в результате адсорбции посторонних ионов и молекул органических веществ. Для многих металлов (Sn, Pb, Ag, Cu, Cd и др.), имеющих сравнительно большие токи обмена, кристаллизационное перенапряжение составляет всего лишь несколько милливольт и возникает, когда электрохимическое перенапряжение при выделении этих металлов очень мало, например, при электролизе растворов простых солей этих металлов в отсутствие поверхностно-активных добавок.

Большое значение при электролизе имеет так называемое пассивационное перенапряжение, или перенапряжение ингибирования, обусловленное прочной адсорбцией посторонних частиц на поверхности электрода.

Кроме перечисленных причин торможения электродного процесса, существуют факторы, затрудняющие процесс вследствие медленного протекания одной из химических реакций, составляющих суммарную электродную реакцию. Это явление носит название химического (реакционного) перенапряжения.

Таким образом, процесс выделения металла на катоде протекает при сдвиге, иногда весьма значительном, потенциала (по сравнению с равновесным) в сторону отрицательных значений для преодоления указанных торможений.

После смещения потенциала катода в сторону отрицательных значений (по сравнению с равновесным потенциалом выделяемого металла) в растворе начинается образование кристаллических зародышей выделяемого металла на электроде. Первоначально образующиеся зародыши металла имеют толщину нескольких атомных слоев, и слой этих зародышей может рассматриваться как двумерный. Дальнейший рост двумерного зародыша может происходить как в плоскости самого зародыша, так и в направлении, перпендикулярном плоскости двумерного зародыша.

На рис. 1 схематично показан двумерный зародыш и направления его роста. Рост первоначального двумерного зародыша может принципиально идти по трем направлениям, указанным на рис. 1 стрелками 1, 2 и 3. Энергетически наиболее вероятным направлением роста является направление 1, так как работа образования зародыша в положении 1 минимальна и минимально число свободных граней вновь образуемого зародыша. В положении 2 число свободных граней нового зародыша будет на одну больше, и поэтому больше работа его образования, и, следовательно, рост двумерного кристалла в направлении 2 будет менее вероятен, чем в направлении 1. Наконец, наименее вероятным направлением роста является направление 3.

Обычно рост объемного кристалла выделяемого металла идет по всем направлениям, хотя скорость роста в отдельных направлениях более высокая. Наряду с образованием зародышей металла иногда возможен процесс их окисления, т. е. растворения, и наблюдаемая скорость роста металлического осадка является разностью скоростей образования и растворения выделяемого металла.

Скорость роста металлического катодного осадка в различных направлениях зависит от режима электролиза. При низких значениях поляризующего катодного тока и незначительном смещении катодного потенциала от равновесного значения может произойти асимметричный рост кристалла в отдельных направлениях, и кристалл начнет расти только в одном направлении, приобретает игольчатую форму. Такая форма наблюдается при кристаллизации Ag из раствора $AgNO_3$ в присутствии некоторых добавок, например олеиновой кислоты. Это связано с тем, что при малых плотностях тока происходит пассивация осадка, кроме одной, граней кристалла вследствие адсорбции на них поверхностно-активных веществ, которые всегда содержатся в растворе. Адсорбция позволяет на одной из граней поддерживать даже при малой силе тока такую плотность тока, которая превышает скорость поступления к этой грани поверхностно-активных веществ и обесценивает рост этой грани.

С ростом силы поляризующего тока скорость роста осадка на катоде возрастает. При этом увеличивается число возникающих в различных точках растущего осадка новых кристаллических зародышей. Расстояние между новыми возникающими зародышами и их число зависит от концентрации раствора, с уменьшением которой расстояние и число зародышей возрастает.

Большее влияние на структуру осадков при катодном выделении металлов оказывают поверхностно-активные вещества, содержащиеся в растворе, которые, адсорбируясь на растущих гранях кристалла, вызывают их и приводят к возникновению новых многочисленных кристаллических зародышей, благодаря чему в этих условиях образуются плотные мелкокристаллические осадки. Часто орга-

нические добавки входят в состав катодных осадков. Получению мелкокристаллических плотных катодных покрытий способствуют и другие факторы, приводящие при данной силе тока к увеличению катодной поляризации: например, использование электролитов, содержащих комплексные ионы выделяемого металла.

По степени трудности восстановления ионов на катоде металлы условно можно разделить на три группы. К 1-й группе относятся металлы, восстанавливающиеся с низким перенапряжением (Sn, Cd, Zn, Cu, Ag и др.). Выделение этих металлов происходит в основном на активных участках катодов без заметной химической поляризации.

Металлы 2-й группы, восстанавливающиеся с высоким перенапряжением (Fe, Co, Ni, Cr, Mn и др.), склонны к пассивированию. Существование на катоде такой пленки вследствие адсорбции чужеродных частиц повышает перенапряжение и позволяет осаждать такие металлы из некоторых их солей. При этом покрытия не отличаются высокой чистотой и содержат примеси в виде окиси, гидроокиси, водорода и др. К 3-й группе относят металлы, которые пока не удается получить из водных электролитов (Mo, W, Nb, Ta, Mg, Ti и др.). Для этих металлов характерна повышенная реакционная способность по отношению к среде и образование поверхностных соединений. Они выделяются на катоде в виде тонкого слоя окиси или гидроокиси.

Распавшаяся и кроющая способность электролитов. Распределение гальванического покрытия по поверхности деталей практически никогда не бывает равномерным: на краях и выступах толщина покрытия значительно больше, чем во впадинах деталей. В глубоких вазах и отверстиях покрытия часто отсутствуют. Неравномерность покрытия зависит от распределения силовых линий электрического тока по продольно катоду.

Распределение тока по поверхности катода зависит от геометрических факторов — размера и формы электродов и ванны, расположения электродов относительно друг друга и относительно стенок электролитической ячейки; от электрохимических факторов — электропроводности

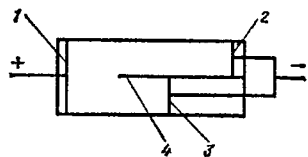


Рис. 2. Ячейка Филда:

1 — анод; 2 — дальний катод; 3 — ближний катод; 4 — изолирующая перегородка

электролита и характера изменения катодной поляризации с изменением плотности тока. Распределение металла, в свою очередь, зависит от распределения тока и от характера изменения выхода металла по току с изменением плотности тока.

Различают первичное и вторичное распределение тока. Первичное зависит от геометрических параметров; оно наиболее равномерно и наблюдается при отсутствии электродной поляризации; характерная особенность первичного распределения тока — его независимость от абсолютных геометрических размеров ванны; оно одинаково для геометрически подобных систем любого масштаба. Вторичное, действительно, распределение тока отличается от первичного большей равномерностью; оно зависит от поляризуемости катода dE/di , удельной электропроводности раствора κ и геометрических размеров системы.

Способность электролита изменять первичное распределение тока, обусловленное только соотношением геометрических параметров, называют рассеивающей способностью электролита. Обычно этот термин употребляют и

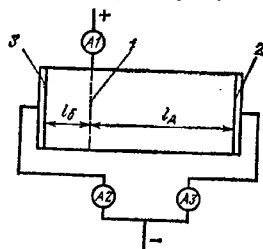


Рис. 8. Ячейка Херринга и Блюма:

1 — перфорированный анод; 2 — дальний катод; 3 — ближний катод; A1, A2, A3 — амперметры

для оценки способности электролита давать равномерные по толщине покрытия. Поэтому принято различать рассеивающую способность электролитов по току (РСт) и рассеивающую способность электролитов по металлу (РСм), хотя второе понятие нельзя считать вполне строгим.

Для экспериментального определения рассеивающей способности используют электролизную ячейку Филда (рис. 2) или ячейку Херринга и Блюма (рис. 3). В первом случае рассеивающую способность РС, %, определяют по формуле

$$PC = \frac{K - M}{K + M - 2} 100,$$

где K — первичное распределение, выраженное отношением расстояний от анода до дальнего и ближнего катодов, т. е. $K = l_d/l_b$; M — вторичное, фактическое, распределение металла, выраженное отношением масс металлов, выделившихся на ближнем и дальнем катодах, т. е. $M = M_b/M_d$.

Во втором случае для определения рассеивающей способности, %, пользуются формулой

$$PC = \frac{K - M}{K} 100.$$

Отношение K принимают равным пяти. Максимальная рассеивающая способность достигается тогда, когда привес металла на ближнем и дальнем катодах одинаков, т. е. $M = 1$, и, следовательно, $PC = 80$ %.

Значения рассеивающей способности для некоторых типовых электролитов приведены в табл. 10.

Для экспериментального определения РС электролитов применяют также

Табл. 10. Рассеивающая способность электролитов (по Херрингу и Блюму)

Электролит	РС, %
Хромирование	-50 ÷ -10
Цинкования:	
кислый	-2 ÷ -10
цианистый	55-65
Меднения:	
кислый	0-15
цианистый	55-68
Никелирование	0-20
Оловянирование:	
кислый	0-30
щелочной	60-74
Серебрения	40-60

ячейки с угловыми катодами и щелевые ячейки.

Под микрорассеивающей способностью понимают способность электролита образовывать равномерные осадки на микрорельефе поверхности катода. Микрорассеивающую способность выражают отношением толщин покрытий на различных участках микроуглублений δ_2/δ_1 и δ_3/δ_1 (δ_2 и δ_3 — толщина слоя покрытия на вершине угла и на средней части одной из сторон выемки соответственно (рис. 4)). По мере увеличения отношений δ_2/δ_1 и δ_3/δ_1 возрастает выравнивающая способность электролита, на которую влияют значение катодной поляризации и введение в электролит специальных выравнивающих добавок.

Кроющая способность зависит от условий электролиза, природы покрываемого металла, состояния его поверхности (пассивное или активное), неоднородности поверхности металла по составу и структуре, характера предварительной обработки электродов перед покрытием и др. Она характеризует полноту покрытия, так как толщина слоя не принимается во внимание. На рис. 5 схематично показана разница между кроющей и рассеивающей способностями электролита на электроде в ячейке Хулла. Рассеивающая способность представлена как отношение δ_2/δ_1 , где δ_2 — толщина покрытия в середине катода, а δ_1 — на краю катода. Кроющая способность τ определяется как величина покрытой поверхности катода в ячейке Хулла. В качестве меры кроющей способности иногда принимают ту минимальную плотность тока, при которой только начинается осаждение покрытия. Для изучения кроющей способности используют угловые катоды с различными углами и длинами углов, щелевые катоды, шлицевые ячейки, ячейки Хулла или перфорированную шкалу Пэна.

Кроющая способность увеличивается с повышением плотности тока. Это используют при хромировании. Первоначально производят кратковременное хромирование с повышенной плотностью тока (толчок); рабочую плотность тока устанавливают после того, как все изделие покроеется тонким слоем хрома. Кроющая способность хромовой ванны на никеле, алюминии

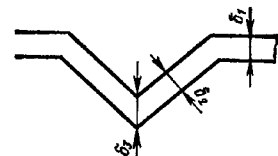


Рис. 4. Угловая риска для определения микрорассеивающей способности

и его сплавах хуже, чем на меди и железе. Она может быть улучшена путем осаждения соответствующего промежуточного слоя.

Если рассеивающая способность важна для всех гальванических ванн, то кроющая способность имеет существенное значение только для хромовой электролиты.

Выход по току. На катоде кроме осаждения металла происходят и другие процессы: выделение водорода, восстановление металлов до более низкой валентности (Fe^{3+} до Fe^{2+}), а также восстановление органических веществ, попавших в электролит. В результате этого суммарное количество электричества, затрачиваемое на выделение вещества, превышает количество электричества, рассчитанное по закону Фарадея.

Это явление характеризуется коэффициентом полезного использования тока, или выходом по току (%), который определяется следующим отношением:

$$BT = \frac{Q_T}{Q_{\Pi}} 100 = \frac{\Delta m_{\text{ф}}}{\Delta m_T} 100,$$

где Q_T , Q_{Π} — количества электричества, соответственно теоретически (по закону Фарадея) и фактически рас-

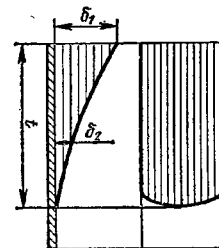


Рис. 5. Рассеивающая и кроющая способности покрытия на электроде ячейки Хулла

кодуемые на единицу продукта; Δm_f , Δm_t — количества вещества, соответственно фактически и теоретически выделившиеся на электроде.

В гальванотехнике значение выхода по току определяется отношением количества металла, осажденного на катоде (катодный выход по току) или растворившегося на аноде (анодный выход по току), к количеству металла, рассчитанному по закону Фарадея.

В соответствии с законом Фарадея расчет толщины δ (мкм) осаждаемого металлического покрытия проводят по формуле

$$\delta = \frac{3,6i_{\kappa}K_3BT\tau_3}{\rho},$$

где ρ — плотность металла.

Для расчета времени, необходимого для осаждения покрытия заданной толщины δ , используют соотношение

$$\tau_3 = \frac{\delta\rho}{3,6i_{\kappa}K_3BT}.$$

Напряжение на ванне, необходимое для правильного выбора источника тока, определяют по формуле

$$U = (1 + \beta) [E_a - E_m + (1 + \alpha) \times IR],$$

11. Основные параметры гальванических ванн

Электролит	Плотность тока, А/дм ²		Потенциал, В		10 ⁴ См/м	α	β	
	i_{κ}	i_a	E_{κ}	E_a				
Хромирование	27,7	10,0	-0,80	+1,80	0,60	0,20	0,10	
Никелирование	1,0	0,5	-0,68	+0,30	0,40	0,01	0,05	
Цинкования:								
	цианистый	1,0	1,0	-1,70	-1,20	0,20	0,10	0,04
	аммиачный	1,0	1,0	-1,40	-0,90	0,11	0,02	0,04
Кадмирования:	кислый	1,0	-0,78	-0,60	0,10	0,01	0,04	
	цианистый	1,0	1,0	-1,60	-1,20	0,13	0,10	0,04
Меднения:	кислый	1,0	1,0	-0,48	-0,30	0,08	0,02	0,04
	цианистый	1,0	0,5	+0,25	+0,35	0,50	0,00	0,02
Серебрения:	цианистый	1,0	0,5	-1,50	-0,30	0,15	0,10	0,04
	цианистый	0,5	0,5	-0,70	+0,10	0,05	0,01	0,02
	роданисто-серебристый	0,5	0,5	-0,60	+0,80	0,17	0,01	0,02
Золочения:	цианистый	0,3	0,3	-1,40	+0,08	0,06	0,10	0,05
	лимоннокислый	0,2	0,3	-0,90	+1,00	—	—	—
Лужения:	кислый	1,0	1,0	-0,50	+0,15	0,20	0,01	0,03
	щелочной	1,0	2,0	-1,50	-0,80	0,18	0,15	0,05

где β — коэффициент, учитывающий потери напряжения на контактах покрываемых деталей с подвесочным приспособлением; E_a , E_{κ} — потенциалы анода и катода соответственно, В; α — коэффициент, учитывающий потери напряжения в электролите за счет газонаполнения; I — сила тока на ванне, А; R — сопротивление электролита, Ом.

Расчет напряжения на ванне проводят применительно к столбу электролита сечением 1 дм² и длиной l , равной расстоянию между анодом и катодом.

В этом случае вместо силы тока I принимается средняя плотность тока $i_{\text{ср}}$, которая вычисляется как среднеквадратичная из значений анодной и катодной плотностей тока, т. е.

$$i_{\text{ср}} = \sqrt{i_{\kappa}^2 + i_a^2}.$$

Сопротивление электролита (Ом)

$$R = \frac{l}{sk} = \frac{l}{\kappa},$$

где l — расстояние катод-анод, см; s — площадь сечения в 1 дм²; κ — удельная электропроводимость, См/м.

В табл. 11 представлены все необходимые для расчета сведения и зна-

чения для наиболее распространенных электролитов.

Минимальное напряжение источника тока определяется как сумма напряжений на клеммах ванны и потерь напряжения в токопроводных шинах, составляющих до 10 %.

ФИЗИКА

В табл. 12 приведены физические константы металлов

Перевод чисел твердости на предел прочности дан в табл. 13.

12. Физические константы металлов

Символ	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Удельное электрическое сопротивление ρ , 10 ⁻⁴ Ом·м	Удельная электропроводимость κ , 10 ⁴ См/м	Удельная теплоемкость при 0—100 °С, Дж/(кг·К)	Темперопроводность при 20 °С, Вт/(м·К)	Микротвердость	Температурный коэффициент линейного расширения α , 10 ⁻⁶ К ⁻¹
As	5,73	814	610	0,350	2,8	343,2	—	—	5,0
Sb	6,67	630	1440	0,386	2,6	209,3	18,84	35—40	10,8
Al	2,70	658	2060	0,028	36,0	900,1	221,90	15—25	23,1
Pb	11,34	327	1750	0,207	4,8	129,8	35,59	4—7	28,0
Be	1,82	1285	2770	0,059	16,9	2177,0	159,10	60—140	12,0
Cr	7,19	1890	2800	0,039	6,7	460,5	272,10	До 70 *	6,6
Fe	7,86	1530	2740	0,097	10,3	452,1	72,85	До 60	12,5
Ga	5,90	30	2064	0,395	—	335,1	—	—	18,0
Ge	5,35	958	—	890	1,1	305,8	—	—	6,0
Au	19,30	1063	2960	0,023	45,7	129,8	314,01	18,5	14,2
In	7,31	156	1450	0,084	12,0	234,4	23,87	1	41,7
Ir	22,65	2454	5300	0,05	18,9	129,8	58,62	—	6,8
Co	8,83	1492	2900	0,062	16,1	389,3	71,18	125	12,3
Cd	8,64	321	767	0,076	14,6	230,3	92,95	16	31,0
Cu	8,93	1083	2600	0,017	60,0	385,2	319,50	35	16,5
Mo	10,2	2622	4800	0,052	19,2	247,0	146,50	~ 16	5,3
Mn	7,30	1247	2150	1,850	0,54	505,6	50,24	—	22,0
Mg	1,74	650	1102	0,045	22,2	1017,0	171,66	35	26,0
Ni	8,90	1452	2730	0,068	14,7	448,0	90,00	80—120	12,5
Pd	12,0	1555	4000	0,109	9,26	286,1	67,00	—	10,6
Pt	21,45	1774	4400	0,098	10,2	134,0	71,18	—	8,9
Re	20,9	3170	—	0,198	5,0	158,1	—	—	4,0
Rh	12,44	1966	4500	0,043	23,2	247,0	87,92	146	9,0
Ru	12,30	2500	4900	0,076	13,2	230,3	—	—	10,0
Ag	10,50	960	2210	0,016	62,5	234,4	418,70	25	19,2
Se	4,81	220	680	0,114	8,8	3220,0	—	—	37,0
Te	6,24	452	1300	6,000	—	205,3	4,19	—	17,2
Th	11,83	303	1457	0,150	5,5	133,8	50,30	—	29,0
Ti	4,50	1820	3300	0,800	1,2	473,1	37,68	160—260	8,5
Ta	16,6	3000	4100	0,144	8,1	159,1	54,43	—	6,5
V	5,9	1720	3150	0,190	3,8	502,4	—	260	7,8
W	19,3	3580	6000	0,050	20,0	134,0	159,10	~ 350	4,5
Bi	9,87	271	1560	1,010	0,99	125,6	8,37	9	12,0
Sn	7,28	232	2270	0,115	8,7	226,1	67,00	40	23,0
Zn	7,13	419	906	0,055	16,9	385,2	125,60	35	36,0
Zr	6,53	1860	3200	0,410	—	284,4	—	—	14,3

* Электролитический хром 600—1100.

13 Перевод чисел твердости на прочность для сталей

HV	HRC	HRC	σ_B , МПа*	HV	HRC	HRC	σ_B , МПа*
100	100	—	360	300	300	29,7	1080
110	110	—	396	310	310	31,1	1116
120	120	—	432	320	320	32,4	1152
130	130	—	468	330	330	33,8	1188
140	140	—	504	340	340	35,2	1224
150	150	—	540	350	350	36,5	1260
160	160	1,0	576	360	360	37,9	1296
170	170	5,0	612	370	370	39,3	1332
180	180	8,0	648	380	380	40,7	1368
190	190	11,0	684	390	390	42,1	1404
200	200	12,6	720	400	400	43,5	1440
210	210	14,2	756	410	410	44,9	1476
220	220	16,0	792	420	420	46,3	1512
230	230	18,0	828	430	430	47,7	1548
240	240	20,0	864	440	440	49,1	1584
250	250	22,0	900	450	450	50,5	1620
260	260	23,6	936	460	460	51,9	1656
270	270	25,2	972	470	470	53,3	1692
280	280	26,8	1008	480	480	54,7	1728
290	290	28,3	1044	490	490	56,1	1764

* $\sigma_B = 0,6 HV$.14. Полная площадь поверхности цилиндрических тел (дм²)

Высота (длина), мм	Диаметр цилиндра, мм						
	3	5	8	10	12	15	20
0	0,0014	0,004	0,01	0,015	0,0225	0,035	0,063
3	0,0042	0,0087	0,017	0,024	0,034	0,049	0,081
5	0,0061	0,012	0,023	0,03	0,041	0,058	0,091
8	0,0089	0,018	0,03	0,04	0,0525	0,073	0,11
10	0,011	0,019	0,035	0,047	0,06	0,082	0,125
12	0,013	0,023	0,04	0,052	0,068	0,091	0,138
15	0,016	0,0275	0,047	0,062	0,08	0,10	0,157
18	0,018	0,032	0,055	0,072	0,09	0,12	0,176
20	0,02	0,035	0,06	0,078	0,0975	0,13	0,19
2	0,025	0,043	0,073	0,093	0,115	0,15	0,22
3	0,03	0,05	0,085	0,11	0,135	0,18	0,25
5	0,034	0,056	0,098	0,125	0,154	0,2	0,283
8	0,039	0,067	0,11	0,14	0,173	0,22	0,32
10	0,044	0,0745	0,12	0,156	0,192	0,248	0,345
15	0,048	0,08	0,136	0,17	0,21	0,27	0,38
20	0,053	0,09	0,15	0,187	0,23	0,295	0,43
30	0,058	0,098	0,16	0,200	0,26	0,317	0,44
40	0,0625	0,103	0,17	0,22	0,27	0,345	0,47
50	0,067	0,114	0,186	0,23	0,286	0,363	0,5
60	0,072	0,121	0,2	0,25	0,30	0,39	0,55
70	0,076	0,13	0,21	0,265	0,32	0,41	0,565
80	0,0814	0,138	0,22	0,28	0,346	0,435	0,59
90	0,085	0,145	0,235	0,30	0,36	0,46	0,62
95	0,089	0,15	0,248	0,315	0,38	0,485	0,66
100	0,096	0,16	0,26	0,33	0,40	0,50	0,69

МАТЕМАТИКА

Определение площади поверхности деталей. Площадь поверхности деталей вычисляют, используя размеры деталей, указанные в чертеже, или измеряя детали штангенциркулем, линейкой или другим измерительным инструментом.

Площади поверхности деталей, имеющих форму прямых геометрических тел (призмы, конуса, цилиндра), определяются по формулам расчета поверхности. Площадь поверхности деталей, имеющих сложную конфигурацию, условно разделяют на более простые элементы, площади которых можно легко вычислить. При этом участки площади поверхности, имеющие неправильную форму, приближенно приравнивают к более простым фигурам (треугольнику, прямоугольнику, кругу), пренебрегая такими участками деталей, как фаски, радиусы, закругления, шлицы. Площади поверхности

цилиндрических тел, к которым относятся многие детали, полученные точением, можно определить по табл. 14, где представлена полная площадь поверхности цилиндра различных диаметров и длины. Если деталь типа втулки имеет два диаметра — наружный и внутренний, то при определении ее площади поверхности по табл. 14 допускаемая ошибка будет незначительной и ею можно пренебречь, так как торцовые поверхности цилиндра компенсируют поверхность внутренней полости при длине цилиндра больше его диаметра.

В первой строке табл. 14 (высота равна нулю) даны значения удвоенной площади поверхности круга; эти значения можно использовать при определении площади поверхности дисков, шайб.

В табл. 15 приведены площади поверхностей винтов с цилиндрической головкой в зависимости от длины винта и диаметра резьбы и длины винта.

15. Площадь поверхности винта (дм²) с цилиндрической головкой в зависимости от длины винта и диаметра резьбы

Длина винта, мм	Диаметр резьбы								
	M3	M4	M	M6	M8	M10	M12	M16	M20
8	0,0195	0,0250	0,03,0	—	—	—	—	—	—
10	0,0220	0,0310	0,0435	0,0590	—	—	—	—	—
12	0,0235	0,0345	0,0480	0,0615	0,0935	—	—	—	—
15	0,0265	0,0385	0,0530	0,0700	0,1050	—	—	—	—
18	0,0290	0,0420	0,0575	0,0775	0,1160	0,160	0,210	—	—
22	0,0330	0,0475	0,0640	0,0830	0,1350	0,180	0,230	—	—
25	0,0360	0,0510	0,0685	0,0890	0,150	0,195	0,250	0,380	—
30	0,0405	0,0575	0,0765	0,0980	0,1500	0,210	0,280	0,420	—
35	—	0,0635	0,0840	0,1100	0,1600	0,225	0,300	0,465	0,629
40	—	—	0,0920	0,1200	0,1750	0,240	0,310	0,480	0,680
45	—	—	0,1000	0,1300	0,1900	0,260	0,330	0,515	0,731
50	—	—	—	0,1400	0,2000	0,270	0,350	0,540	0,762
60	—	—	—	—	—	—	0,390	0,590	0,825

ПРИМЕНЕНИЕ И СВОЙСТВА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Классификация покрытий. В зависимости от требований, предъявляемых к эксплуатационным характеристикам деталей, различают три типа покрытий: защитные, применяемые для защиты от коррозии деталей в различных агрессивных средах;

защитно-декоративные, применяемые для декоративной отделки деталей с одновременной защитой их от коррозии;

специальные, применяемые для придания поверхности деталей специальных свойств (износостойкости, паяемости, твердости, электроизоляционных, магнитных свойств и др.), восстановления изношенных деталей или обеспечивающие защиту основного металла от особых сред (местная защита от цементации, азотирования и пр.).

По способу защитного действия гальванические покрытия делят на катодные и анодные. Катодные покрытия имеют более положительный, а анодные более электроотрицательный электродные потенциалы по сравнению с потенциалом металла, на который они нанесены. Так, например, Cu, Ni, Ag, Au, осаждаемые на сталь, являются катодными покрытиями, а Zn и Cd по отношению к стали — анодными.

Защитные действия покрытий зависят не только от природы металла, но и от состава коррозионной среды. Олово по отношению к Fe в растворах неорганических кислот и солей является катодным покрытием, а в ряде органических кислот (пищевых консервах) — анодным. Катодные покрытия защищают металл детали механически, изолируя его от окружающей среды. Основное требование к катодным покрытиям — беспористость. Анодные покрытия защищают металл детали главным образом электрохимически. Поэтому степень пористости анодных покрытий в отличие от катодных не играет существенной роли.

Обозначение покрытий. Для краткого и наименования различных видов покрытий в конструкторской и нормативно-технологической документации приняты специальные условные обозначения (шифры) покрытий.

Шифр покрытия включает сведения о способе нанесения (за исключением гальванических покрытий) (табл. 1), материале покрытия (начальные буквы металла покрытия) (табл. 2), признаке, характеризующем физико-механические свойства покрытия (табл. 3), толщине покрытия (табл. 4), декоративные свойства покрытия — по ГОСТ 21484—76 и о виде дополнительной обработки (табл. 5).

Примеры условных обозначений покрытий приведены в табл. 6.

Выбор покрытий. При выборе покрытий в соответствии со стандартом ГОСТ 14623—69 следует учитывать назначение и материал детали, условия эксплуатации деталей, назначение и свойства покрытия, способ нанесения покрытия, допустимость контактов сопрягаемых металлов и экономическую целесообразность применения этого покрытия.

Условия эксплуатации. Коррозионное воздействие среды, определяемое условиями эксплуатации изделий, является одним из важнейших факторов, обуславливающих выбор покрытий.

Условия эксплуатации в соответствии с ГОСТ 14007—68 в зависимости от коррозионной агрессивности среды (степени загрязнения воздуха коррозионно-активными агентами, температуры окружающей среды и других климатических факторов) классифицируют по группам: легкая — Л, средняя — С, жесткая — Ж, очень жесткая — ОЖ.

Характеристики условий различных групп эксплуатации приведены в табл. 5 гл. 1.

Требования к поверхности основного металла. Качество поверхности основного металла, на которые наносится гальванические покрытия, должно со-

1. Способ нанесения покрытий

Способ нанесения покрытия	Условное обозначение способа
Катодное восстановление	—
Химический	ХИМ
Анодное окисление	АН

2. Наименование материала покрытий и их обозначение

Наименование	Обозначение покрытия
Алюминий	А
Алюминий — цинк	А-Ц
Висмут	Вн
Вольфрам	В
Железо	Ж
Золото	Зл
Золото — серебро	Зл-Ср
Золото — серебро — медь	Зл-Ср-М
Золото — сурьма	Зл-Су
Золото — никель	Зл-Н
Золото — цинк — никель	Зл-Ц-Н
Золото — медь	Зл-М
Золото — медь — кадмий	Зл-М-Кд
Золото — кобальт	Зл-Ко
Золото — никель — кобальт	Зл-Н-Ко
Золото — платина	Зл-Пл
Золото — индий	Зл-Инд
Индий	Инд
Иридий	Ир
Кадмий	Кд
Кадмий — титан	Кд-Тн
Кобальт	Ко
Марганец	Мц
Медь	М
Медь — олово (бронза)	М-О
Медь — олово — цинк	М-О-Ц
Медь — цинк (латунь)	М-Ц
Молибден	Мо
Молибден — марганец — кремний	Мо-Мц-Кр
Никель	Н
Никель — бор	Н-Б
Никель — вольфрам	Н-В
Никель — кадмий	Н-Кд
Никель — кобальт	Н-Ко
Никель — фосфор	Н-Ф
Никель — кобальт — вольфрам	Н-Ко-В
Никель — кобальт — фосфор	Н-Ко-Ф
Олово	О
Олово — висмут	О-Ви
Олово — кадмий	О-Кд
Олово — кобальт	О-Ко
Олово — никель	О-Н
Олово — свинец	О-С
Олово — цинк	О-Ц
Палладий	Пд
Палладий — никель	Пд-Н
Платина	Пл
Рений	Рд
Родий	Рд
Рутений	Ру
Свинец	С
Серебро	Ср
Серебро — медь	Ср-М

Продолжение табл. 2

Наименование	Обозначение покрытия
Серебро — сурьма	Ср-Су
Серебро — палладий	Ср-Пд
Сурьма	Су
Титан	Тн
Хром	Х
Цинк	Ц
Цинк — никель	Ц-Н
Оксидное	Окс
Фосфатное	Фос

8. Признаки покрытий, характеризующие их физико-механические свойства

Признак покрытия по физико-механическим свойствам	Условное обозначение
Микропористое «Молочное»	пор мол
Твердое	тв
Электропроводное	э
Электроизоляционное	из

4. Ряды толщин покрытий

Материал покрытия	Ряды толщин покрытий, мкм
1. Драгоценные и редкие металлы и их сплавы: Au, Pd, Rh и др.	0,1; 0,25; 0,5; 1; 2; 3; 4; 6; 6
2. Ag	0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12
3. Zn, Cu, Ni, Cr и др. металлы и их сплавы	0,25; 0,5; 1; 3; 6; 9; 12; 15; 18; 21; 24; 30; 35; 40; 45; 50; 60

5. Дополнительная обработка покрытий

Вид дополнительной обработки покрытия	Условное обозначение
Фосфатирование	фос
Хромирование	кр
Окиснение	око
Гидрофобизирование	гфб
Проникание маслом	прм
Наполнение в воде	на
Овраживание, в том числе наполнение в растворе красителя	По ГОСТ 21484—76
нанесение лакокрасочного покрытия	лкп

6. Условные обозначения покрытий

Покрытие	Условное обозначение
Цинковое, толщиной 15 мкм, хромированное	Ц15, хр
Цинковое, толщиной 9 мкм, полученное из нецвянстого электролита, хромированное	Ц9, нецвян- стый хр
Хромовое двухслойное: эмолочное, толщиной 24 мкм, твердое, толщиной 12 мкм	X24, мол. X12тв
Цинковое, толщиной 6 мкм с последующей окраской	Ц 6/лп
Никелевое, полученное химическим способом, толщиной 9 мкм, гидрофобизированное	Xнм, Н9, гфж
Оксидное электроизоляционное, полученное водным окислением, пропитанное бесцветным лаком	Ан. Окс. из. прп/лп

ответствовать ГОСТ 9.301—78. Параметры шероховатости поверхности основного металла должны быть не более: $Rz = 40$ мкм под защитные покрытия; $Ra = 2,5$ мкм под защитно-декоративные; $Rz \leq 40$ мкм под специальные покрытия в зависимости от функционального назначения; $Ra = 1,25$ мкм под твердые и электроизоляционные анодно-окисные покрытия.

Указанные требования к шероховатости поверхности не распространяются на нерабочие труднодоступные для обработки и нерабочие внутренние поверхности деталей, резьбовые поверхности, поверхности среза штампованных деталей толщиной до 4 мм, а также на детали, шероховатость поверхности основного металла которых установлена соответствующими стандартами.

Необходимость доведения шероховатости указанных поверхностей до установленных значений и необходимость дополнительной защиты этих участков после нанесения покрытий для обеспечения заданной коррозионной стойкости должны быть оговорены в технической документации. На поверхности деталей не допускаются: не-

однородность проката, закатанная окалина, заусеницы, расслоения и трещины, выявившиеся после травления, полирования и шлифования, поры и раковины, приводящие к тому, что размеры детали после контрольной зачистки выходят за предельные отклонения.

Поверхность деталей, изготовленных из горячекатаного металла, должна быть очищена от травильного шлама, продуктов коррозии основного металла и других загрязнений.

На поверхности литых и кованных деталей не должно быть пор, газовых и усадочных раковин, шлаковых включений, спаев, недоливов, трещин. Детали после гальваники, гидро- и металлопескоструйной обработки не должны иметь на поверхности травильного шлама, шлака, продуктов коррозии и заусениц. На шлифование и полирование детали должны поступать без забоин, вмятин, прижогов, рскок, заусениц и дефектов от рихтовочного инструмента.

Острые углы и кромки деталей должны быть скруглены радиусом не менее 0,3 мм или иметь фаски (за исключением технически обоснованных случаев).

Швы на сварных и паяных деталях должны быть зачищены, непрерывны по всему периметру и исключать затекание электролита в зазор. Прерывистые швы должны быть предварительно загерметизированы.

Требования к покрытиям. Качество покрытий должно соответствовать ГОСТ 9.301—78.

Для всех видов покрытий установлены требования к внешнему виду и, при необходимости, к специальным свойствам. Кроме того, для металлических покрытий устанавливаются требования к толщине, пористости и прочности сцепления и, в случае покрытий сплавами — к химическому составу; а для неметаллических неорганических покрытий — требования к защитным свойствам и, при необходимости, к толщине.

Специальные свойства покрытий должны соответствовать требованиям конструкторской документации.

По толщине, химическому составу, защитным свойствам и пористости покрытия должны соответствовать требованиям, указанным в ГОСТ 9.301—78,

7. Минимальная толщина (мкм) подслоя и основного покрытия в зависимости от условий эксплуатации деталей

Условное обозначение покрытия	Назначение покрытия	Условия эксплуатации			
		легкие	средние	жесткие	особо жесткие

Детали из стали углеродистой, низко- и среднелегированной

Ц.кр. или Ц.фоо П Кд.хр Кд.фоо Кд.	Защитное	6	15	15	15 **
			15	24	30
Н Кнм.Н	Защитно-декоративное, защитное	15	24	—	—
			24	24	24
М.Н. Н.Х	Защитное, защитно-декоративное	9; 6	24; 9	30; 12	35; 15
		15; 1	24; 1	—	—
Хтв ** ** Хмол.Хтв	Для работы на трение Для работы на трение, защитное	18	35	45	60
		12; 6	24; 12	24; 12	30; 30
Хмол.Хч М.Н.Х ** *, ** М.Н.Хч	Защитно-декоративное	12	35	45	60
		9; 6 9; 6	24; 9 24; 9	30; 12 30; 12	35; 15 35; 15
Н.О-Вн М.О-Вн Н.О	Под пайку, защитное	9; 6 9; 6 9; 6	18; 9 24; 9 18; 9	— 30; 12 —	— — —
		Н.О.опл	9; 3	18; 3	—
М.Н.О.опл	Под пайку, защитное, для устранения иглообразования	6; 3; 3	24; 3; 9	30; 3; 9	35; 3; 9
Н.О-С	Под пайку, защитное, для устранения иглообразования	9; 6	18; 6	—	—
М.О-С М.О-Ц М.О-Ц ** М.Ср	Под пайку, защитное Под пайку, защитно-декоративное	9; 6 9; 6	24; 9 24; 9	30; 9 30; 12	35; 9 ** 35; 15
		9; 6 9; 3	24; 9 24; 9	30; 12 30; 9	35; 15 —
Детали из коррозионно-стойкой стали					
Хтв **	Для работы на трение	—	—	24	35
Хмол Кнм.Н	Защитное Для работы на трение	9	18	8	24
		Н	2	1	15

Продолжение табл. 7

Условное обозначение покрытия	Назначение покрытия	Условия эксплуатации			
		легкие	средние	жесткие	особо жесткие
Детали из меди и ее сплавов					
Н.О	Под пайку, защитное, для устранения иглообразования	3; 6	3; 9	3; 9	3; 12
Н.О обл		3; 3	3; 3	3; 3	3; 3
О-С, обл Н.О-С, обл	Под пайку, защитное То же, для устранения иглообразования	3 3; 3	3 6; 3 **	3 9; 3 **	3 12; 3 **
О-Вн О-Н	Под пайку, защитное Под пайку, защитно-декоративное	6	9	12	15
Ср	Для повышения электропроводности, снижения переходного сопротивления, защитное То же, защитное при $t < 400^\circ\text{C}$	3	6	9	12
Н.Ср Ср-Су		9; 3 3	9; 6 6	9; 9 9	9; 12 12
Пд	Для повышения износостойкости Для сохранения постоянства электрических параметров, повышения износостойкости	3	3	3	6
Ср-Пд Н.Пд	То же, защитное То же, защитное при $t < 200^\circ\text{C}$	3; 2 6; 2	6; 2 9; 2	6; 2 12; 2	12; 3 15; 3
Ср-Пд	Для повышения износостойкости, сохранения постоянства электрических параметров	3	6	9	—
Ср-Ср-Пд		3; 2	6; 2	6; 3	12; 3
Н.Пд или Ср-Рд	Для снижения переходного сопротивления, повышения износостойкости, защитной способности, сохранения постоянства электрических параметров	6; 1	9; 1	12; 1	15; 1
Зл		3	3	6	6
Ср-Зл	Для снижения переходного сопротивления, сохранения постоянства электрических параметров, повышения коррозионной стойкости и защитной способности	6; 3	9; 3	12; 3	15; 3
Н.Зл		9; 3	—	—	—

Продолжение табл. 7

Условное обозначение покрытия	Назначение покрытия	Условия эксплуатации			
		легкие	средние	жесткие	особо жесткие
Хтв **, ** Хмол **, **	Для работы на трение Для работы на трение при малых нагрузках, защитное			24	35
Н.Х; Н.Хч	Защитно-декоративное	9	18	18	24
		6; 1	9; 1	12; 1	15; 1
Детали из алюминия и его сплавов					
Хтв ** Хим.Н	Для работы на трение при малых нагрузках То же, под пайку	18	35	—	—
М.Н.Х Н.М.Н.Х		Защитно-декоративное	6; 18; 1 9; 6; 9; 1	—	—
Н.Кд.кр	Защитное	12; 6	18; 18	—	—
Н.М.Кд Хим.Н.М.Кд	Под пайку	9; 3; 6	9; 6; 15	—	—
М.Н.О **	Под пайку, для снижения переходного сопротивления	6; 9; 9	—	—	—
Н.О-Вн М.Н-Вн Н.О-С	Под пайку	12; 6 6; 6 12; 6	18; 8 — 18; 8	—	—
М.Н.Ср		6; 9; 6	—	—	—
Хим.Н.М.Ср	Для повышения электропроводности, под пайку	9; 6; 6	—	—	—
Детали из цинковых сплавов					
М.Н.Х **	Защитно-декоративное	9; 6; 1	24; 9; 1	30; 12; 1	35; 15; 1
Детали из титана и его сплавов					
Хтв ** Хим.Н	Для работы на трение То же, при малых нагрузках	9	9	9	9
Ср Хим.Н.М.Ср		Для повышения электропроводности, под пайку	3 3; 3; 6	3 3; 3; 6	3 3; 3; 6
М.Ср		3; 6	3; 6	3; 6	3; 6

Продолжение табл. 7

Условное обозначение покрытия	Назначение покрытия	Условия эксплуатации			
		легкие	средние	жесткие	особо жесткие
Пд Рд	Детали из серебра				
	Защитное Для сохранения постоянства электрических параметров, повышения износостойкости и отражательной способности	2 0,5	2 0,5	2 0,5	3 0,5

*¹ Допускается при дополнительной защите покрытия.*² При непосредственном воздействии морской воды необходимо периодически смазывать.*³ Толщина хромового покрытия для работы на трение может быть изменена в соответствии с техническими условиями на изделие.*⁴ Вместо подслоев М и М. Н допускается покрытие Н. М или Н. М. Н при сохранении суммарной толщины.*⁵ При нанесении защитно-декоративных покрытий никелевое покрытие может быть заменено комбинированным никелевым покрытием (биникель, никельсил).*⁶ Допускается частичная замена медного подслоя никелевым при сохранении суммарной толщины покрытия.*⁷ Толщина покрытия зависит от характера деталей, технологии нанесения покрытия и определяется конструкторской документацией.

Примечание. Для многослойных покрытий толщина каждого слоя указана в порядке их нанесения.

8. Вид и толщина покрытия для резьбовых деталей

Шаг резьбы, мм	Назначение покрытия	Покрытие и его толщина, мкм
Детали из стали углеродистой, низко- и среднелегированной		
До 0,45	Защитное	Ц3-6.хр или Ц3-6.фос; Кд3-6.хр или Кд3-6.фос
	Защитно-декоративное	Н3. X
0,5—0,75	Защитное	Ц6. хр или Ц6.фос; Кд6. хр или Кд6.фос
	Защитно-декоративное	Н6. X
0,8 и более	Защитное	Ц9. хр или Ц9. фос; Кд9. хр или Кд9. фос
	Защитно-декоративное	Н9. X
Детали из коррозионно-стойкой стали		
До 0,45 0,5 и более	Для улучшения свинчиваемости	М3; Ср3
	Для улучшения свинчиваемости	М3; Ср3
Детали из меди и ее сплавов		
До 0,45	Защитное	Н3
	Защитно-декоративное	Н3. X
До 0,45	Защитное, под пайку	О3; Н. О-С3; О-С3; Н. О3;

Продолжение табл. 8

Шаг резьбы, мм	Назначение покрытия	Покрытие и его толщина, мкм
До 0,45	Защитно-декоративное, под пайку Под пайку Для повышения электропроводности, снижения переходного сопротивления	Н. О-Вн3; О-Вн3 О-Н3 О-П3 Ср3; Ср-Су3; Зл3
	Защитное	Н6
0,5—0,75	Защитно-декоративное Защитно-декоративное, под пайку Защитное, под пайку Под пайку Для повышения электропроводности, снижения переходного сопротивления	Н6. X О-Н6 О6; Н1. О3; О-С6; О-Вн6; Н1. О-Вн8 О-П6 Ср6; Ср-Су6; Зл3
	Защитное Защитно-декоративное Защитно-декоративное, под пайку Защитное, под пайку Под пайку Для повышения электропроводности, снижения переходного сопротивления	Н9 Н9. X О-Н9 О9; Н3; О-С9; Н3. О-С6; О-Вн9 Н3. О-Вн9 О-П9 Ср9; Ср-Су9 Зл3
0,8 и более	Защитное Защитно-декоративное Защитно-декоративное, под пайку Защитное, под пайку Под пайку Для повышения электропроводности, снижения переходного сопротивления	Н9 Н9. X О-Н9 О9; Н3; О-С9; Н3. О-С6; О-Вн9 Н3. О-Вн9 О-П9 Ср9; Ср-Су9 Зл3
Детали из титана и его сплавов		
0,45 и более	Для улучшения свинчиваемости	М3; Ср3

9. Вид и толщина покрытий для деталей, выполненных по 8 и 9-му классам

Диаметр или толщина детали, мм	Назначение покрытия	Покрытие и его толщина, мкм
Детали из углеродистой, низко- и среднелегированной стали		
До 5,0	Защитное	Ц6.хр или Ц6.фос
5 и более	Защитное	Кд6.хр или Кд6.фос
От 5,0 и более	Защитное	Ц9.хр или Ц9.фос
	Защитно-декоративное	Кд9.хр или Кд9.фос Н9. X
Детали из меди и ее сплавов		
От 5,0 и более	Защитное	Н9
	Защитно-декоративное	Н9. X
До 5,0	Защитное	Н1. О3. опл; О6; Н1. О3. опл; Н1. О-Вн3; О-Вн6; Н3. О3. опл; О9 Н3. О-С3опл; О-С9; Н3. О-Вн6; О-Вн9
	Защитно, под пайку	
5,0 и более	Защитно-декоративное, под пайку	О-Н9; О-П9
От 5,0 и более	Защитно-декоративное, под пайку	Ср6; Ср-Су6; Зл3 Ср9; Ср-Су9; Зл3
	До 5,0 5,0 и более	Для повышения электропроводности, снижения переходного сопротивления

10. Вид и толщина покрытия для пружин

Толщина металла или диаметр проволоки, мм	Назначение покрытия	Покрытие и его толщина
Детали из стали углеродистой, низко- и среднелегированной		
0,3—0,5 0,5—1,0 > 1,0	Защитное	Хим. фос; Кд3, хр; Кд3.4 ос Кд6, хр; Кд6, фос Кд9, хр; К9, фос
Детали из меди и ее сплавов		
До 0,5	Защитное, под пайку Для повышения электропроводности, снижения переходного сопротивления, под пайку	Н3; Хим. Н3; Ср3; Ср3, Пд2; Ср3, Рд0,5; О3; Ср-Су3
0,5—1,0	Защитное, под пайку Для повышения электропроводности, снижения переходного сопротивления, под пайку	Н6; О6; Хим. Н6 Ср6; Ср6, Пд2; Ср6, Рд0,5; Зл3; Ср-Су6
> 1,0	Защитное, под пайку Для повышения электропроводности, снижения переходного сопротивления, под пайку	Н9; Хим. Н9; О9 Ср9; Ср9, Пд2; Ср. 9, Рд0,5; Ср-Су9; Зл3

Примечание. Химическое фосфатирование допускается применять для дополнительной защиты

Выбор вида и толщины покрытия. Вид и толщину покрытия деталей (согласно ГОСТ 9.301—78, ГОСТ 9.073—77, ГОСТ 21484—76) выбирают в соответствии с требованиями, приведенными в нормативно-технической документации. Примеры выбора вида и толщины покрытия приведены в табл. 7—10.

Исключения составляют детали, для которых толщину покрытия устанавливают независимо от условий эксплуатации: детали, выполненные по 7, 8 и 9-му классам или имеющие посадки с натягом; резьбовые детали; пружины.

Покрытия (см. табл. 7), предназначенные для эксплуатации в более жестких условиях, можно применять при более легких условиях. Для деталей, на которые по их форме и виду сопряжения невозможно нанести покрытие толщиной, указанной в табл. 7, допускается уменьшенная толщина покрытия при условии дополнительной защиты. Для резьбовых крепежных деталей покрытие и толщину его выбирают по табл. 8, а для деталей с тугой резьбой толщина покрытия должна быть 3—6 мкм независимо от шага и диаметра резьбы. Калибровка резьбы

после нанесения покрытий не допускается.

Для деталей, выполненных по 8 и 9-му классам, толщина покрытий соответствует требованиям табл. 9. При нанесении покрытий на детали, имеющие резьбовые элементы, не защищаемые металлическими покрытиями, резьбу фосфатируют и при сборке детали устанавливают с использованием грунта или смазки. Для пружин покрытие и его толщину выбирают по табл. 10. При диаметре или толщине материала < 0,3 мм такие детали следует изготовлять из коррозионно-стойких сталей и сплавов. Вид дополнительной защиты деталей всегда оговаривается в конструкторской документации.

СВОЙСТВА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Кристаллическая структура металлов приведена в табл. 11.

Микротвердость гальванических покрытий приведена в табл. 12.

Электрические свойства покрытий характеризуются электропроводностью и переходным (контактным)

11. Кристаллическая структура металлов

Металл	Модификация	Тип структуры	Параметры решетки, Å		Температура, °С
			a	b	
Be Mg Al Ti	α β — α	Гексагональная плотная Гексагональная плотная Гранецентрированная кубическая Гексагональная плотная	2,286	3,564	20
			3,203	5,200	25
			4,041	—	20
			2,950	4,683	25
V Cr	β — α	Объемно-центрированная кубическая	3,366	—	900
			3,024	—	25
			2,885	—	—
Mn	β α β	Гексагональная плотная Кубическая объемно-центрированная сложная Гранецентрированная кубическая	2,717	4,418	—
			8,910	—	22
			6,313	—	20
Fe	β γ δ γ	Объемно-центрированная кубическая Объемно-центрированная кубическая Гранецентрированная кубическая Объемно-центрированная кубическая	3,862	—	1100
			3,0750	—	1143
			2,866	—	20
			3,637	—	910
Co	δ α β	Объемно-центрированная кубическая Гексагональная плотная Гранецентрированная кубическая	2,925	—	1400
			2,507	4,086	20
			3,548	—	20
Ni	α β	Гексагональная плотная	2,65	4,32	20
			3,523	—	170
Cu	—	Гранецентрированная кубическая	3,614	—	20
			—	—	—
Zn Ge Mo	— — —	Гексагональная плотная Алмазная кубическая Объемно-центрированная кубическая	2,661	4,946	25
			5,657	—	17
			3,146	—	—
Ru	—	Гексагональная плотная	2,705	4,282	11
			—	—	—
Rh Pd	—	Гранецентрированная кубическая	3,803	—	26
			3,890	—	23
Ag	—	Гранецентрированная кубическая	4,086	—	25
			—	—	—
Cd In	—	Гексагональная плотная Гранецентрированная тетрагональная	2,965	5,664	—
			4,583	4,936	22
Sn	α β	Алмазная кубическая Объемно-центрированная тетрагональная	6,489	—	25
			5,831	3,181	26
W	α β	Кубическая сложная Объемно-центрированная кубическая	5,040	—	25
			3,165	—	—
Re	—	Гексагональная плотная	2,757	4,456	20
			—	—	—
Ir Pt Au	—	Гранецентрированная кубическая	3,638	—	18
			3,923	—	24
			4,070	—	20
Pb	—	Гранецентрированная кубическая	4,949	—	—
			—	—	—

12. Твердость гальванических покрытий

Покрытие	Микротвердость
Цинковое	40—60
Кадмиевое	35—60
Медное из электролитов:	
кислых	60—80
цианистых	60—120
Оловянное	12—30
Свинцовое	8—12
Никелевое из электролитов:	
горячий	140—160
холодный	300—500
Никелевое химическое	650—900
Хромовое:	
режим молочного хрома	450—600
режим твердого хрома	750—1100
из тетраокроматного электролита	350—400
Серебряное	60—140
Серебряное твердое (сплав Ag—Sb)	180—220
Золотое	40—60
Палладиевое	250—400
Родиевое	500—800
Рутениевое	800—900
Железное	450—700

13. Контактное сопротивление (Ом) при нагрузках

Покрытие	Нагрузка, H			
	0,01	0,0	0,25	0
Серебряное	0,08	0,009	0,008	0,006
Золотое	0,1	0,01	0,009	0,008
Палладиевое	0,17	0,015	0,015	0,011
Родиевое	0,17	0,012	0,01	0,008
Никелевое (химическое)	—	4—11	4	2,1
Никелевое	—	0,25	0,05	0,015

14. Механические свойства гальванических покрытий

Покрытие	Электролит и условия осаждения	$\sigma_{в}$, МПа	$\sigma_{т}$, МПа	δ_{300} , %	$\sigma_{вн}$, МПа
Cu	Сернистый	232—478	50—250	15—41	—5,0—+56
		430—810		22—39	
		~600		—	
	Сернистый с добавкой	600—1000	70—400	20—40	—28—+105
		485—633		1—20	
	Борфтористоводородный	232—633	—	3—21	—
—		2—3			
Пирофосфатный Цианистый	120—281	—	6—20	—	
	120—260		7—18		
Цианистый с реверсированием	—	—	11—18	—	
	420—550		10		
Ag	Цианистый концентрированный	300—460	—	1—50	—70—+110
		703—773		—9	
Cr	Стандартный, $t = 0^\circ\text{C}$, $i_k = 20 \text{ A/dm}^2$	700	—	9	7—80
		240—340		—	
Cr	Стандартный, $t = 85^\circ\text{C}$, $i_k = 80 \text{ A/dm}^2$	100	—	0	560
		490		—	
Fe	1) $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 2) FeCl_2 ; $t = 95^\circ\text{C}$	810	—	0—3	56—560
		390—560		15—25	
Co	Сернистый, после нанесения покрытия термообработка	250—330	—	25—40	—
		530—560		—	
Co—W сплав	После нанесения покрытия термообработка	840	—	0—3	—
		820		520	

сопротивлением. Эти величины необходимо учитывать при выборе покрытий для контактов и других деталей приборов. В табл. 13 представлены значения контактных сопротивлений.

Механические свойства некоторых гальванических покрытий приведены в табл. 14.

ВЛИЯНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА СВОЙСТВА ОСНОВНОГО МЕТАЛЛА

Гальванические покрытия оказывают влияние на физико-механические свойства основного металла, что вызвано наводороживанием основного металла и физико-механическими свойствами самого покрытия.

Наводороживание сталей. Наводороживание стали способствует уменьшению ее пластичности, ухудшению характеристик технологических проб на перегиб и скручивание, снижению длительной прочности (т. е. сопротивления замедленному разрушению). С увеличением содержания водорода уменьшается поперечное сужение и удлинение стали, причем поперечное сужение ϕ уменьшается в гораздо большей степени, чем удлинение δ . При увеличении содержания водорода от 2 до 10,3 см³/100 г поперечное сужение стали 25ХНМА уменьшается в 10 раз, а удлинение — на 71 %.

В результате интенсивного наводороживания в ряде случаев изменяется характер разрушения стали (происходит переход от вязкого к хрупкому). Растворимость водорода и его влияние на механические свойства стали в сильной степени зависит от структуры последней. Так, при электролитическом наводороживании сталь с различной структурой поглощает неодинаковое количество водорода (см³/100 г): мартенсит — 6,9; троостит — 15,9 и сорбит — 46,5. В то же время охрупчивание стали с трооститной структурой при наводороживании происходит более сильно, чем с сорбитной структурой.

Влияние водорода на свойства сталей в сильной степени зависит от прочности и их структуры: с увеличением прочности отрицательное влияние водорода на механические свойства сталей увеличи-

вается. Наибольшее влияние наводороживания на механические свойства проявляется в случае сталей с мартенситной структурой.

Влияние водорода на механические свойства сталей зависит от условий испытаний. Большое влияние оказывают скорость нагружения и температура испытания. С увеличением скорости нагружения влияние водорода на работу разрушения стальных образцов уменьшается. С понижением температуры испытаний влияние водорода на механические свойства малоуглеродистой стали существенно уменьшается, и при -160°C водородная хрупкость не проявляется. Работы разрушения наводороженных образцов сталей У10, Х4ВЗМЗФ2, 30ХГСА и Х12М при температуре -196°C и ненаводороженных образцов близки по значению.

Очень сильно влияет наводороживание на замедленное разрушение высокопрочных сталей, что особенно проявляется при наличии концентраторов напряжений. При этом время до разрушения заневоленных образцов с надреом при уменьшении растягивающих напряжений увеличивается. Ход кривой напряжения—время показывает, что существует некоторое пороговое напряжение — длительная прочность ($\sigma_{дл}$), ниже которого не происходит замедленного разрушения стали. На длительную прочность большое влияние оказывает радиус концентратора напряжений: с уменьшением радиуса надреза (от 6,25 до 0,025 мм) $\sigma_{дл}$ наводороженной стали уменьшается почти в 3 раза.

При увеличении прочности углеродистых и низколегированных сталей $\sigma_{дл}$ также уменьшается. Особенно низкая длительная прочность стали с мартенситной структурой.

Уменьшение наводороживания приводит к увеличению порогового напряжения и времени до разрушения при данном растягивающем напряжении.

Наибольшее влияние наводороживания на замедленное разрушение сталей наблюдается при одновременном воздействии растягивающих напряжений и атомарного водорода. В этом случае замедленное разрушение может происходить при напряжениях во много раз меньших предела текучести. Так, например, образцы стали 30ХГСН2А

с прочностью 1700 МПа могут разрушаться при катодной поляризации в 20 %-ном растворе H_2SO_4 с добавкой 30 г/л NaCl при напряжении всего лишь 50 МПа.

В процессе нанесения гальванических покрытий на детали из высокопрочных сталей, имеющих большие внутренние напряжения, также могут возникнуть трещины. В этом случае никакое последующее обезводороживание не может привести к восстановлению механических свойств стали.

Наводороживание при травлении и. Степень наводороживания обычно оценивают по изменению пластичности стали при растяжении, характеристик технологических проб на перегиб и скручивание, прочности стали и т. д. При травлении стали 40ХНМА ($\sigma_B \approx 2000$ МПа) в 20 %-ном растворе H_2SO_4 с добавкой 30 г/л NaCl в течение 120 мин поперечное сечение и удлинение уменьшаются соответственно от $\psi = 47\%$ и $\delta = 10,4\%$ до $\psi = 0,33\%$ и $\delta = 1,6\%$.

С увеличением времени травления пластичность сталей уменьшается, что свидетельствует об увеличении степени наводороживания. Зависимость пластичности сталей — времени травления имеет параболический характер: в первые моменты травления скорость наводороживания максимальна, а со временем она уменьшается. Исследования влияния времени травления в 20 %-ном растворе H_2SO_4 с добавкой 30 г/л NaCl на поперечное сечение ψ и удлинение δ стали 30ХГСН2А дали следующие результаты:

время травления, мин	0	15	30	45	60
ψ , %	50,6	30,6	17	15	8,5
δ , %	11,6	7,9	5,6	—	3,5

Наблюдаемое изменение пластичности стали при травлении в кислоте в течение 60 мин связано не с молекулярным водородом в коллекторах, а с растворенным в кристаллической решетке атомарным водородом (или протонами). Об этом свидетельствует тот факт, что при выдержке травленных образцов в кипящей воде в течение 15—20 мин или на воздухе в течение нескольких суток пластичность стали при нормальной температуре восстанавливается.

На наводороживание стали при травлении оказывают большое влияние концентрация и природа кислоты.

Наводороживание стали в растворе H_2SO_4 больше, чем в HCl. С увеличением концентрации H_2SO_4 до определенного значения наводороживание стали увеличивается, а в растворе HCl с повышением концентрации оно уменьшается.

Пластичность высокопрочной стали 30ХГСН2А после травления в H_2SO_4 меньше, чем в HCl, что видно по изменению пластичности стали, т. е. по изменению ψ , после травления в течение 30 мин.

Травление образцов ψ , %	Без травления 49	В 20 %-ном H_2SO_4 14,8	В 20 %-ной HCl 33
-------------------------------	------------------	---------------------------	-------------------

При катодном травлении в H_2SO_4 и HCl введение стимуляторов наводороживания (As_2O_3 , соединений SeO_3^{2-} , TeO_3^{2-} , H_2S , тиомочевны и др.) вызывает увеличение наводороживания стали.

Ингибиторы уменьшают наводороживание при травлении сталей в кислотах (табл. 15).

Следует отметить, что ингибиторы, сильно тормозящие процесс растворения стали в кислотах, не всегда вызывают уменьшение наводороживания. Дистиллированный является слабым ингибитором коррозии, но он в то же время тормозит наводороживание стали при травлении в H_2SO_4 . Тиомочевина в растворе H_2SO_4 , наоборот, сравнительно эффективный ингибитор коррозии, однако усиливающий наводороживание стали.

Наводороживание при нанесении гальванических покрытий. В процессе

15. Влияние уротропина на наводороживание стали 40ХГСН2А при травлении в течение 2 ч

Обработка образцов и состав травильного раствора	σ_B , МПа	ψ	δ
		%	
Без травления	1960	47	10,4
	1684	0,63	0,52
15 %-ная HCl + 20 %-ная H_2SO_4 + NaCl (30 г/л)	1115	0,33	1,6
	1980	46,6	10,0

нанесения гальванических покрытий особенно сильное наводороживание стали происходит в диагностических электролитах. Гораздо меньше наводороживание наблюдается в кислых электролитах, однако достаточное для ухудшения механических свойств высокопрочных сталей.

На наводороживание сталей при нанесении гальванических покрытий определяющее влияние оказывают состав электролита, плотность тока, природа и структура покрытий.

При оценке изменения механических свойств стали необходимо учитывать возможность влияния самого покрытия. В ряде случаев влияние покрытия может оказаться более сильным, чем водорода, продиффундировавшего в сталь. Известно, например, что с увеличением времени хромирования наводороживание стали увеличивается, и пластичность стали при осевом растяжении уменьшается. Однако, если

оценку изменения пластичности стали вследствие наводороживания при хромировании проводить испытанием хромированных образцов на изгиб, то окажется, что с увеличением толщины хромового покрытия и, следовательно, времени хромирования относительная хрупкость не увеличивается, а уменьшается. Поэтому метод определения охрупчивания сталей испытанием образцов на изгиб может быть использован только в случае мягких эластичных покрытий. В случае твердых покрытий, как, например, хромовых, этот метод может дать ошибочное представление о степени наводороживания основного металла — стали.

Поскольку на наводороживание стали основное влияние оказывает концентрация адсорбированных атомов H, то время до растрескивания напряженной высокопрочной стали в процессе нанесения гальванических покрытий является важным параметром при определении степени наводороживания стали в процессе электролиза.

Для определения этим методом степени наводороживания используют плоские образцы высокопрочных сталей (например, 30ХГСН2А), которые после термической обработки (закалка в масле с низким отпуском) шлифуют до размера $100 \times 8 \times 2$ мм. Растягивающие напряжения, не превышающие предела текучести, создают

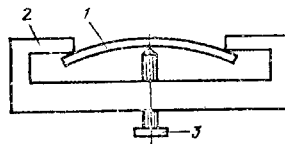


Рис. 1. Приспособление для создания растягивающих напряжений:

1 — образец; 2 — скоба; 3 — винт

изгибом образцов в специальном приспособлении (рис. 1) с помощью винта. Данная методика нагружения дает возможность создавать растягивающие напряжения с точностью $\sim 3\%$.

Растягивающие напряжения

$$\sigma = \frac{6Ehf}{l^2}$$

где E — модуль упругости; h — толщина образца; f — стрела прогиба; l — расстояние между опорами в приспособлении (90 мм).

После подготовки образцов на них наносят гальваническое покрытие и определяют время до растрескивания при данном растягивающем напряжении в процессе электролиза.

Определение пластичности сталей мартенситной структуры проводится методом изгиба плоских образцов (рис. 2). Плоский образец, установленный между двумя параллельными губками, изгибается. По расстоянию между губками h , при котором разрушается образец, определяют пластичность при изгибе. С уменьшением пластичности стали величина h при изгибе образцов увеличивается.

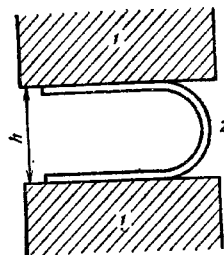


Рис. 2. Приспособление для испытания образцов на изгиб:

1 — зажимы; 2 — образец

Таким образом, для установления степени наводороживания стали в процессе нанесения гальванических покрытий целесообразно определять: 1) пластичность (относительное поперечное сужение ψ и удлинение δ) стали после нанесения гальванических покрытий; в качестве образцов могут использоваться стандартные образцы (гагаринские); 2) время до разрушения напряженных плоских образцов из высокопрочных сталей в процессе нанесения гальванических покрытий; 3) пластичность при изгибе (h) плоских образцов из стали с мартенситной структурой (например, стали У8) после нанесения гальванических покрытий. Последний метод рекомендуется только для мягких покрытий, например, цинковых и кадмевых.

Наводороживание при цинковании. Для цинкования стальных деталей широкое применение находят кислые, цианистые и другие электролиты.

При цинковании в сернокислом электролите ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, H_2BO_3 , $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) при pH 4, не содержащем поверхностно-активных веществ, и $i_k = 1 \text{ A/дм}^2$ происходит лишь незначительное наводороживание стали.

Введение в кислый цинковый электролит поверхностно-активных добавок (например, декстрина, сернокислого алюминия) увеличивает наводороживание стали, причем добавка декстрина вызывает большее наводороживание стали, чем сернокислый алюминий.

Повышение плотности тока при цинковании в кислом электролите также увеличивает степень наводороживания стали. Повышение температуры электролита с добавкой декстрина (10 г/л) уменьшает наводороживание стали У8А.

При цинковании в цианистом электролите происходит сильное наводороживание и связанное с этим уменьшение пластичности стали.

С увеличением времени цинкования до 20 мин наводороживание и связанное с этим снижение пластичности стали происходят в первые моменты цинкования.

При цинковании в указанном электролите высокопрочные стали обнаруживают высокую склонность к водородному растрескиванию (табл. 16).

С увеличением плотности тока и

16. Влияние плотности тока на время до появления трещин при цинковании напряженных образцов стали 40ХГСН2А

Растягивающее напряжение, МПа	Время до появления трещин, мин, при i_k , А/дм ²				
	0,5	1	2	5	10
1450	2	2	2	1	0,5
1200	7	4	3	2	1,5
1000	120*	10	5	3	2,5
800	120*	120*	10	5	3
600	120*	120*	120*	10	4

* Трещины не обнаружены.

растягивающих напряжений время до появления трещин уменьшается. Если при плотности тока $0,5 \text{ A/дм}^2$ образцы растрескиваются при напряжении 1200 МПа, то при плотности тока 1 A/дм^2 — при напряжении 1000 МПа, а при 10 A/дм^2 трещины образуются при 600 МПа.

Цинкование в хлористоаммонийном электролите при различных плотностях тока $0,5; 0,7; 1; 1,5 \text{ A/дм}^2$ не вызывает водородного растрескивания образцов напряженной стали 40ХГСН2А [$\sigma = 1450 \text{ МПа}$] в течение 120 мин. Однако цинкование в хлористоаммонийном электролите с добавкой роданистого аммония при pH 7 и $i_k = 1 \text{ A/дм}^2$ и в борфтористоводородном электролите при pH 4–5 и $i_k = 2 \text{ A/дм}^2$ вызывает значительное наводороживание стали 40ХГСН2А.

Наводороживание при кадмировании. При кадмировании в цианистых электролитах происходит значительное наводороживание и связанное с этим уменьшение пластичности, например, стали У8А при $i_k = 2 \text{ A/дм}^2$. Наиболее сильное наводороживание происходит в начале кадмирования, что отчетливо проявляется при кадмировании напряженных образцов стали 40ХГСН2А. С увеличением плотности тока время до появления трещин и напряжение, при котором происходит водородное растрескивание, уменьшаются.

Кадмирование в цианистом электролите приводит к значительному уменьшению пластичности высокопрочных сталей. Пластичность сталей 40ХГСН2А после кадмирования уменьшается: по-

перечное сужение от 38 до 7,8% и удлинение от 12,4 до 4,2%, а стали 40ХНМА — соответственно от 43,4 до 22,4% и от 11 до 7,6%. Кадмирование в хлористоаммонийном электролите на толщину 9–12 мкм с предварительной активацией в 10%-ном растворе HCl с уротропином (40–50 г/л) не вызывает изменения механических свойств (σ_b , ψ и δ) высокопрочных сталей 40ХГСН2А и 40ХНМА.

Наводороживание при хромировании. В процессе электроосаждения хрома происходит наводороживание покрытия и основного металла. Поэтому важно оценить влияние режимов хромирования на содержание водорода в стали и хrome.

Методика, основанная на электрохимическом окислении водорода, диффундирующего через тонкую металлическую мембрану, позволяет непосредственно изучить влияние режима хромирования, состава электролита, состояния поверхности стали и других факторов на водородопроницаемость стали, а следовательно, на ее наводороживание.

Установлено (рис. 3 и 4), что изменение i_k от 30 до 90 A/дм^2 при одинаковом времени хромирования мало влияет на количество проникающего в сталь водорода. Влияние t_k проявляется в изменении продолжительности хромирования τ : чем меньше i_k , тем больше время для получения хромовых покрытий одинаковой толщины и больше водорода проникает в сталь. Для наводороживания стали опасны низкие i_k , при которых хром не осаждается и выделяется лишь водород. В этих условиях в сталь проникает в 6–7 раз больше водорода (например, при $i_k = 5 \text{ A/дм}^2$ и $t = 65^\circ\text{C}$), чем при более высокой плотности тока i_k , когда осаждается хром. Такие плотности могут реализоваться на участках детали, плохо изолированных или труднодоступных для электрических силовых линий (в случае сложнопрофильованных поверхностей).

Наиболее влияет на проникновение водорода в сталь температура электролита. При увеличении температуры (с 55 до 75°C) диффузия водорода в сталь усиливается в 6–10 раз в зависимости от природы стали. Увеличение проникновения водорода в сталь с повышением температуры обуслов-

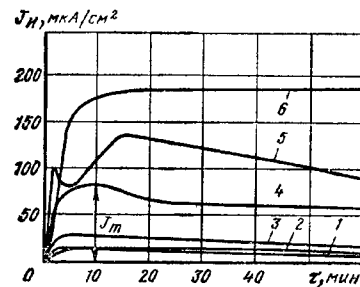


Рис. 3. Изменение количества водорода, проникающего в сталь 30ХГСН2А при осаждении хрома и катодной поляризации в стандартном электролите:

1 — 90 A/дм^2 ($t = 55^\circ\text{C}$); 2 — 30 A/дм^2 ($t = 55^\circ\text{C}$); 3 — 60 A/дм^2 ($t = 65^\circ\text{C}$); 4 — 90 A/дм^2 ($t = 75^\circ\text{C}$); 5 — 30 A/дм^2 ($t = 75^\circ\text{C}$); 6 — 5 A/дм^2 ($t = 55^\circ\text{C}$); J_n — ток окисления, пропорциональный количеству водорода, проникающего в сталь; J_m — аксиальный ток ионизации

лено возрастанием коэффициента диффузии водорода и особенно с изменением структуры хрома и его способности удерживать водород.

При нанесении блестящего хрома, в котором содержание водорода составляет около $5,5\text{--}6,5 \text{ см}^3$ на 1 г хрома, в сталь проникает почти в 10 раз меньше водорода, чем при нанесении матового хрома, с держащего около $1,7\text{--}2,5 \text{ см}^3$ водорода на 1 г хрома.

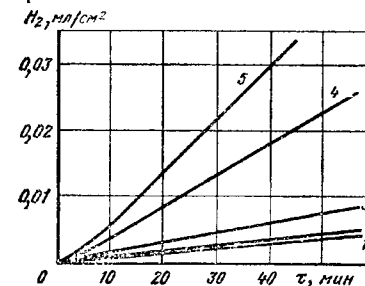


Рис. 4. Влияние продолжительности осаждения хрома в стандартном электролите на количество диффундирующего водорода в сталь 30ХГСН2А:

1 — 90 A/дм^2 ($t = 55^\circ\text{C}$); 2 — 30 A/дм^2 ($t = 55^\circ\text{C}$); 3 — 60 A/дм^2 ($t = 65^\circ\text{C}$); 4 — 90 A/дм^2 ($t = 75^\circ\text{C}$); 5 — 30 A/дм^2 ($t = 75^\circ\text{C}$)

Изменение состава электролита отражается на проникновении водорода в сталь вследствие изменения скорости осаждения и структуры хрома: снижение скорости осаждения увеличивает наводороживание, а увеличение дефектности структуры, сопутствующее образованию более блестящих осадков, наоборот, снижает. Влияние изменения состава электролита зависит от режима электролиза. Например, увеличение содержания H_2SO_4 от 2,5 до 7,5 г/л при $i_k = 90 \text{ А/дм}^2$ существенно снижает проникновение водорода в сталь при 75 °С и незначительно влияет при 55 °С.

Определенную роль в проникновении водорода в сталь играет вид обработки поверхности перед хромированием. Влияние упрочняющей обработки поверхности связано в основном с изменением микрорельефа поверхности: при виброупрочнении поверхности стальными шариками и шлифовании поверхности проникновение водорода в сталь одинаково, а при несоструйной обработке оно снижается. Степень этого снижения зависит от режима электролиза: при $t = 75 \text{ °С}$ и $i_k = 90 \text{ А/дм}^2$ оно значительно, а при $t = 65 \text{ °С}$ и $i_k = 60 \text{ А/дм}^2$ — мало.

Количество диффундирующего в сталь водорода при хромировании существенно зависит от природы стали вследствие изменения коэффициента диффузии водорода и степени заполнения поверхности адсорбированным водородом.

Наводороживание основного металла в процессе хромирования изменяет характеристики пластичности стали (табл. 17).

17. Влияние продолжительности хромирования на пластичность стали 30ХГСН2А

Продолжительность хромирования, мин	ϕ , %	Уменьшение $\Delta\epsilon$, %
0	51,0	0
1	39,5	22,6
10	26,2	48,6
30	23,1	54,7
90	14,5	71,6
240	11,5	77,4

Особенно сильное наводороживание и уменьшение пластичности стали наблюдается при хромировании в течение первых 10 мин. С увеличением времени хромирования пластичность стали уменьшается менее интенсивно. Следует отметить, что если при цинковании и кадмировании в цианистом электролите наводороживание стали происходит только в течение первых 20—30 мин, то при хромировании заметно наводороживание наблюдается даже через 240 мин.

С повышением температуры электролита увеличивается наводороживание основного металла и уменьшается его пластичность. Наводороживание, происходящее при нанесении гальванических покрытий, приводит к резкому уменьшению длительной прочности высокопрочных сталей. Это особенно опасно, так как разрушение может начаться без заметной пластической деформации при напряжениях, намного меньших предела прочности.

При заневоливании наводороженная сталь обнаруживает понижение длительной прочности. Так, наводороженная сталь с пределом прочности $\sigma_b = 2000 \text{ МПа}$ может подвергаться замедленному хрупкому разрушению при напряжении всего лишь 300 МПа.

Существующие в настоящее время гипотезы связывают замедленное разрушение наводороженной стали с диффузией водорода (атомов или протонов), растворенного в кристаллической решетке, к вершине трещины или местам с максимальным трехосным растяжением.

Термическая обработка. После нанесения гальванических покрытий термическая обработка деталей проводится для удаления водорода из покрытия и основного металла с целью восстановления исходных физико-механических свойств основного металла и улучшения физико-механических свойств покрытия.

Основные параметры, определяющие эффективность термической обработки, — температура и продолжительность процесса.

В табл. 18 приведены режимы термообработки после нанесения гальванических покрытий.

Термическую обработку для удаления водорода из основного металла и покрытия после нанесения цинковых и

18. Режимы термообработки после нанесения гальванических покрытий

Металл покрытия	Температура обработки, °С	Продолжительность обработки, ч	Примечание
Zn	180—200	2—3	
	180—200	2—3	
Cd	140—160	2—3	Детали с пределом прочности 900—1400 МПа. Детали с цементованными поверхностями. Детали из высокопрочных сталей ($\sigma_b \geq 1400 \text{ МПа}$)
	180—200	12	
Cr	200—230	3	Детали в цементованных поверхностях
	140—160	3	

кадмиевых покрытий на детали с пределом прочности меньше 900 МПа допускается не проводить.

Термическая обработка хромированных деталей проводится при температуре 200—230 °С в течение 3 ч. За это время удаляется примерно 2/3 водорода, поглощенного покрытием и основным металлом в процессе электролиза. При этом скорость удаления водорода не одинакова во времени: вначале происходит быстрое выделение, но примерно через 2 ч наступает сильное замедление процесса, и для полного удаления водорода требуется значительное время нагрева (рис. 5). Поскольку в течение 3 ч выделяется основное количество водорода, а оставшееся практически не влияет на механические свойства основного металла, то увеличивать продолжительность обезводороживания не следует. Из данных, приведенных на рис. 5, следует, что недопустимо уменьшение температуры обезводороживания, так как в этом случае резко уменьшается выделение водорода даже при продолжительной выдержке.

При обезводороживании хромированных сталей уменьшается содержание водорода как в основном металле, так и в хrome.

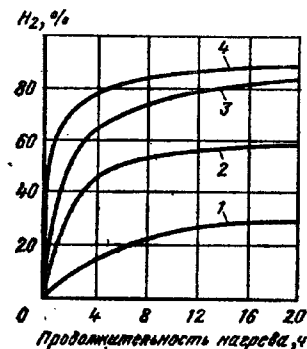


Рис. 5. Выделение водорода твердым хромом в зависимости от времени термообработки и температуры нагрева: 1 — 120 °С; 2 — 150 °С; 3 — 180 °С; 4 — 200 °С

Сопrotивление усталости. Гальванические покрытия снижают сопротивление усталости основного металла. Наибольшее влияние на снижение сопротивления усталости сталей (особенно высокопрочных) оказывают хромовые покрытия, что обусловлено в основном низкой прочностью и пластичностью хрома и наводороживанием стали.

В процессе нагружения при напряжениях, превышающих предел прочности покрытия, в хrome возникают трещины, ориентированные перпендикулярно направлению силового потока, и долговечность деталей определяется временем, которое требуется для их развития. Следует в связи с этим отличать влияние микроскопических трещин в покрытии, образующихся в процессе осаждения хрома, от влияния трещин, которые образуются в покрытии при циклических нагрузках вследствие низкой прочности и пластичности хрома. Микроскопическая сетка трещин, имеющаяся в хромовом покрытии как в исходном состоянии, так и после термической обработки, не может служить причиной снижения сопротивления усталости основного металла, так как наличие очень большого их количества примерно одинаковых размеров и расположенных с большой частотой по поверхности покрытия приводит к значительному

19. Влияние упрочнения ППД на долговечность стали 30ХГСН2А при отнулевом цикле напряжений при растяжении

Обработка поверхности	Число циклов до разрушения при $\sigma_{\max} = 1000$ МПа
Шлифование	50 000
Шлифование и хромирование	7 000
Шлифование, пескоструйная обработка и хромирование	50 000
Шлифование, алмазное шлифовальное и хромирование	55 000

разгружающему действию этих трещин и реакому уменьшению отрицательного влияния их как концентраторов напряжения. Трещины же в хромовом покрытии, возникающие в результате приложения циклических нагрузок, действуют как концентраторы напряжения и определяют снижение сопротивления усталости хромированной стали. Поэтому все факторы, влияющие на механическую прочность и пластичность хрома, при прочих равных условиях будут влиять на образование трещин в хrome. К этим факторам следует отнести структуру хромового покрытия и наводороживание, которые, в свою очередь, зависят от состава электролита и режима электролиза.

20. Влияние однократного и многократного хромирования на долговечность образцов из сталей 30ХГСН2А и 40ХГСН3ВА при отнулевом цикле напряжений при растяжении

№ по ьср.	Кратность хромирования	Среднее число циклов до разрушения при $\sigma_{\max} = 1000$ МПа	
		30ХГСН2А	40ХГСН3ВА
1	Однократное (пескоструены 1 раз)	54 000	59 700
	Шестикратное без промежуточного нагружения (образцы пескоструены 6 раз)	48 800	—
2	Шестикратное без промежуточного нагружения (образцы пескоструены 4 раза)	45 300	—
4	Шестикратное с промежуточным нагружением при $\sigma_{\max} = 1000$ МПа через 8000 циклов нагружения после каждого хромирования (пескоструены 6 раз)	52 900	60 200

Однако применение упрочняющей обработки поверхность пластическим деформированием (ППД), например, пескоструйной обработки, алмазного выглаживания, вибронаклепа, позволяет практически полностью устранить влияние хромирования на сопротивление усталости высокопрочных сталей. Упрочняющая обработка ППД создает сжимающие напряжения в поверхностном слое и изменяет геометрию микрорельефа поверхности путем значительного увеличения радиуса микронеровностей. Для хромированных деталей упрочнение поверхностного слоя ППД необходимо для того, чтобы препятствовать распространению трещин, образовавшихся в хrome при циклических нагрузках, в основной металл. Это благоприятно сказывается на повышении сопротивления усталости хромированной стали (табл. 19).

Применение термической обработки (отпуска), обезводороживания и упрочнения ППД перед хромированием позволяет практически устранить влияние хромирования на сопротивление усталости высокопрочных сталей, т. е. решить вопрос о возможности многократного ремонта деталей из этих сталей с восстановлением хромового покрытия при каждом ремонте.

В табл. 20 показано влияние многократного хромирования на циклическую долговечность образцов из сталей 30ХГСН2А и 40ХГСН3ВА при отнулевом цикле напряжений при растяжении, а в табл. 21 — на предел выносли-

ности стали 30ХГСН2А. С целью определения влияния на малоцикловую усталость сталей типа 30ХГСН2А многократного хромирования и эксплуатационных нагрузок была испытана серия хромированных образцов, которые нагружались после каждого нанесения покрытия (см. табл. 20, п. 4).

Приведенные в табл. 20 и 21 данные показывают, что шестикратное хромирование при условии проведения тройного отпуска и упрочняющей обработки ППД перед каждым хромированием оказывает такое же влияние на циклическую долговечность и предел выносливости высокопрочных сталей типа 30ХГСН2А, как и однократное хромирование. Это обусловлено тем, что применение упрочняющей обработки ППД перед каждым хромированием восстанавливает сжимающие напряжения в поверхностном слое стали, что тормозит распространение трещины, образовавшейся в хrome в результате воздействия циклических нагрузок, в основной металл.

Примечание. В разделе использованы сведения из книг: 1. Ажогин Ф. Ф. Коррозийное растрескивание и защита высокопрочных сталей. М.: Металлургия, 1974, 296 с. 2. Мельников П. С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. М.: Машиностроение, 1079, 296 с.

21. Влияние многократного хромирования на предел выносливости стали 30ХГСН2А

Обработка образца	Предел выносливости при отнулевом цикле напряжений при растяжении σ_{-1} , МПа	Предел выносливости при симметричном цикле напряжений при изгибе σ_{-1} , МПа
	Шлифование и пескоструйная обработка	1100
Однократное хромирование	1200	660
Шестикратное хромирование	1100	640
	1150	720

Примечание. Предел выносливости при отнулевом цикле напряжений при растяжении — на базе $2 \cdot 10^4$ циклов; предел выносливости при симметричном цикле напряжений при изгибе — на базе 10^7 циклов.

ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ ПЕРЕД НАНЕСЕНИЕМ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

МЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

Шлифование и полирование. Шлифование применяют для устранения царапин, заборн, раскоп и других дефектов на поверхности деталей, а также для получения гладкой и ровной поверхности перед нанесением на нее защитно-декоративных покрытий.

Шлифование — механический процесс снятия тонкой стружки металла острыми режущими гранями мелких зерен абразивных материалов.

Полирование — механический процесс получения блестящей (зеркальной) поверхности сглаживанием мельчайших неровностей предварительно шлифованной поверхности.

Шлифование и полирование крупных и средних деталей производят абразивными кругами и лентами; можно использовать и вибрационно-абразивное шлифование и полирование. Для мелких деталей эффективнее применять методы вибрационно-абразивной обработки и галтовки в барабанах с абразивными материалами. Шлифование и полирование кругами ведут на одношпиндельных или двухшпиндельных станках. Шлифовальные и полировальные круги изготавливают из войлока, сизаля, бязи, брезента, сунка, байки и других материалов, на рабочую поверхность которых наносят абразив, удерживаемый специальной связкой. При шлифовании деталей накатными войлочными или матерчатыми кругами, а также при полировании необходимо для более мягких металлов подбирать и более мягкие, т. е. эластичные, круги.

Для получения чисто отшлифованной поверхности рекомендуется при каждом последующем переходе применять круг более твердый, чем при предыдущем переходе.

В зависимости от назначения круги различаются видом и сортом абразивного материала, твердостью, связкой.

При выборе абразивного круга необходимо учитывать твердость обрабатываемого материала, площадь соприкосновения круга с деталью. Чем тверже обрабатываемый материал и больше площадь соприкосновения круга с деталью, тем мягче должен быть круг. Из-за высокой плотности войлочных кругов их целесообразно применять для шлифования деталей с острыми и прямыми углами, отверстиями, вырезами — там, где нужно сохранить поверхность ровной и не «заваливать» края детали.

Для шлифования деталей под защитно-декоративные покрытия наряду с войлочными широко применяют матерчатые круги. Они отличаются упругостью и эластичностью. Их используют при шлифовании как черных, так и цветных металлов. Благодаря эластичности они удобны для шлифования деталей сложного профиля.

Применяемые на ряде заводов самоохлаждающиеся вентилируемые круги имеют стойкость значительно большую, чем обычные полировальные круги.

При полировании используют полировальные пасты. В их состав входят абразив и связующее вещество. В качестве абразива применяют окись железа, окись хрома, окись алюминия, венскую известь, а в качестве связующего вещества — стеарин, парафин, сленную кислоту, говяжье сало и др. Пасты могут быть твердыми и жидкими. Применение автоматической подачи паст увеличивает производительность процесса, создает удобство в работе и обеспечивает высокое качество обработки.

Последовательность переходов при шлифовании и полировании и режимы шлифования и полирования для различных материалов приведены соответственно в табл. 1 и 2.

На ряде заводов в связи с внедрением высокопроизводительного полировального оборудования применяют

непрерывные гибкие абразивные ленты и лепестковые круги, собранные из шлифовальных шкурочек с различным зерном абразива.

Технологические параметры шлифования и полирования абразивными лентами приведены в табл. 3.

Обработка абразивными лентами в сравнении со шлифованием войлочными кругами имеет следующие преимущества:

поверхность соприкосновения ленты с деталью значительно больше, что способствует лучшему рассеянию теплоты; скорость движения ленты остается постоянной во все время шлифования; отпадает необходимость в балансировке рабочего инструмента; более оперативна переналадка станка; более безопасны условия труда.

В зависимости от состояния поверхности детали шлифование ведут в несколько переходов с постепенным уменьшением величины зерна абразива от первой операции к последней (табл. 4).

После того как шлифованием сглажены основные микрошероховатости поверхности, иногда перед декоративным полированием круг с мелким абразивом, который применялся на предыдущем переходе шлифования, слегка сменяют парафином, техническим салом или специальными засалочными пастами. Эта операция желательна в тех случаях, когда необходимо предохранить деталь от выкрашивания и задира при тонком шлифовании поверхности.

Режим шлифования определяется материалом обрабатываемых деталей, частотой вращения круга и его давлением на поверхность металла. При шлифовании твердых материалов простой формы частота вращения круга больше, чем при обработке более мягких материалов и деталей сложной формы. При предварительном шлифовании, в отличие от тонкого, для снятия большего слоя металла увеличивают силу прижима деталей к вращающемуся кругу. В табл. 5 приведены значения частоты вращения различных по размеру кругов при шлифовании деталей из различных материалов.

Галтовка (абразивная обработка в барабанах по ГОСТ 23505—79). Этот процесс есть разновидность шлифования и полирования, заключающийся

1. Последовательность переходов при шлифовании и полировании

Наименование перехода	Зернистость абразивного материала	Параметр шероховатости по величине Rz, мкм
Шлифование: предварительное	50-40	8,0
Шлифование: чистовое	25-18	5,0—2,5
Шлифование: тонкое	12-8	2,5—1,25
Полирование	6-M20	1,25—0,32
Зеркальное полирование	M10—M5 и тонкая паста ГОИ	0,32—0,16

в очистке и отделке поверхности мелких деталей насыпью для снятия заусенцев, окислы, неровностей и уменьшения шероховатости поверхности.

Галтовку осуществляют в аппаратах барабанного и колокольного типа, в которые загружают абразивные материалы и детали. При вращении барабана или колокола с выступающих частей поверхности деталей снимается тонкий слой металла в результате трения их между собой, а также с абразивными и полирующими материалами. Различают сухую (абразивную) галтовку и мокрую (жидкостно-абразивную) галтовку, которую в зависимости от применяемого размера абразива делают на подводное шлифование и подводное полирование.

2. Режимы механического шлифования и полирования эластичным кругом, покрытым пастами и абразивным зерном

Обрабатываемый материал	Окружная скорость круга, м/с, при обработке		Давление на обрабатываемую поверхность, МПа
	абразивным зерном	пастами	
Сталь, никель, хром	20—35	30—35	0,1—0,2
Медь и ее сплавы	16—25	25—30	0,08—0,03
Алюминий, цинк, олово	12—20	20—30	0,04—0,01 0,02—0,01

3. Режимы шлифования и полирования абразивными лентами

Материал детали	Форма обрабатываемой поверхности	Основы ленты	Материал абразива	Зернистость, абразива		Скорость ленты, м/с	Средство охлаждения	Давление детали на ленту, МПа
				Шлифование	Полирование			
Сталь: среднеуглеродистая	Плоская или слабо-профилированная	Ткань	Электрокорунд	32—20	20—10	10—20	Масляные эмульсии, сульфурезол, жир, трансформаторное масло, нитрит натрия	0,05—0,1 (при новой ленте 0,05, при старой — до 0,2)
	Плоская (полосовая сталь)	Бумага	То же	25—12	12—10	15—20		
	Цилиндрическая или фасонная (реже плоская)	Ткань	»	80—25	20—10	35—40		
	Плоская или слабо-профилированная	»	»	50—20	20—16	25—30		
никто-углеродистая	Плоская (полосовая сталь)	Бумага	»	25—10	—	15—20	Масляные эмульсии, жирная смазка, сульфурезол	0,05—0,2
	Цилиндрическая или фасонная	Ткань	»	80—25	20—10	30—35		
	Плоская (полосовая) и листовая	»	»	25—12	12—10	25—30		
	Плоская или слабо-профилированная	»	»	35—16	10—8	25—30		
Медь	Плоская или слабо-профилированная	»	То же	25—20	20—10	10—15	Масляная эмульсия, минеральное масло	До 0,03
	Цилиндрическая или фасонная (реже плоская)	»	»	80—25	25—6	35—40		
	Плоская или слабо-профилированная	»	»	40—25	25—12	25—30		
	Плоская или слабо-профилированная	»	»	50—20	20—10	20—25		
Латунь	Плоская или слабо-профилированная	»	»	80—50	10—5	35—40	Масляная эмульсия, минеральное масло	До 0,04
	Цилиндрическая или фасонная (реже плоская)	»	»	40—20	20—10	25—30		
	Плоская или слабо-профилированная	»	»	80—50	10—5	35—40		
	Плоская или слабо-профилированная	»	»	40—20	20—10	25—30		

4. Последовательность перехода при шлифовальной обработке деталей

Материал, покрытие детали	Параметры шероховатости поверхности, мкм				Номер перехода	Номер шлифовальной порошки	Паста
	исходные		требуемые				
	Ra	Rz	Ra	Rz			
Сталь углеродистая	10	40	2,0	8,0	1 2	12 8	—
	5	20	0,5	2,5	1 2 3	8 5 4	Шлифовальная
	5	20	0,25	1,25	1 2 3 4	8 5 4 4	Шлифовальная Полировальная
	2,0	8,0	0,25	1,25	1 2 3	5 4 —	Шлифовальная Полировальная
	5	20	0,125	0,63	1 2 3	5 4 —	Шлифовальная Полировальная
	80	320	0,125	0,63	1 2	4 —	Шлифовальная Полировальная
Алюминий и его сплавы							
Медь и ее сплавы, сплавы динка	2,0	8,0	0,125	0,63	1 2 3	5 4 —	Шлифовальная Полировальная
Медные покрытия Никелевое, хромо- вое покрытие	0,5 0,125	2,5 0,63	0,125 0,063	0,63 0,32	1 1	— —	Полировальная »

Чаще всего для окончательной отделки винтов и болтов небольших размеров, поверхность которых должна быть блестящей, без заусенцев, применяют сухую галтовку. Ее осуществляют либо без абразива, либо с использованием тонкого абразива типа крокуса. Обработку изделий из мягких металлов и резьбовых изделий рекомендуется проводить в аппаратах колокольного типа, где они не испытывают сильных ударов.

При жидкостно-абразивной обработке детали обрабатываются абразивом и полирующими материалами в жидкой среде. В качестве абразива используют бой наждака, керамики, фарфора, корунда, кварцевый песок, стальную сетку, а для полирования — стальные шарни, древесные опилки, обрезки кожи, фетра и другие мягкие

материалы. В качестве жидкой среды используют 2—3 %-ный раствор щелочи, мыльный, кислотный и другие растворы. Жидкостно-абразивную обработку обычно применяют перед нанесением покрытий, чтобы очистить детали от травильного шлама, а также с целью сглаживания поверхности.

Общий объем абразива барабана должен в 3—8 раз превышать общий объем деталей. Объем, занятый в барабанах деталями и абразивом, не должен превышать 60 % объема барабана. Уровень раствора должен быть на 30—50 мм выше уровня деталей в барабанах.

Параметр шероховатости поверхности Ra при жидкостно-абразивном шлифовании уменьшается от 10—2 до 1—0,5 мкм, а при жидкостно-абразив-

5. Зависимость частоты вращения шлифовальных кругов (об/мин) от диаметра и материала обрабатываемых деталей

Обрабатываемый материал	Диаметр круга, мм				
	200	250	300	350	400
Чугун, сталь, никель, хром	2800	2300	1900	1600	1400
Медь и ее сплавы	2400	1900	1500	1300	1200
Алюминий и его сплавы, олово, цинк	1900	1500	1300	1100	1000

ном полировании от 1—0,5 до 0,25—0,125 мкм.

Используемый в качестве абразива бой наждачных или электрокорундовых кругов, мрамора, гранита или фарфора предварительно галтуют для снятия острых граней и углов, а затем сгруппируют на ситах. Крупный абразив (размером 18—20 мм) применяют для быстрого удаления заусенцев и больших неровностей, мелкий (размером 5—10 мм) — для тонкого шлифования и полирования деталей. При обработке деталей сложной конфигурации применяют смесь из абразивного материала различных размеров.

Количество снимаемого металла зависит от частоты вращения барабана. С увеличением частоты вращения величина снимаемого слоя повышается. В зависимости от размеров и массы обрабатываемых деталей частота вращения барабана должна выбираться по табл. 6.

6. Частота вращения барабана в зависимости от размеров деталей

Обрабатываемые детали	Размер детали, мм	Частота вращения барабана, об/мин
Мелкие (легкие)	До 30	$28,1/\sqrt{d}$
Средние	30÷150	$21,2/\sqrt{d}$
Крупные (тяжелые)	Св. 150	$15,9/\sqrt{d}$

Примечание. d — диаметр барабана, м

Эффективность жидкостно-абразивного шлифования и полирования в значительной степени зависит от применяемых абразивных материалов и состава жидкой среды. Так, для шлифования черных металлов рекомендуется применять бой электрокорундовых кругов, крупный кварцевый песок, шлифовальные порошки. Детали из цинкового сплава, латуни и других мягких металлов лучше обрабатывать обкатанным гранитом, фарфором, мрамором. В качестве жидкой среды при жидкостно-абразивном шлифовании используют растворы следующих составов (мас. доля, %):

для стали	
1. Na_2PO_4	0,8
NaNO_2	0,2
2. Na_2CO_3	1,0
канифоль	0,5
3. мыло хозяйственное	0,1—0,2
4. NaOH	1—3
для меди и ее сплавов	
1. Na_2CO_3	0,5—1,0
2. Na_2PO_4	0,5—1,0
для алюминия и его сплавов	
Na_2PO_4	0,6—0,8

При жидкостно-абразивном полировании лучше использовать 0,2—0,5 % -ный водный раствор хозяйственного мыла (72 %-ного).

Галтовка в барабанах и колоколах является длительным процессом и при оптимально выбранных режимах обработки зависит от исходного и требуемого размера микронеровностей (табл. 7). Так, для изменения параметра Rz стальных деталей от 8 до 0,63 мкм следует затратить около 50 ч.

Более прогрессивные виды галтовки — виброабразивная обработка поверхности деталей, галтовка деталей в барабанах с планетарным вращением и магнитно-жидкостно-абразивная обработка.

В качестве жидкой абразивной среды для деталей из углеродистых сталей применяют бой шлифовальных электрокорундовых кругов марки ЭК45, ЧТК размером 10—16 мм и 2—3 %-ный раствор Na_2CO_3 .

Для сталей твердостью HV 130 оптимальная частота вращения барабана не превышает 160 об/мин. Продолжительность обработки деталей твердостью HV 130 при исходном размере микронеровностей $Rz = 2,5$ мкм составляет 15—20 мин, а деталей большей твердости — 25—30 мин (нижний

7. Режимы обработки деталей различными способами галтовки

Галтовка	Металл, подвергаемый обработке	Шероховатость поверхности Rz , мкм		Абразивный материал	Раствор		Режим галтовки		
		до обработки	после обработки		Концентрация, г/л	Компонент	Частота вращения барабана, об/мин	Продолжительность, ч	
Сухая	Сталь	40—20	8—5	Шлифпорошок № 3 или 4	—	—	—	20—60	10—24
Сухая (полирование)	Гальванически охлажденный никель	0,63	0,32	Микропорошок окиси хрома М14	—	—	—	30	2—12
Мокрая (шлифованье)	Сталь	40—5	5—2,5	Бой электрокорундовых кругов Т, ВТК размером 5—30 мм	—	—	Мыло хозяйственное 72 %-ное	30	2—12
Мокрая (полирование)	То же	5—2,5	1,25—0,63	Бой фарфора размером 5—20 мм Стальные шарики Ø 4—10 мм	—	—	То же	30	2—12
Мокрая (полирование)	Алюминий и его сплавы, цинковый сплав	5	1,25	То же	—	—	Na_2PO_4	30	2—12
Мокрая (шлифованье с одновременным обезжириванием)	Алюминий и его сплавы	40—5	5—2,5	Шлифпорошок электрокорундовый	—	—	Известь гашеная	30	2—12

предел для обработки тонкостенных деталей и деталей сложного профиля). Для выполнения грубых зачистных операций и снятия заусенцев рекомендуется частота вращения барабана больше 250 об/мин.

Магнитно-жидкостно-абразивная обработка состоит в том, что детали под действием вращающегося электромагнитного поля движутся навстречу жидкостно-абразивной среде, которая непрерывно перемешивается многолопастной мешалкой. В результате происходит активное воздействие жидкостно-абразивной среды на обрабатываемую поверхность. Этим методом обрабатывают ролики игольчатых подшипников, детали радиоэлектронной аппаратуры, приборов, часовых механизмов, а также снимают окалину с инструмента.

Для шлифования используют гидроабразивную среду, содержащую 25—500 г/л корунда или карборунда зернистостью № 40 и 15—25 г/л шавелевой кислоты. Продолжительность обработки R_z в результате обработки уменьшается с 40—20 до 2,5—1,25 мкм.

Виброабразивная обработка. Сущность такой обработки состоит в том, что деталям в абразивной среде, загруженной в контейнер виброабразивной установки, сообщаются колебательные движения различной частоты (25—33 Гц) и амплитуды (1,5—4 мм). В зависимости от состава применяемой рабочей среды виброабразивная обработка представляет собой механический или химико-механический процесс сдвига мельчайших частиц металла и его окислов с обрабатываемой поверхности, а также сглаживание микронеровностей путем их пластического деформирования частицами рабочей среды вследствие нанесения ими по поверхности деталей большого числа микроразрывов.

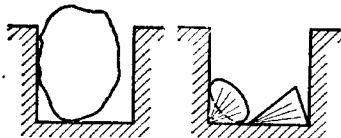


Рис. 1. Влияние форм гранулы на обработку труднодоступных поверхностей

В зависимости от состава среды может происходить процесс виброабразивного шлифования или виброабразивного полирования.

По сравнению с галтовкой виброабразивная обработка имеет следующие преимущества:

более рационально загружаются вибрационные контейнеры (до 85 % объема);

выше производительность (более чем в 10 раз);

одновременно можно обрабатывать наружные и внутренние поверхности деталей;

можно контролировать и регулировать процесс обработки;

вибрационные установки можно встраивать в механизированные и автоматизированные линии;

можно без повреждений обрабатывать тонкостенные и хрупкие детали;

можно обрабатывать не только мелкие детали, но и крупные;

вибрационно-химический метод обеспечивает стабильность обработки и высокую точность сдвига металла (до 1 мкм).

Для проведения грубых очистных операций рекомендуется использовать абразивные частицы с предельно большой массой, для отделочных операций — с относительно малой. Нередко размеры гранул абразива выбирают так, чтобы обеспечить их доступ к закрытым или полужакрытым обрабатываемым поверхностям. Кроме того, когда обработка отдельных поверхностей деталей нежелательна, размеры гранул выбирают так, чтобы они не соударялись с такими поверхностями. При затрудненном доступе к обрабатываемым поверхностям подбирают рациональную форму гранул абразивных частиц (рис. 1).

Химические активаторы процесса виброобработки выполняют следующие функции:

интенсифицируют обработку путем непосредственного физического и химического воздействия на поверхность деталей;

охлаждают зоны резания и пластического деформирования в процессе обработки;

обеспечивают стабильность режущих и выглаживающих свойств наполнителей, предохраняя их от загрязнения и засаливания;

удаляют из рабочей камеры (контейнера) виброустановки продукты износа наполнителей и микрочастицы материала обрабатываемых деталей;

обеспечивают пассивирующее и ингибирующее воздействие на поверхности обрабатываемых деталей.

Основными составляющими химическими активаторов являются кислоты и щелочи. К ним добавляются моющие и очищающие компоненты (Na_2CO_3 , мыло, моющие синтетические средства), осветляющие (NaCl , CrO_3), ингибирующие и пассивирующие (NaNO_2 , триэтилоламина и др.), суспензирующие (мыло, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы — КМЦ).

Для предохранения деталей от сгипания в процессе виброобработки в качестве добавок используют нерастворимые компоненты (шлифзерно, шлифпорошок, полистироловую крупку).

Существует два способа использования химических активаторов при виброобработке.

Первый способ — однооперационное использование активатора: порцию химического активатора после окончания операции сливают в промышленные стоки, и рабочую камеру (контейнер) виброустановки промывают для следующей операции. При этом объем химического активатора, заливаемого перед началом операции, равен примерно 3—5 % объема контейнера (при заполнении контейнера на 0,8 его объема смесью наполнителя и обрабатываемых деталей). Процесс происходит при закрытом сливном отверстии — без рециркуляции.

Второй способ — непрерывная рециркуляция активатора через контейнер, заполненный смесью наполнителя и обрабатываемых деталей. Химический активатор принудительно поступает по трубопроводу из баке-отстойника в контейнер виброустановки и через сливное отверстие и трубопровод возвращается в баке-отстойник. При этом необходимо, чтобы количество химического активатора, поступающего в единицу времени в контейнер виброустановки, было постоянным, иначе может произойти снижение эффективности обработки деталей из-за «засаливания» наполнителя (при малом количестве химического активатора) или гашения колебательных движений (при избытке химиче-

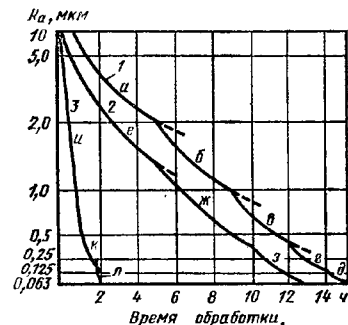


Рис. 2. Сравнительная эффективность трех наиболее распространенных технологических процессов (1—3), виброабразивной обработки деталей из углеродистых сталей при различных режимах:

а — 25К423ВТ1,5А3; б — 25К416ВТ1,5А3; в — 25К46ВТ2,0А2; г — 25К43ВТ2,0А1; д — пист. ГОИ; е — 30ЭБ23ВТ1,5А3; ж — 30ЭБ8ВТ2,0А2; з — специальный формованный наполнитель; и — 25К46ВТ2,0А3; к — 25К46ВТ2,5А1,2; л — СШ.Ø 5 ДШ.2,5А1,2

ского активатора). Дозировка химического активатора составляет в среднем 2—5 л/мин. Второй способ более выгоден, так как замена активатора в баке-отстойнике, зависящая от ряда факторов (количества химического активатора в баке-отстойнике, его химической активности, степени естественной убыли от пенообразования, испарения, разбрызгивания и т. д.), производится только после выполнения нескольких операций (даже смен).

В настоящее время имеется много рекомендаций по применению составов растворов, типов абразивных материалов и других параметров для достижения эффективной обработки поверхности. В основном процесс виброобработки поверхности сводится к уменьшению параметра шероховатости R_z от 40 до 0,63 мкм за 3—5 переходов в течение 10 ч и более.

Процесс виброабразивной обработки, разработанный в Ворошиловградском машиностроительном институте (рис. 2), основан на использовании более активного раствора, содержащего (г/л):

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	30
H_2O_2	25
CrO_3	2
H_2SO_4	2
сульфонол	0,1—0,3

8. Результаты виброабразивной обработки некоторых деталей

Наименование детали	Метод получения заготовок	Материал	Число деталей (партия), взвешиваемых в ре-зервуар	Параметр шероховатости R_z , мкм		Продолжительность виброобработки, мин		Повышение производительности, раз	Экономический эффект, руб./год
				до обработки	после обработки	на партию	на одной детали		
Шатуны велосипедный	Горячая штамповка	Сталь 45	200	160—80	1,25	100	0,5	6	10,0
Сектор садовый	То же	2Х13	200	320—160	1,25	150	0,75	6	11,0
Корпус замков дверных	Холодная штамповка	Низкоуглеродистая сталь	400	80—40	1,25—0,63	120	0,3	12	12,0
Кованки для фигурного катания	Горячая штамповка	Сталь 40	60	80—40	1,25—0,63	90	1,5	10	8,0
Диски электродуфт	Холодная штамповка	У10А	200	8,0	1,25	45	0,22	10	14,0
Тарелки	То же	12Х18Н9Т	150	5,0	0,63	120	0,8	8	8,0
Ложки: столовые десертные	» »	12Х18Н9Т Нейзильбер	250 150	20—8,0 8,0	0,63 1,25	180 90	0,72 0,6	5 8	8,0 9,0
Пинцет технический	Горячая штамповка	Сталь У7А	250	40	1,25	80	0,32	12	12,0

Он позволяет добиться уменьшения параметра шероховатости R_z от 40 до 0,63 мкм в течение 2 ч.

В технологии 1 (см. рис. 2) операции выполняются с применением мыльного-содового раствора. В технологии 2 использованы последовательно несколько различных растворов, содержащих (г/л):

при 1-м переходе триэтилоламин	5
NaNO_2	3
при 2-м переходе триэтилоламин	3
при 3-м переходе препарат ОП	7
триэтилоламин	7
NaNO_2	2,5

Режимы виброгалтовки следует расшифровывать следующим образом (см. рис. 3): 25К425ВТ11,5А3, где 25 — грануляция шлифовальных тел; К4 — корунд черный (бой шлифовальных кругов); 25 — зернистость; ВТ1 — твердость связки (высшая твердость); 1,5 — частота колебаний, тыс. кол./мин; А3 — амплитуда колебаний, мм.

Высокие показатели эффективности рекомендованной технологии получены на виброустановке модели ВМИ-1004А.

По указанной технологии получены высокие показатели обработки для различных материалов и деталей (табл. 8).

Для деталей из цинка и его сплавов рекомендуют применять при виброполировании составы химических активаторов, приведенные в табл. 9.

Одна из важных особенностей виброабразивной обработки состоит в том, что поверхности деталей, находящиеся в рабочей среде, очищаются от различных загрязнений, окислов и приобретают повышенную активность. Это свойство используют для нанесения на поверхность изделий тонких пленок металлов и других материалов, обладающих специальными свойствами (актикоррозионными, антифрикционными и др.).

Обработка щетками — процесс, при котором в результате воздействия концов проволоки поверхность металла очищается от ржавчины, окалины, краски, образовавшегося шлама и других загрязнений. Его производят не только с целью очистки поверхности, но и для нанесения на детали штрихового декоративного рисунка. С этой

9. Составы химических активаторов при виброабразивном полировании цинка и его сплавов

Компоненты раствора	С, г/л
КОН	40—50
Глицерин	8—90
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	7—8
SnCl_4	10—15
Натрий КМЦ	9—12
Нитробензол	0,1—0,3
Желатина	2,0
NaCl	0,4—0,6
Параминобензойная кислота	0,68—0,12
Сульфид-ол	0,1—0,3

целью операцию производят либо до нанесения покрытия, либо после.

Обработку щетками осуществляют обычно на шлифовально-полировальных станках. Для изготовления щеток применяют стальную, латунную, медную, нейзильберную проволоку. При обработке мягких гальванических покрытий используют также волосные, капроновые либо травяные щетки. При подборе проволоки для изготовления крацевальных щеток можно воспользоваться данными табл. 10.

При декоративной обработке щетин обычно смачивают в содовом или мыльном растворе.

Скорость вращения щеточных кругов может изменяться от 450 до 1800 об/мин.

Струйно-абразивная обработка. Этот вид подготовки поверхности перед нанесением металлических покрытий

10. Характеристики применяемых щеток

Обрабатываемый металл	Материал проволоки	Диаметр проволоки, мм
Сталь, чугун, бронза	Сталь	0,03—0,3
Никель, медь, латунь	Сталь, нейзильбер	0,15—0,25
Цинковый сплав, алюминий и его сплавы	Латунь, медь	0,15—0,25
Серебряные, оловянные покрытия	Латунь, нейзильбер, капрон, щетина	0,1—0,15

имеет разовидности: пескоструйная, дробеструйная и жидкостно-абразивная обработка. Он имеет весьма широкое применение, так как является одним из наиболее эффективных способов подготовки поверхности для всех видов покрытий, не требующих полированной поверхности.

Наряду с высокой скоростью и качеством очистки деталей от окалины и ржавчины струйная обработка создает поверхностный упрочняющий наклеп, который положительно сказывается на механических свойствах детали. В результате такой обработки с поверхности исчезают заусенцы, забоины, риски, т. е. те дефекты, которые отрицательно сказываются на коррозионной стойкости деталей с покрытиями, на качестве осаждаемых покрытий и на их декоративном виде. Этот процесс широко применяют для создания равномерной матовой поверхности детали и повышения светопоглощающих характеристик деталей оптической аппаратуры.

Подача твердых частиц на деталь осуществляется с помощью кинетической энергии сжатого воздуха либо центробежной силы лопаток турбины. При этом воздух должен быть очищен от воды и масла в масловодоотделителях. Обработка производится в специальных пескоструйных или дробеструйных агрегатах.

Вместо сухой пескоструйной обработки применяют гидropескоструйную обработку, обработку абразивными порошками, металлическими, стеклянными

ными, искусственными абразивными и другими материалами.

Широкое применение получили металлические и искусственные абразивные материалы.

Металлическая дробь или песок, которые используются для очистки и подготовки поверхности, выпускаются серийно. Размеры и свойства этих материалов регламентированы ГОСТ 11964—81Е.

Обработка сухим абразивным порошком — весьма производительный способ, заменяющий сухую пескоструйную очистку с использованием существующих пескоструйных аппаратов без их переделки.

Параметры обработки абразивными порошками, металлическим песком и дробью приведены в табл. 11.

Одним из основных требований, предъявляемых к абразивным материалам, является их технологическое соответствие очищаемым деталям. Детали из чугуна, низкоуглеродистой стали (сталь 10), легированной стали (сталь 30ХГСА) после обработки чугуном или стальным песком имеют ту же коррозионную стойкость, что и при обработке кварцевым песком; стойкое лакокрасочных покрытий и эмалей не изменяется. Очистку деталей из коррозионно-стойких сталей типа 12Х18Н9Т и 20Х23Н18, жаростойких сплавов ХН75МБТЮ, ХНЗ8ВТ чуждым песком производить нельзя, так как частицы абразива внедряются в обрабатываемую поверхность, создавая условия для коррозии. Хорошие результаты получены при очистке деталей из коррозионно-стойких и жаропрочных сталей высококремнистым стальным песком с содержанием 20% кремния. Для обработки деталей из алюминисплавов и магнитных сплавов стальная и чугунная дробь непригодны. Следует применять песок из сплава АЛ10, который можно изготовить стружкой, полученной при механической обработке, либо из расплава.

Большое распространение за рубежом получили в качестве абразивного материала стеклянные шарики (бисер). Этот материал применяется для очистки поверхностей от окисных пленок, и гари и ржавчины, он не загрязняет обрабатываемую поверхность, не снимает большого количества металла. Рекомендуемые углы атаки струи при

обработке плоских поверхностей $\alpha = 45-60^\circ$. Чем меньше диаметр шариков, тем интенсивнее обработка — больше ударов на единицу поверхности.

Абразивные материалы, твердость которых меньше, чем твердость обрабатываемого материала, можно применять только для обработки, при которой размеры деталей не изменяются (полирование, снятие масляных загрязнений).

При гидropескоструйной обработке используется смесь песка с водой в отношении от 1:2 до 1:6 (по объему). Требуемый напор осуществляется сжатым воздухом. При обработке поверхности песком или стеклянными шариками совместно с водой получается сравнительно меньшая шероховатость, чем без нее.

Для предотвращения коррозии деталей из черных металлов в водопесчаную пульпу рекомендуется вводить 4—6 г/л Na_2CO_3 и 18—22 г/л NaNO_2 .

В качестве абразива широко применяют кварцевый песок размером 0,15—0,5 мм или шлифпорошок электрокорунда с размером зерен 0,08—0,12 мм.

На деталях, поступающих на гидropескоструйную обработку, не должно быть жировых загрязнений.

Смену абразивной суспензии производят 1—2 раза в неделю в зависимости от интенсивности работы пескоструйной камеры.

Давление воздуха для очистки должно составлять в зависимости от толщины стенок деталей от 0,15 до 0,6 МПа.

Широкое распространение на отечественных заводах получила суспензия следующего состава (%):

H_2O	60
абразив	30
NaNO_2	8
Na_2CO_3	2

С целью повышения производительности увеличивают содержание абразива и вводят поверхностно-активные вещества; при этом состав суспензии (%) будет такой:

H_2O	64
абразив	33
NaNO_2	2
Na_2CO_3	2
ПАВ	0,5

3 П/р Шлугера

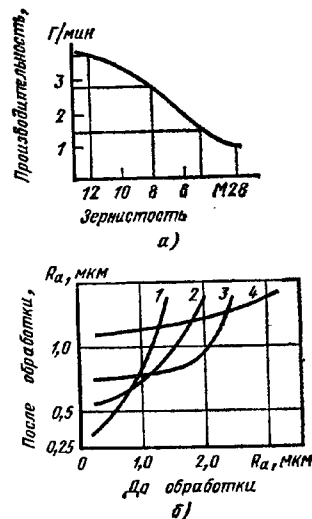


Рис. 3. Зависимость производительности (удельного съема) полирования (а) и шероховатости поверхности (б) от зернистости абразивного материала:

1 — микропорошок М20; 2 — шлифпорошок 3; 3 — шлифпорошок 8; 4 — шлифпорошок 12

Для повышения качества обработки рекомендуется более простой состав (%):

H_2O	77
абразив	20
Na_2CO_3	3

Зернистость абразивных порошков для суспензии выбирают в зависимости от требований к шероховатости обработанной поверхности деталей (рис. 3).

Наибольший съем металла получается при угле атаки струи суспензии $\alpha = 35-45^\circ$. При $\alpha = 30-35^\circ$ происходит полирование поверхности. Сила удара зависит от длины струи. Для давлений 0,5—0,6 МПа при диаметре сопла 5—7 мм рекомендуемая длина струи 70—110 мм.

ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

Обезжиривание. Химическое обезжиривание поверхности деталей перед нанесением гальванопокрытий, как правило, предшествует электрохимическому обезжириванию; в основном

его применяют при наличии на деталях толстой жировой пленки.

Химический способ удаления жиров основывается на взаимодействии с ними органических растворителей или растворов щелочей, приводящих к их растворению, омылению или образованию эмульсий.

Органические растворители делят на горючие и негорючие. К горючим растворителям относятся бензин, керосин, бензол, толуол, ксилол, уайт-спирит и др. Их в гальванотехнике не применяют. Более эффективными растворителями являются негорючие и хлорированные углеводороды: трихлорэтилен, тетрахлорэтилен, перхлорэтилен, четыреххлористый углерод, хладон-113 (старое название фреон-113).

Растворяющая способность различных растворителей по отношению к маслам понижается в такой последовательности [кг/(м²·ч)]: хладон-113 — 4,45; трихлорэтилен — 3,10; ксилол — 2,20; тетрахлорэтилен — 1,70; бензин — 1,30; уайт-спирит — 0,90; керосин — 0,65.

Обезжириванию трихлорэтиленом можно подвергать большинство металлов (сталь, медь, никель, сплавы этих металлов и др.). Следует избегать обработки трихлорэтиленом алюминия, магния и их сплавов, так как при этом происходят нежелательные реакции, сопровождающиеся выделением большого количества теплоты, что приводит к разложению реактива с образованием ядовитых соединений. Обработку трихлорэтиленом ведут в жидкой или паровой фазе. Если обезжиривание проводят в жидкой фазе, то детали следует обрабатывать последовательно в двух-трех ваннах с растворителем, нагретым до 60—70 °С. Может быть применено струйное обезжиривание. Продолжительность очистки деталей составляет 3—10 мин.

Хлорированные углеводороды весьма реакционноспособны. В особенности это относится к трихлорэтилену, который в присутствии влаги гидролизует, отщепляя хлор, в результате чего образуется небольшое количество HCl. Это может привести к коррозии аппаратуры и деталей. Для повышения стабильности трихлорэтилена следует вводить в него 0,01 г/л уротропина или триэтанолamina.

Тетрахлорэтилен, по сравнению с трихлорэтиленом, более устойчив к воздействию влаги, повышенной температуре и контакту с металлами, поэтому его можно использовать для обезжиривания всех металлов, включая алюминий и магний. Хорошими обезжиривающими свойствами в универсальности действия на различные металлы обладает хладон-113. Он хорошо смешивается с минеральными маслами, смазками, большинством кремне- и фторорганических соединений, допускает нагрев до 20—50 °С, может использоваться как в жидком, так и в паровом состоянии.

В состав щелочного обезжиривающего водного раствора должны входить вещества, способные нейтрализовать жирные кислоты и омылять растительные и животные жиры и масла, а также эмульгаторы, способные уменьшать величину свободной межфазной энергии на границе масла с обезжиривающим раствором и масла с поверхностью детали. Вещества, входящие в обезжиривающий раствор, не должны вызывать коррозию металла и должны легко удаляться при промывке водой. В большей степени этим требованиям соответствуют силикаты и фосфаты щелочных металлов, в меньшей — едкий и углекислый натрий (калий). Раствор Na₂PO₄ способствует уменьшению жесткости воды и легче удаляется водой с поверхности изделий при их промывке, растворы силикатов — труднее. Хуже всего смываются растворы Na₂CO₃ и NaOH.

Концентрация компонентов этих растворов должна обеспечивать оптимальную эффективность их эмульгирующего действия. Почти во всех растворах обезжиривания в качестве эмульгатора рекомендуется использовать силикаты щелочных металлов, которые при гидролизе образуют H₂SiO₃ в коллоидном состоянии, которая нерастворима. Ее способность диспергировать твердые вещества улучшает качество очистки поверхностей и предотвращает повторное осаждение загрязнений на поверхность деталей. Присутствие силиката в растворе препятствует разбеданию щелочами алюминия, цинка, стали и меди, а также потускнению и коррозии этих металлов между процессами обезжиривания и последующими операциями.

Повышение концентрации щелочи в растворе до определенного предела приводит к понижению межфазной энергии на границе двух взаимно нерастворимых жидкостей.

Оптимальную концентрацию щелочи в обезжиривающем растворе выбирают в зависимости от того, какие поверхностно-активные вещества применяют. Обычно концентрация щелочи составляет от 15 до 100 г/л.

В настоящее время используются аноноактивные ПАВ: алкилсульфонат, сульфонат НП-1, НП-3, ДС-РАС, неионогенные ПАВ: синтанол ДС-10, ДТ-7, ДТ-10, синтамид-5, препараты ОП-7, ОП-10, ОП-20, ОП-30 (выпускаются на основе полиэтиленгликолевого эфира). Они устойчивы в щелочной, кислой и нейтральной средах.

При подборе ПАВ необходимо учитывать возможность нейтрализации сточных вод после обезжиривания. В этом отношении препараты ОП-7, ОП-10, сульфонат НП-1, алкилсульфонат малоприменяемы, так как они являются биологически жесткими ПАВ. Биологически мягкие ПАВ — синтанол ДС-10 и синтамид-5 успешно применяют в качестве заменителя ОП.

Сравнение эффективности действия ряда ПАВ при концентрации 1 г/л и температуре 60 °С показало, что их моющая способность возрастает в такой последовательности: вторичные алкилсульфаты, сульфонат, синтанол ДС-10, синтамид-5, синтанол ДТ-7. Хорошей моющей способностью характеризуется синтанол ДТ-10.

Оптимальная концентрация добавок ПАВ в обезжиривающих растворах составляет 2—8 г/л. Температурный режим обезжиривания связан с типом примененных ПАВ.

В табл. 12 приведены составы растворов для химического обезжиривания различных металлов и сплавов.

Растворы № 1, 3, 6 используются для обезжиривания черных металлов; № 2, 4, 5, 7, 8 — для меди и ее сплавов; № 2, 9, 10 — для алюминия и его сплавов. Раствор № 5 сравнительно более универсален, в нем обезжириваются детали из черных и цветных металлов. Для очистки полированных деталей рекомендуется использовать растворы № 6, 8, 10; остатки полировальных паст на стальных деталях лучше отмываются в растворе № 6. Растворы № 3, 4, 5 применяют для обработки сильно загрязненных деталей; раствор № 4 — для обезжиривания деталей из меди, ее сплавов, а также деталей с серебряными покрытиями, изготовленными с применением пайки припои типа ПОС.

Для обезжиривания цинка, магния, сплавов кобальта и никеля применяют растворы следующих составов (г/л):

цинк и его сплавы	
Na ₂ CO ₃	30—40
Na ₂ O·SiO ₂	30—50
препарат ОП-7	2—3
керосин	30—40
2. Na ₂ PO ₄ ·12H ₂ O	50—60
Na ₂ O·SiO ₂	25—30
жидкое мыло	2—3
магнелиевые сплавы	
Na ₂ CO ₃	50—60
Na ₂ PO ₄ ·12H ₂ O	40—50

12. Составы растворов (г/л) для химического обезжиривания

Компоненты раствора	№ раствора									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NaOH (KOH)	—	—	10—15	—	—	—	—	—	5—8	—
Na ₂ CO ₃	—	10—20	30—40	20—30	—	—	80—100	40—50	15—20	—
Na ₂ PO ₄ × 12H ₂ O × 10H ₂ O	10—20	5—10	50—70	30—50	50—60	10—15	10—15	40—50	40—50	25—30
Na ₂ PO ₄ × 10H ₂ O × 10H ₂ O	5—8	3—5	—	—	5—10	20—30	—	—	—	—
Na ₂ O·SiO ₂	—	—	2—3	3—5	10—12	2—4	—	—	3—5	—
Препарат ОП-7	—	—	3—5	—	—	—	—	—	—	—
или ОП-10	8—10	5—10	—	—	8—10	—	—	2—4	—	3—4
Синтанол ДС-10	—	1—2	—	—	—	4—6	—	—	—	—
Сульфонат НП-3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	20—30
сплав ковар, нивар	
NaOH	10—20
Na_2CO_3	50—60
$\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	50—60
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	3—5

Обезжиривание в растворах, содержащих ОП, синтакол, сульфолон, ведут при 65—70 °С; при отсутствии этих компонентов — при 80—90 °С.

Высокие моющие и эмульгирующие качества показал следующий состав химического обезжиривания (г/л):

фосфат натрия	10—20
снвт-мнд-5	2

Увеличение или уменьшение содержания фосфатов натрия снижает эффективность очистки поверхности. Этот состав можно рекомендовать для всех металлов. С повышением температуры от 70 до 90 °С эффективность очистки значительно улучшается. Данные о времени очистки приведены в табл. 13.

Высокая эффективность химического и электрохимического обезжиривания достигается применением составов ДХТИ-301, ДХТИ-302 ДХТИ-303 в количестве 1—5 г/л. После полирования с применением полировальных паст, деталей обезжиривают струйным методом.

Последовательность обработки следующая: 1) обезжиривание струей в растворе следующего состава (г/л):

Na_2CO_3	40—30
NaOH	40—30
Режим обезжиривания: $t = 60+70$ °С; $\tau = 2,5$ мин;	

2) промывка в горячей воде (окунаем); $t = 60+80$ °С; $\tau = 1$ мин;

3) промывка в холодной воде (струйная); $\tau = 1$ мин;

13. Продолжительность удаления жировых загрязнений при оптимальной концентрации фосфата (15 г/л)

Фосфат	Продолжительность удаления смазка, с					
	Пальмас-все	масло	ПКС	СПП	Корин-Адрое-масло	Эмуль-суол Э2Б
Na_2HPO_4	20	35	20	80	25	
Na_2PO_4	25	30	15	60	20	
$\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$	10	20	10	35	5	
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	15	25	10	45	5	

4) пассивирование в растворе состава (г/л):

NaNO_2	4—5
Na_2CO_3	1—2
Режим пассивирования: $t = 60+70$ °С; $\tau = 1$ мин.	

Для обезжиривания стальных деталей струйным методом в автомобильостроении применяют раствор следующего состава (г/л):

NaOH	5—7
$\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	3—7
глюконат натрия	0,5—1,5
трилон Б (нейтрализованный NaOH)	1—3
авророль ОГ	0,1—0,2
Режим обезжиривания: $t = 60+65$ °С; $\tau = 6$ мин.	

Для омедненных полированных деталей применяют раствор следующего состава (г/л):

Na_2CO_3	3—5
$\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	3—5
Режим обезжиривания: $t = 60+60$ °С; $\tau = 4$ мин.	

После струйной очистки для химического обезжиривания наряду с названными растворами применяются также следующие составы (г/л):

по стали	
NaOH	20—25
$\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	20—25
трилон Б	3—4
Режим обезжиривания: $t = 80+90$ °С; $\tau = 4+5$ мин; по меди.	
Na_2PO_4	25—30
Режим обезжиривания: $t = 70+75$ °С; $\tau = 4+5$ мин.	

Интенсивное перемешивание растворов сжатым воздухом, предварительно очищенным от примеси масла, интенсифицирует процесс и улучшает качество очистки поверхности деталей.

Лучшим пеногасителем при обезжиривании в условиях перемешивания, циркуляции и барботажа является силоксановая жидкость А-154 в количестве 0,05—0,5 г/л. Кроме А-154, в качестве пеногасителя можно рекомендовать ЭАП-40. Пеногасящая способность силоксанов, выпускаемых промышленностью, увеличивается в такой последовательности: ПМС-1000А, ПМС-200А, КАВ-1, ЭАП-40, А-154.

В качестве заменителей органических растворителей при обезжиривании все чаще применяют моющие препараты: щелочные пасты МЛ-51, МЛ-52, МС-5, МС-6, МС-8, лабomid-101,

лабomid-203, деталлин, триалон и синтетические — ТМС-31, ТМС-70, вертолин-74, аполир-К, импульс-К.

Для удаления полировальных паст в деталях из различных металлов, кроме алюминия, рекомендуется использовать раствор, содержащий 60—80 г/л ТМС-31 или ТМС-70. Режим обезжиривания: $t = 60+80$ °С; $\tau = 5+20$ мин.

Смазочно-охлаждающие жидкости хорошо удаляются с поверхности деталей из различных металлов в растворе, содержащем 15—35 г/л МЛ-51 или МЛ-52. Режим обезжиривания: $t = 60+80$ °С; $\tau = 5—20$ мин.

Иногда при обработке стальных деталей, поверхность которых незначительно загрязнена, перед нанесением защитных покрытий экономически целесообразно применять растворы, предназначенные для одновременного обезжиривания и травления.

Составы растворов для одновременного обезжиривания и травления стали приведены в табл. 14.

Минеральные масла и смазки плохо удаляются при нормальной температуре. Повышение температуры интенсифицирует процесс удаления жиров, но одновременно ускоряет процесс травления. При наличии на металле жировой пленки и окислы травление может происходить неравномерно, что скажется на внешнем виде поверхности металла. Повышение температуры интенсифицирует этот процесс. В рас-

творе № 1 температуру можно повысить до 70—80 °С, в растворах № 2, 3, 4 — до 60 °С, в растворе № 5 обработку можно вести при 20—30 °С. Продолжительность обработки не должна быть слишком большой, чтобы не происходило наводороживания металла. В растворах № 2, 3 хорошо удаляются с поверхности металла штамповочные и консервационные смазки, минеральные масла. В растворе № 6 обрабатывают алюминевые детали перед анодированием при температуре 50—70 °С в течение до 180 с.

Эмульсионное обезжиривание применяют для удаления с поверхности металла не только жировых загрязнений, но и каких-либо твердых частиц и веществ, нерастворимых в органических растворителях, например, водомасляных эмульсий, применяемых обычно при обработке металлов резанием, штамповке, прокатке и других видах обработки деталей в машиностроении.

В табл. 15 приведены составы растворов для эмульсионного обезжиривания.

При использовании раствора № 1 для струйной обработки деталей концентрация ПАВ может быть снижена в 3—5 раз, а максимальное содержание трихлорэтилена не должно превышать 10 %. Обработку ведут при 20—35 °С и давлении струи 0,1—0,15 МПа. Состав раствора № 2 разводят водой в соотношении 1:10—1:200. После обработки в этом растворе детали промывают горячей водой.

14. Составы растворов (г/л) для одновременного обезжиривания и травления

Компоненты раствора	№ раствора					
	1	2	3	4	5	6
H_2PO_4	—	200—220	200—220	—	150—200	—
H_2SO_4	180—200	100—120	—	200—220	—	—
HCl	—	—	—	—	150—180	—
NaOH	—	—	—	—	—	10—30
Na_2PO_4	—	—	—	—	—	40—50
NaF	—	—	—	—	—	40—50
NaCl	100—120	—	—	—	—	—
Na_2SiO_3	—	—	—	—	—	4—6
Уротролин	4—5	—	—	—	30—40	—
Синтакол ДС-10	—	10—12	10—12	—	—	—
Препарат ОП-7	16—18	—	—	4—6	—	—
К ₂	0,3—0,5	—	—	—	—	—
Тиомочевина	—	—	—	5—7	—	—
Уайт-спирит	—	—	—	20—25	—	—
Сульфолон НР-8	—	—	—	—	10—15	—

16. Составы растворов (мас. доля, %) для эмульсионного обезжиривания

Компоненты раствора	№ раствора			
	1	2	3	4
ДС-РАС натрие- вый	1,5—2,0	—	—	—
Препарат ОП-10	0,75— 1,0	—	17	30
Трихлорэтилен	2—3	—	46	—
Na ₂ P ₂ O ₇	0,5	—	—	—
Триэтаноламин	0,2—0,3	4	—	—
Карболовое масло	—	—	19	54
Керосин	—	88	—	0,6
Кислота еленовая	—	7	—	0,6
Сульфонат	—	—	5	6
Na ₂ P ₂ O ₇ · 10H ₂ O	—	—	—	0,5
Вода	—	—	4	8

При струйном эмульсионном обезжиривании продолжительность обработки составляет 0,5—5 мин; температура раствора 60—65 °С, давление струи 0,15 МПа.

Состав раствора № 4 разбавляют водой в соотношении 1 : 1—1 : 2, температура раствора 80—90 °С. После эмульсионной обработки детали промывают горячей водой.

Обезжиривание мелких деталей осуществляют в химических моеющих средствах с применением виброконтейнеров, барабанных или шнековых устройств или с использованием ультразвуковых колебаний.

Применение ультразвуковой очистки ускоряет процесс обезжиривания в несколько раз, причем концентрация компонентов растворов химического обезжиривания может быть снижена в 3—5 раз. Некоторые составы растворов приведены в табл. 16.

16. Составы растворов (г/л) для химического обезжиривания в ультразвуковом поле

Компоненты раствора	№ раствора				
	1	2	3	4	5
NaOH	5—10	—	25—30	—	—
Na ₂ CO ₃	15—25	4—6	—	—	—
Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O	40—60	6—8	—	30—40	3—5
Na ₂ O · SiO ₂	—	10—12	20—25	—	3—5
Синтанол ДС-10	—	—	—	1—3	1—3
NaN ₂	—	—	10—12	—	—
K ₂ Cr ₂ O ₇	—	—	—	—	0,5—0,8

Наиболее часто применяют следующий режим ультразвуковой очистки: частота 20—40 кГц, удельная мощность 1—3 Вт/см². Для обработки сложных мелких деталей, имеющих небольшие узкие зазоры, щели, отверстия, частоту повышают до 200—500 кГц.

В растворе № 1 можно обрабатывать детали из черных и цветных металлов; в растворе № 2 обрабатывают медь, цинк, алюминий и некоторые сплавы этих металлов; раствор № 3 рекомендуется для обезжиривания стальных деталей; растворы № 4 и 5 — для деталей из меди и ее сплавов.

Травление. Его проводят с целью удаления с поверхности деталей окалины, ржавчины или окисных пленок, образовавшихся под влиянием окружающей среды, механической, термической, химической обработки. Травление подвергают детали, прошедшие процесс обезжиривания.

Процесс травления черных металлов проводят в основном в растворах минеральных кислот HCl, H₂SO₄ или их смесей. Установлено, что HCl снимает окислы с поверхности преимущественно за счет их растворения, в то время как H₂SO₄ за счет подтравливания металла и механического удаления разрыхленного слоя окислов выделяющимся водородом. В 10 %-ной H₂SO₄ железо растворяется в 70 раз быстрее окислов, тогда как в 10 %-ной HCl только в 10 раз. Скорость растворения в HCl преимущественно возрастает с увеличением ее концентрации (табл. 17).

Скорость травления в H₂SO₄ в основном зависит от температуры. Так, например, скорость травления стали

в 3 %-ном растворе при 80 °С в 10 раз больше, чем в 8 %-ном растворе при 20 °С. Повышение концентрации H₂SO₄ в растворе до 25 % приводит к увеличению скорости растворения.

При одинаковой температуре травления в HCl происходит меньшее наводороживание стали, чем в H₂SO₄.

С целью уменьшения травления чистого металла и преимущественного удаления окисного слоя, а также уменьшения вплоть до исключения наводороживания в растворы травителей вводят ингибиторы. Для HCl — ингибиторы ПБ-5, БА-6, ПКУ, КПИ, И-1-А, И-1-В, И-1-Е, катапин и др., для H₂SO₄ — БА-6, уротропин, катапин ЧМ и др. Ингибиторами могут служить также NaCl, KJ, FeSO₄. Наибольшей степенью защиты от перетравливания обладают ингибиторы ПКУ-М и катапинны: 98—99,1 % в растворах H₂SO₄ и HCl при 80—120 °С; БА-6 — 98 % в HCl; И-1-А и И-1-В — 94—96 % в растворах H₂SO₄ и HCl при 80—100 °С.

Максимальная степень защиты поверхности стали при применении ингибитора ЧМ в H₂SO₄ составляет 48 %, а максимально допустимая температура 60 °С.

Степень защиты значительно определяет и степень наводороживания стали, так как водород выделяется лишь в случае травления самого металла, что резко подавляется действиями ингибиторов.

Составы травильных растворов, рекомендованных ГОСТ 9.047—75 для травления углеродистой стали и чугуна, приведены в табл. 18.

В растворах № 1 рекомендуется травить детали как из стали, так и из чугуна. В растворе № 2 можно заменять HCl на эквивалентное количество NaCl, что уменьшает наводороживание стали вследствие уменьшения травления чистого металла. Бесшламное травление стали и ковара, обусловленное химическим растворением окислов в HCl, производят в растворе № 3.

В случае травления ответственных стальных деталей рекомендуются растворы № 4, 5, а для аналогичных деталей, имеющих одновременно поверхности с окалиной и без нее, лучше использовать раствор № 6. Для углеродистых термообработанных сталей предназначен раствор № 7. Чугунные от-

17. Растворимость Ge, FeO и Fe₂O₃ в HCl

Концентрация HCl, %	Растворимость, г/ч, на ГОС 1 вещества		
	Ge	Fe ₂ O ₃	FeO
1	20,8	0,112	0,48
2	22,7	0,17	0,63
3	31,6	0,31	0,76
5	40,7	0,71	0,88
7	50,1	1,6	1,8
10	72	—	—
14	109,6	—	—
18	191,0	38,6	79,7
21	356,0	43,8	69,0

ливки рекомендуют травить в ортофосфорной кислоте (раствор № 8).

Полученную в результате термообработки пружинящих деталей плотную окалину рекомендуют вначале разрыхлить в растворе 9, а затем травить в растворах № 1 и 2.

Наряду с перечисленными составами растворов для удаления толстой окалины со стали используют раствор, содержащий (г/л):

HCl ингибитор БА-6 150—200
5—8

Если детали имеют незначительный слой окалины, можно проводить травление в растворе, содержащем (г/л):

H₂SO₄ 80—100
NaCl 150—200
катапин 3—5

или в растворе, содержащем (г/л):

H₂SO₄ 80—100
ингибитор БА-6 10—15

По сравнению с сернокислыми и солянокислыми растворами менее агрессивными являются растворы H₂PO₄. Образуя на чистом металле фосфаты железа, они не требуют ингибиторов коррозии, так как перетравления металла почти не наблюдается.

Удаление окисных пленок с поверхности деталей рекомендуют проводить при t = 80—90 °С в растворе, содержащем (г/л):

CrO₃ 200
H₂PO₄ 50

Необходимо иметь в виду, что после травления в растворах, содержащих

18. Составы растворов (г/л) и режимы травления углеродистых сталей и чугунов

Компоненты раствора и режим	№ раствора							
	1	2	3	4	5	6	7	8
H ₂ SO ₄	150—250	175—200	150—350	50—60	200—220	100—200	15—20	120—160
HCl	—	80—100	—	—	—	—	35—40	—
H ₃ PO ₄	—	—	—	—	—	0,8—1,0	—	—
Уротропин	3—5	40—50	40—50	—	5—7	8—10	—	—
CrCl ₃	—	—	—	180—200	—	—	—	—
NaOH	—	—	—	—	—	—	—	—
NaNO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—
t, °C	40—80	40—50	15—45	80—90	15—30	60—80	60—70	60—70
t, мин	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. Продолжительность обработки устанавливается в зависимости от характера и толщины слоя окислов.

19. Составы растворов (г/л) и режимы травления коррозионно-стойких сталей

Компоненты раствора и режим	№ раствора							
	1	2	3	4	5	6	7	8
H ₂ SO ₄	400—450	—	—	—	—	—	—	—
HCl	250—300	—	—	—	—	—	—	—
HNO ₃	—	—	—	—	—	—	—	—
HF	—	—	—	—	—	—	—	—
NaF	—	—	—	—	—	—	—	—
Nb ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	—
NaCl	—	—	—	—	—	—	—	—
Уротропин	3—5	—	—	—	—	—	—	—
Катанин	—	—	—	—	—	—	—	—
Сульфурголь	—	—	—	—	—	—	—	—
t, °C	15—30	15—30	15—30	15—30	15—30	15—30	40—45	40—45
t, мин	До 60	До 60	До 60	15—20	15—30	10—60	10—15	1—2
t, с	—	—	—	—	—	—	—	—

H₂PO₄ перед нанесением гальванопокрытий следует проводить активирование поверхности деталей с целью удаления фосфатного слоя.

Для удаления остатков песка и шлаков с чугунных и стальных отливок, а также для травления кремнистых сталей и чугунов применяют растворы HF или ее смеси с другими кислотами. Травление в HF отличается малой растворимостью Fe и легким растворением SiO₂ с образованием H₂SiF₆. Его проводят в 3—4 %-ном растворе HF при 15—25 °C. При наличии большого количества окалина целесообразно добавить к указанному раствору 10—15 % H₂SO₄.

Химическое травление легированных сталей вследствие их высокой химической стойкости требует применения смесей кислот, характеризующихся большей активностью. Характерно, что почти во все растворы для травления хромоникелевой стали входят HNO₃ и NaNO₂. В табл. 19 приведены наиболее часто применяемые составы растворов для травления коррозионно-стойких сталей.

Для травления окалина с поверхности хромоникелевых и хромоникелево-молибденовых марок стали рекомендуются составы растворов № 1—6. Детали, изготовленные из хромистых сталей, травят в растворах № 7—9, причем обработку в растворах № 7 и 8 проводят последовательно без промежуточной промывки.

При травлении меди и ее сплавов с поверхности удаляются Cu₂O и CuO — составляющие слоя окалина. Наиболее широко применяемые составы для травления меди и ее сплавов приведены в табл. 20.

Раствор № 1 широко применяется для удаления окалина с меди и ее сплавов после термообработки или длительного хранения. Сплавы нейзильбер и монель-металл травят при 80 °C в течение 10—12 ч, а при наличии плотной окалина добавляют к раствору 70—85 г/л HNO₃.

Для матового травления ответственных деталей применяют последовательно без промежуточной промывки растворы № 2, 3, а для ответственных деталей — также последовательно

20. Составы растворов и режимы травления меди и ее сплавов

Компоненты раствора и режим	№ раствора				
	1	2	3	4	5
H ₂ SO ₄	150—250	—	900	—	800
HNO ₃	—	—	—	—	100—110
HCl	—	—	—	—	2—5
H ₃ PO ₄	—	—	—	1600—1700	—
CrO ₃	—	—	—	—	—
NaOH	—	600—800	—	—	—
NaNO ₂ (NH ₄ NO ₂)	—	—	—	—	—
NaCl	—	—	—	—	—
t, °C	50—60	15—30	15—30	15—30	15—30
t, с	До удаления окислов	10—30	10—30	10—30	5—10

Компоненты раствора и режим	№ раствора				
	6	7	8	9	10
H ₂ SO ₄	—	—	30—40	900	1100
HNO ₃	—	—	—	700	—
HCl	—	1200	—	—	—
H ₃ PO ₄	—	—	—	—	—
CrO ₃	—	—	50—100	—	—
NaOH	400—600	—	—	—	—
NaNO ₂ (NH ₄ NO ₂)	100—200	—	—	—	260—290
NaCl	—	—	—	5—10	—
t, °C	135—145	15—30	15—30	15—30	15—30
t, с	20—40 мин	30—60	5—10	до 10	до 10

растворы № 2, 4: для пружин, тонкостенных и резьбовых деталей — раствор № 5.

Блестящее травление термообработанных бронз, кроме марки БрОЦС или БрКМЦ, осуществляют последовательно с промежуточной промывкой в растворах № 6, 7 и 8.

Растворы № 9 и 10 рекомендуются для блестящего травления меди и ее сплавов, причем в растворе № 9 следует обрабатывать дважды с промежуточной промывкой.

Детали из берилловой бронзы лучше травить при $t = 95-98^\circ\text{C}$ в растворе, содержащем (г/л):

HCl 250
H₂SO₄ 380

с последующим осветлением в растворе, содержащем (г/л).

CrO₃ 250—300
HNO₃ 170—220
H₂SO₄ 15—20

Алюминий и его сплавы из-за химической активности всегда покрыты пленкой Al(OH)₃. Алюминий легко растворяется как в минеральных кислотах (за исключением HNO₃), так и в щелочах, особенно при нагревании.

Травление алюминия осуществляют с целью придания поверхности деталей матовости или блеска, а также для удаления толстой окисной пленки перед гальванопокрытиями в составах, приведенных в табл. 21. Наиболее широко применяется для травления алюминия и его сплавов раствор № 1. После травления детали подвергают процессу нейтрализации и осветления в 15—20%-ном растворе HNO₃ при 15—25°C.

Силумины травят в растворе № 2. Состав раствора № 3 применяют для травления сварных деталей с негерметичным швом.

Матирование деталей из алюминиевых сплавов АД1, АМц, АМг2 перед эматированием или анодированием в H₂SO₄ осуществляют в растворах № 4, 5.

Травление деталей, имеющих точные размеры, рекомендуется вести в растворах № 6, 7.

Хорошо зарекомендовал себя способ травления в растворе № 8 перед химическим никелированием.

При необходимости получения блестящей травленной поверхности процесс

ведут в смеси кислот (раствор № 9) с добавлением указанных в таблице соединений в нужном количестве.

Для глубокого травления титана и его сплавов используют обычно состав (г/л):

H₂SO₄ 100—200
HF или ее соли 40—16

Перед пиродифосфатным меднением детали травят в растворе, содержащем (мл):

HF 10
H₂SO₄ 15
H₂O 90
Режим травления: $t = 15 \pm 2^\circ\text{C}$;
 $\tau = 30 \pm 2$ с.

Перед никелированием детали травят в крепкой HCl в течение 1 ч при нормальной температуре или в растворе, содержащем (г/л):

H₂SO₄ 900—950
NaCl 30—40
Режим травления: $t = 70 \pm 5^\circ\text{C}$;
 $\tau = 1 \pm 20$ мин.

Активация. Эта обязательная операция предназначена для удаления гонимых окисных пленок с поверхности деталей. Ее проводят между процессами обезжиривания и нанесения металлопокрытий. Лучше, когда в процессе активации исключается промежуточная промывка. В этом случае необходимо, чтобы в состав ванны активации входили компоненты, перенос которых в ванну для осаждения металлического покрытия не приводит к ухудшению процесса нанесения металлов, например, хромовая промывка (активация) перед хромированием.

Для активации различных металлов предложено много возможных вариантов составов растворов и режимов (табл. 22).

Детали из углеродистой и хромоникелевой стали рекомендуются активировать в растворах № 1—3. Для деталей, прошедших цементацию и изготовленных из рессорно-пружинной стали, рекомендуется активация в растворе № 4, причем через сутки после добавления уротропина.

Детали из цинкового сплава активируют в составе № 5. Медь, медные сплавы и медные покрытия перед серебрением и золочением в цианистых электролитах активируют в растворе № 7, а перед другими процессами напе-

Табл. 21. Составы растворов (г/л) и режимы травления алюминия и его сплавов

Компоненты раствора и режим	№ раствора									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NaOH	50—150	—	—	125—150	125—150	60	—	—	—	—
HF	—	120—140	—	—	—	—	—	—	—	—
NaCl	—	—	—	25—35	До насыщения	—	—	—	—	—
K ₂ Cr ₂ O ₇	—	—	80—100	—	20—25	—	—	—	—	60%
H ₃ PO ₄	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
K ₂ SiF ₆	—	—	4—6	—	—	—	—	—	—	—
HNO ₃	—	660—680	—	—	—	—	—	—	—	20%
H ₂ SO ₄	—	—	—	—	—	—	—	—	15—40	—
NiCl ₂ ·6H ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5
CrO ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Agar-agar	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—
NiSO ₄ ·7H ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2
CuSO ₄ ·5H ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2
t, °C	45—80	15—30	15—30	50—60	70—75	60—70	80—100	50—70	—	15—30
τ, мин	До 1,5	До 3,0	До 10	0,5—1,0	1—2	До 2	10	0,5—2	—	До 3,0

22. Составы растворов (г/л) и режимы для химической активации

Компоненты раствора и режим	№ раствор				
	1	2	3	4	5
H ₂ SO ₄	50—100	—	25—50	—	—
HCl	—	50—100	25—50	50—100	30—80
KCN	—	—	—	—	—
Уротропин	—	—	—	40—50	—
CrO ₃	—	—	—	—	—
NaOH	—	—	—	—	—
Na ₂ PO ₄ ·12H ₂ O	—	—	—	—	—
Na ₂ SiO ₃	—	—	—	—	—
t, °C	15—30	15—30	15—30	15—30	15—30
τ, с	15—60	15—45	5—10	15—60	10—15

Компоненты раствора и режим	№ раствор				
	6	7	8	9	10
H ₂ SO ₄	5—15	—	—	240—260	—
HCl	—	—	—	—	—
KCN	—	30—50	—	—	—
Уротропин	—	—	—	—	—
CrO ₃	—	—	—	—	—
NaOH	—	—	50—100	—	—
Na ₂ PO ₄ ·12H ₂ O	—	—	—	—	10—20
Na ₂ SiO ₃	—	—	—	—	30—50
t, °C	15—30	15—30	15—50	60—80	50—60
τ, с	5—15	5—15	15—60	2—3 мин	10—30

сення — в растворах № 1—3, причем время можно увеличить.

Никель, его сплавы и никелевые покрытия следует активировать в растворе № 1. При нанесении многослойных покрытий никелевые покрытия перед хромированием активируют в растворе № 8.

После обезводороживания цинковых и кадмиевых покрытий перед хромированием их рекомендуется активировать в растворе № 6.

Ответственные детали из алюминия и его сплавов перед анодным оксидированием и химическим оксидированием активируют в растворах № 9, 10.

Химическое полирование. Составы растворов и режимы химического полирования различных металлов приведены в табл. 23 и 24. Указания в табл.

цах растворы оказывают сглаживающее действие, в особенности для меди и ее сплавов и алюминия.

Раствор № 7 лучше применять для меди и латуни, раствор № 8 хорошо полирует никельсодержащие медные сплавы, раствор № 9 используют для полирования как меди, так сплавов, в том числе бериллновой бронзы.

Из растворов, рекомендуемых в табл. 23, растворы № 1, 2 лучше применять для высокочистого алюминия и сплавов марок до АМг0,5; раствор № 3 — для сплавов марок АМг; растворы № 4, 5 — для алюминия и деформируемых сплавов марок АД1, АМг, АМц.

Состав раствора № 10 пригоден для химического полирования как циркония, так и титана.

23. Составы растворов (г/л) и режимы химического полирования стали, меди и ее сплавов, никеля

Компоненты раствора и режим	№ раствор									
	Углеродистая сталь					Коррозионно-стойкая сталь				
	1*	2	3	4	5	6	7	8	9	10
H ₂ PO ₄	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H ₂ SO ₄	0,015 %	—	34	350—430	—	180—500	985—990	50	1300—1400	170
HNO ₃	—	—	4,5	35—50	52	40—150	280—290	20	—	180
HCl	—	—	6,5	20—40	0,5	60—130	—	0,5	—	420
H ₂ BO ₃	—	—	—	—	24,3	—	—	—	—	—
H ₂ C ₂ O ₄	2,5 %	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CH ₃ COOH (ледяная)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
KNO ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H ₂ O ₂ (30 %-ный раствор)	1,3 %	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CrO ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Na ₂ O·SiO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
KMnO ₄	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NaCl	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
K ₂ [Fe(CN) ₆]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ОП-7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Краситель кислотный органический	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
TiCl ₄	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Вода	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
t, °C	18	100—105	70—75	65—75	75	70—75	15—30	90	90—100	80—90
τ, мин	30—90	2—5	5—20	2—10	2—5	5—10	1—6	до 5	до 2	до 2

* Состав дан в массовой долей, %.

24. Составы растворов (г/л) и режимы химического полирования алюминия, цинка, кадмия, титана, вольфрама

Компоненты раствора и режим	№ раствора									
	Алюминий и его сплавы					Цинк, кадмий				
	1	2	3	4	5*	6	7	8	9	10
H ₂ PO ₄	1300—1400	1300	1500—1600	840—860	87,5	—	—	—	—	—
HNO ₃	110—150	85	60—80	—	—	—	—	—	—	—
H ₂ SO ₄	200—250	290	—	—	—	2	9	—	—	—
CH ₃ COOH	—	—	—	—	9	—	—	—	—	—
H ₂ SIF ₆	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
HF	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H ₂ C ₂ O ₄	—	—	—	45—55	—	—	—	—	—	—
H ₂ BO ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NH ₄ F·HF	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—
CuNO ₃	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—
Мочевина	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Карбоксиметилцеллюлоза	0,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CrO ₃	—	—	—	—	—	100	Остальное	300	Остальное	—
Вода	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
t, °C	100—110	65—75	60—80	100—110	15—30	15—30	до 2	15—30	до 2	15—30
t, мин	2—4	до 1	до 1,0	1—5	2—10	до 2	до 2	до 2	до 2	до 2

* Состав дан в массовых долях, %.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ
ОБРАБОТКА

Электрохимическое обезжиривание. При электрохимическом обезжиривании, так же как и при химическом, используются водные растворы, содержащие едкие щелочи, соду, фосфаты, силикаты натрия и другие компоненты, но в меньшем количестве. При выборе состава электролита следует учитывать его электропроводимость, эмульгирующую и смачивающую способность, а также воздействие на материал катода. Чем выше электропроводимость электролита, тем большее количество электрического тока можно пропустить через него в единицу времени и, следовательно, применить большую плотность тока при том же направлении. Электропроводимость растворов солей уменьшается в ряду: едкий натр, силикат натрия, сода, фосфаты. Эмульгирующая и смачивающая способность возрастает в ряду: едкий натр, сода, фосфаты, силикаты.

При электрохимическом обезжиривании либо применяют в малом количестве ПАВ с малой склонностью к пенообразованию, либо их не применяют совсем. Образование большого количества пены может привести к взрыву при возникновении искры в случае накопления в пене гремучего газа. Во избежание этого применяют пеногасители: А-154, ПМС-200А и др.

Электрохимическое обезжиривание, несмотря на высокую эффективность, применяют, в основном для очистки поверхности металла от небольшого слоя жира. Если поверхность деталей имеет значительные жировые загрязнения, ее предварительно обезжиривают химическим методом.

Процесс электрохимического обезжиривания можно вести и на катоде, и на аноде. При одинаковом количестве тока, проходящем через электролит, на катоде выделяется в 2 раза больше газа, чем на аноде. Следовательно, катодное обезжиривание более эффективно.

Вследствие наводороживания деталей при катодном обезжиривании часто обезжиривание проводят сначала на катоде, а затем на аноде, либо только на аноде.

При реверсивном способе ведения процесса очистки время анодной обра-

ботки составляет обычно 1/5—1/15 времени катодной обработки.

Рабочее напряжение на ванне должно быть более 2,5—3 В (напряжение разложения воды в ваннах обезжиривания); обычно применяют выпрямители с напряжением 6—12 В. Расстояние между электродами в целях экономии электроэнергии делают минимальным, и обычно оно составляет 0,05—0,15 м. В качестве второго электрода можно применять: при анодном обезжиривании — сталь (катод), при катодном и реверсивном обезжиривании — коррозионно-стойкую сталь, никелированную углеродистую сталь или предпочтительнее никелевые пластины.

Имеются также рекомендации по применению переменного тока для обезжиривания, что исключает наводороживание.

Рекомендуемые составы электролитов и режимы обезжиривания приведены в табл. 25.

Электролиты № 1, 2 и 5 рекомендуются применять для обезжиривания стальных деталей на подвесках, а электролит № 6 — в барабанах. Обезжиривание при переменном токе проводится в составе № 4.

При обезжиривании деталей из медных и цинковых сплавов используют электролит № 2, причем для медных сплавов обычно добавляют в состав NaCN, который не только улучшает обезжиривающее свойство электролита, но и активизирует поверхность меди.

Обезжиривание стальных омеисных деталей проводят сначала на катоде в растворе № 7, а затем на аноде в электролите № 8.

Электрохимическое травление. Электрохимический способ травления металлов значительно ускоряет процесс очистки как за счет обильно выделяющегося на деталях газа, так и в результате химического и электрохимического растворения окислов и металла.

При подготовке поверхности перед нанесением гальванических покрытий наиболее широко применяют способы анодного травления (табл. 26).

Для удаления окислов и окислов с поверхности углеродистой стали применяют составы электролитов № 1—6. Время травления и температуру учитывают при удалении толстого слоя окисины. Электролиты № 7, 8 применяют для травления легированных

25. Составы электролитов (г/л) в режимах электрохимического обезжиривания

Компоненты электролита и режим	№ электролита							
	1	2	3	4	5	6	7	8
NaOH	20-40	5-10	8-12	25-30	45-55	60-70	10-15	10-15
Na ₂ CO ₃	20-40	20-40	8-12	25-30	10-20	10-20	20-30	20-30
Na ₂ SiO ₃	20-40	20-40	4-6	25-30	15-25	5-10	25-30	25-30
NaCN	—	3-5	25-30	—	10-20	—	—	—
Na ₂ P ₂ O ₇ ·10H ₂ O	—	—	—	1-2	10-20	—	10-15	—
Светлая ДС-10	—	—	—	—	—	—	—	—
Авероль	—	—	—	—	—	—	—	—
Сульфолон НП-3	—	—	—	—	—	—	—	—
Амбрин	—	—	—	—	—	—	—	—
Трилон Б	—	—	0,1-0,3	—	0,1-0,2	0,1-1 мл/л	—	—
t, °C	60-80	60-80	60-70	60-70	75-85	35-40	65-70	40-50
t _к , A/дм ²	2-10	2-10	1-2	10	t _к = 4-8; t _в = 3-5	1-1,5	2-5	2-3
τ _к , мин	3-10	3-10	0,5	10	4	3,5	4	1-2
τ _в , мин	1-3	1-3	—	—	1-2	—	—	—

26. Составы электролитов (г/л) и режимы анодного травления сталей

Компоненты электролита и режим	№ электролита								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
H ₂ SO ₄	200-250	200-250	175-250	8-10	10-20	35-40	80-100	250-300	—
HCl	—	—	—	—	—	—	—	—	300
H ₃ PO ₄	—	—	—	—	—	45-55	—	—	0,2-0,3
HF	—	—	—	—	—	—	—	—	—
FeSO ₄	2-1	10-20	—	140-150	200-250	—	—	—	—
FeCl ₃ ·4H ₂ O	—	—	—	40-50	40-50	—	—	—	—
NaCl	25-20	—	30-35	—	—	—	—	—	—
Тригаламин	—	—	—	—	—	—	—	—	—
t, °C	15-35	15-50	15-60	15-35	15-35	30-40	15-35	15-35	30-40
t _к , A/дм ²	5-10	5-10	5-10	5-10	5-10	5-6	15-20	15-10	15-10
τ, мин	5-30	5-20	5-30	5-10	5-20	5-10	5-10	5-20	1-5

27. Составы электролитов (г/л) и режимы катодного травления стали

Компоненты электролита и режим	№ электролита			
	1	2	3	4
H ₂ SO ₄	55-75	50-70	50-60	100-200
HCl	35-40	30-40	25-30	—
NaCl	5-11	25-35	—	—
Температура, °C	60-70	15-25	60-80	30-40
Плотность тока, A/дм ²	7-10	5-10	9-10	10-15
Продолжительность, мин	10-25	20-30	5-10	1-6

сталей. Электролит № 9 используют для травления как кремнистых, так и легированных сталей. Очистку поверхности деталей сложной конфигурации из сталей 20X, ШХ15 и из углеродистых сталей после травления в HCl осуществляют в электролите № 10.

Анодное травление желательно вести при высоких плотностях тока, так как при низких происходит неравномерное травление и на поверхности остается правильный шлам.

Катодное травление вследствие наводороживания применяют реже. Его используют в том случае, когда необходимо значительно сократить непро-

изводительные потери металла и расход кислоты.

Выделяющийся атомарный водород частично восстанавливает окислы металла, а газообразный разрушает и отрывает пленку окислов. При катодном травлении не происходит надтравливания поверхности.

Для устранения неравномерности травления окислов и уменьшения наводороживания в травильный раствор вводят небольшое количество солей олова или свинца, а в качестве анодов используют пластины из кремнистого чугуна и пластины из олова или свинца. Олово или свинец осаждаются на участках поверхности, очищенных от окислы, и вследствие высокого перенапряжения на них выделяется значительно меньшее количество водорода. Для катодного травления известно несколько составов (табл. 27). После травления в растворе № 4 для полного удаления окислы поверхность обрабатывают на аноде в 40-50 %-ной H₂SO₄ при той же температуре.

Детали сложной формы рекомендуют также травить для удаления ржавчины в щелочно-цианистом электролите следующего состава (г/л):

NaOH	30-100
NaCN	20-50
NaCl	10

Режим травления: $i = 5+10$ A/дм²; $t = 40+45$ °C; $\tau_{к} = 45+50$ с; $\tau_{в} = 10+15$ с.

Травление сталей с применением переменного тока не получило широ-

28. Составы электролитов (г/л) и режимы активации металлов

Компоненты электролитов и режим	№ электролита					
	1	2	3	4	5	6
H ₂ SO ₄	100-120	700-800	150-200	50	—	—
HCl	—	—	—	—	40	—
K ₂ Cr ₂ O ₇	—	20-30	—	—	—	—
NiCl ₂ ·6H ₂ O	—	—	—	—	80	—
NiSO ₄ ·7H ₂ O	—	—	—	250	—	—
KCN	—	—	—	—	—	30-40
K ₂ CO ₃	—	—	—	—	—	20-30
i _к , A/дм ²	10-15	10-15	—	—	—	3-5
i _в , A/дм ²	—	—	1-2	8-10	5-10	—
t, °C	15-30	15-30	15-30	15-30	15-30	15-25
τ, мин	1-2	1-2	1-2	0,3-0,5	0,3-0,5	0,5-1,0

кого распространения из-за малой эффективности процесса. Переменный ток от источника с номинальным напряжением 36 В используют для декоративного матирования алюминия марок АД1, АД, АД0, АД00 (снежное травление) в 1—2 %-ном растворе HCl при температуре 13—18 °С в течение 2—60 мин.

Электрохимическая активация. Активацию поверхности деталей перед осаждением проводят как на аноде, так и на катоде в различных составах электролитов (табл. 28).

Для активации деталей из углеродистой стали можно использовать растворы № 1, 2. Перед пирофосфатным меднением детали из углеродистой стали активируют в растворе № 4 с одновременным осаждением на поверхности тонкого слоя никеля. Детали из хромоникелевых сталей типа 1Х18Н9Т перед серебрением из роданистожелезистосинеродистого электролита вначале химически активируют в течение 20—30 мин в растворе, содержащем (г/л):

HNO ₃	100
KHF ₂	30

с последующей катодной активацией в составе № 5.

Состав электролита № 6 используют для деталей из меди и ее сплавов.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛИРОВАНИЕ

Электрохимическое полирование черных металлов. Для электрохимического полирования сталей в основном

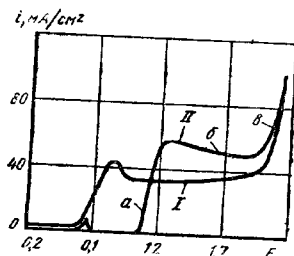


Рис. 4. Кривые анодной плотности стали в фосфорносернохромовом (I) и фосфорносернохромовом (II) электролитах следующих составов (мас. доля, %): I — 80H₂PO₄, 12H₂SO₄, 8H₂O; II — 78H₂PO₄, 10H₂SO₄, 6CrO₃, 6H₂O

используют электролиты, представляющие смесь H₂PO₄ и H₂SO₄ с добавками CrO₃ ангидрида или некоторых органических соединений.

При анодной обработке стали в смесях H₂SO₄ и H₂PO₄ кислот происходит осветление и сглаживание поверхности. Добавление CrO₃ или некоторых органических соединений приводит к повышению полирующего эффекта. На рис. 4 представлены кривые анодной поляризации стали в фосфорнохромовом и фосфорносернохромовом электролитах. На участке а кривой происходит травление металла. Полированию металлов соответствует участок б кривой, когда на поверхности анода возможно образование пассивных участков. На участке в полирование сопровождается выделением газообразного кислорода, и на поверхности образуются точечные язвы. Температура оказывает существенное влияние на характер кривой и, следовательно, на процесс полирования.

Известны также и другие электролиты для полирования, в частности, на основе HClO₄ и CH₃COOH, однако вследствие взрывоопасности они не применяются.

Наиболее распространенные составы электролитов приведены в табл. 29. Для полирования углеродистых сталей применяют растворы № 1—4, для высокоуглеродистых и низколегированных сталей — № 1, 3, 5, а растворы № 2, 6—9 — для полирования коррозионно-стойких сталей.

В качестве катодов для электролитов № 1 и 2 используют свинец или сталь 12Х18Н9Т, для электролита № 3 — алюминий, а для электролитов № 4—9 — сталь 12Х18Н9Т.

Для повышения стойкости к коррозии рекомендуются электрохимически полированные стальные детали выдерживать в течение 15—20 мин при 60—70 °С в 10 %-ном растворе NaOH.

Перед нанесением гальванических покрытий для улучшения сцепления его с основой проводят активацию в 3—5 %-ном растворе HCl. Процесс электрохимического полирования характеризуется высокой скоростью сглаживания в первые минуты электролиза, затем она резко снижается (рис. 5). Кривая 1 характеризует процесс полирования поверхности с исходным Ra = 10 мкм, а кривая 2 — 2 мкм.

Электролиты № 1—3, несмотря на универсальность, имеют низкую работоспособность, а электролиты, содержащие ПАВ, отличаются большой скоростью съема (г/дм²) металла и работоспособностью и не требуют проработки (рис. 6)

При составлении электролитов № 1—3 вначале тщательно растворяют CrO₃ в небольшом количестве воды, после чего добавляют H₂PO₄ и H₂SO₄. Затем раствор упаривают при температуре 80—110 °С, доводят до плотности 1,70—1,74 г/см³ и обрабатывают при анодной плотности тока 20—30 А/дм² из расчета 5 А·ч/л.

Электрохимическое полирование сталей с применением переменного тока отличается более рациональным выполнением процесса вследствие возможности одновременной обработки деталей на двух (при питании однофазным током) или трех (при питании трехфазным током) штангах. Полирование производят при низком напряжении без применения выпрямителей. Однако качество полирования с применением переменного тока пока уступает качеству поверхности, полученной при анодном полировании.

Электрохимическое полирование цветных металлов. Электрохимическое полирование меди и ее сплавов широко распространено в промышленности. Для их полирования разработано большое количество электролитов, в основном содержащих H₂PO₄ с добавками CrO₃ или некоторых органических соединений. При этом достигается высокий блеск поверхности.

Рекомендуемые для промышленного применения составы электролитов приведены в табл. 30.

Электролиты № 1, 2, 4—6 применяют для полирования меди, а составы № 2—7 — для латуни Л62, Л63, Л69 и бронзы; для кремнемарганцовистой бронзы лучше использовать электролит № 3, а для нейзильбера — № 8.

В процессе электрохимического полирования на поверхности образуется тонкая окисная пленка, недостаточная для предохранения полированной поверхности от коррозии. Поэтому детали после полирования одновременно анодируют, в результате чего коэффициент отражения света уменьшается.

Для повышения стойкости к коррозии рекомендуются электрохимически

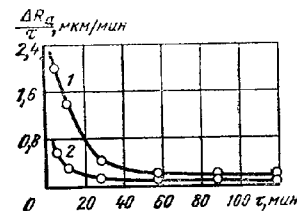


Рис. 5. Влияние продолжительности электролиза и шероховатости поверхности стали на скорость сглаживания параметра Ra в фосфорносернохромовом электролите

полированные медные сплавы обрабатывать в течение 1—2 мин в растворе, содержащем (г/л):

K ₂ CrO ₇	70—100
H ₂ SO ₄	1,5—3

Полирование никелевых сплавов проводят чаще в электролите, содержащем (г/л):

H ₂ SO ₄	1000—1100
Режим полирования: t =	20 ± 10 °С; a = 20 ± 10 А/дм ² ; напряжение 10—15 В ± 0,5 ± 2 мВ.

Электрохимическое полирование алюминия. Для электрохимического полирования алюминия и его сплавов используются кислые и щелочные электролиты. Наибольшее применение среди кислых электролитов получили трехкомпонентные фосфорносернохромовые электролиты. Электрохимическому полированию в борфтори-

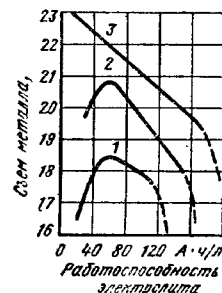


Рис. 6. Работоспособность сернофосфорнокислых электролитов полирования: 1 — с добавкой 7 % CrO₃; 2 — без добавки; 3 — с добавкой 2 % сульфата и 0,1 г/л пеногасителя ПМС-200А

29. Состав электролитов (мас. доля, %) и режимы электрохимического полирования стали

Компоненты электролита и режим	№ электролита							
	1	2	3	4	5	6	7	8
H ₃ PO ₄	60—80	40—45	88—90	50	60	65	50	65
H ₂ SO ₄	10—20	30—37	10—12	40	20	15	80	55
CrO ₃	5—6	Остальное	—	—	—	—	—	45
Вода	—	—	—	10	20	15	—	15
ПАВ	—	—	—	1—2 г/л КМЦ	1—1,7 сульф. уреда	триэтанол-амин	40 мл/л молочной кислоты	1—5 г/л сульф. окислителя ПМС-200А
i _в , А/дм ²	25—50	35—60	70—90	100—200	100—300	20—60	10—45	100—300
t, °С	65—80	75—90	60—70	20—30	60—80	50—60	40—60	50—80
t, мин	10—15	10—15	2—10	0,5—3	1—5	3—10	3—10	2—5

30. Составы электролитов (мас. доля, %) и режимы электрохимического полирования меди и ее сплавов

Компоненты электролита и режим	№ электролита							
	1	2	3	4	5	6	7	8
H ₃ PO ₄	70	85—90	91—93	96—97	56—70	99—99,5	70—90	42
H ₂ SO ₄	—	10—12	5—7	—	—	—	—	—
Глицерин	—	—	—	—	—	—	—	—
Вода	30	—	2—3	2—2,5	30—50	0,5—1,0 мл/л молочной кислоты	10—30	25
ПАВ	5—20 г/л ПЭП*	—	триэтанол-амин	0,4—0,6 амиллового спирта	1—2 г/л сульф. поната	—	40—50 мл/л молочной кислоты	9
i _в , А/дм ²	20—80	15—60	15—50	15—50	30—50	15—50	15—50	8
t, °С	20—60	20—40	30—40	20—40	20—30	10—40	20—30	25
t, мин	2—10	5—10	2—10	2—10	1—5	2—10	2—10	1—5

* ПЭП — полиэтиленполиамин.

31. Составы электролитов (мас. доля, %) и режимы электрохимического полирования алюминия и его сплавов

Компоненты электролита и режим	№ электролита							
	1	2	3	3	5	6	6	9
H ₃ PO ₄	40—45	88—90	55	—	—	—	—	—
H ₂ SO ₄	35—40	—	45	—	—	—	—	—
HBF ₄	—	—	—	—	1,25—2,5	—	—	—
HF	—	—	—	13	—	—	—	—
CrO ₃	5—6	10—12	—	—	—	15—20	15—20	20—25
Na ₂ CO ₃	—	—	—	—	—	—	—	—
Na ₃ PO ₄	—	—	—	—	—	—	—	—
Сорбит	—	—	—	—	—	6—8	—	—
Триэтаноламин	—	—	—	—	—	—	—	—
Каталин БПВ	—	—	—	—	—	—	—	—
NaOH	—	—	—	—	—	—	—	—
KAl(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—
Глицерин	—	—	—	—	—	—	—	—
Вода	Остальное	—	—	—	—	—	—	—
i _в , А/дм ²	15—30	20—150	20—50	—	—	—	—	—
t, °С	60—80	60—80	60—80	—	—	—	—	—
t, мин	1—10	0,5—15	3—5	—	—	—	—	—

стонапорном электролите и щелочном электролите подвергают детали после предварительного механического полирования.

Основные рецептуры электролитов приведены в табл. 31.

Кислые электролиты № 1, 2, 3 и 5 пригодны для полирования большинства марок алюминия. Щелочные электролиты № 6—8 рекомендуются использовать для полирования алюминия марок АД1, АМГ0,5, АМц, АД31, АД33. В растворе № 4 рекомендуется полировать алюминиевые сплавы, содержащие до 5 % кремния.

ПРОМЫВКА ДЕТАЛЕЙ

Требование к промывке и применяемой воде. Цель промывки — не только тщательно удалить с поверхности изделия растворы и продукты от предыду-

щей операции, но и при экономном расходе воды обеспечить их минимальное попадание в сточные воды.

В табл. 32 приведены значения предельно допустимой концентрации (ПДК) основного компонента в воде конечной промывки, установленные в ГОСТ 9.047—75.

Наряду с экономным расходом воды важным показателем эффективности промывки является качество воды. Плохое ее качество и плохая система промывки могут оказывать существенное влияние на качество получаемых покрытий. Повышенное содержание кальция и магния может вызвать образование пятен на поверхности покрытия.

По физико-химическим показателям чистую воду нужно оценивать в зависимости от влияния вредных примесей, содержащихся в ней, на режим элект-

табл. 32. ПДК основного компонента в воде после промывки

Наименование компонента или иона электролита (раствора)	Наименование операции или характеристика электролита (раствора), перед которой производится промывка	Предельно допустимая концентрация C_p основного компонента в воде после промывки, г/л
Общая щелочность в пересчете на едкий натр	Щелочной	0,8
	Кислый или цианистый, сушка	0,1
	Перед анодным окислением алюминия и его сплавов	0,05
Красители (для окрашивания покрытий Ав. Окс)	Межоперационная промывка, сушка	0,005
Кислота в пересчете на серную	Кислый	0,1
	Щелочной	0,05
	Цианистый	0,01
	Наполнение и пропитка покрытий, сушка	0,01
С _п общ., Sn ²⁺ , Sn ⁴⁺ , Zn ²⁺ , Cr ³⁺ , Pb ²⁺ , CNS ⁻ , Cd ²⁺	Межоперационная промывка, сушка	0,01
	То же	0,015
Cu ²⁺ , Cu ⁺	Никелирование	0,002
	Сушка	0,01
Ni ²⁺	Меднение	0,02
	Хромирование, сушка	0,01
Fe ²⁺ Соли драгоценных металлов в пересчете на металл	Сушка	0,15
	»	0,001

ролиза, а также на вид и структуру покрытия.

Для промывки защитных покрытий, к которым не предъявляются повышенные требования, может применяться техническая вода.

Остальные физико-химические показатели технической воды не должны быть выше ПДК вредных веществ в водоемах санитарно-бытового использования.

Вода из городского водопровода (общая жесткость 6 мг-экв/л) должна применяться для промывки защитных покрытий, к которым предъявляются повышенные требования, а также для большинства защитно-декоративных покрытий.

При нанесении защитно-декоративных покрытий, к которым предъявляются повышенные требования (для точных приборов, медицинского инструмента, ювелирных изделий и пр.), промывку деталей следует проводить в конденсате, дистиллированной или деминерализованной воде с предельной жесткостью 1,5 мг-экв/л и общим содержанием соли до 80 мг/л. Вода того же качества должна использоваться для приготовления растворов электролитов, заполнения ванн улавливания и для промывки деталей перед нанесением и сушкой покрытий.

Способы промывки. Существует две схемы промывки деталей: одноступенчатая — промывка в одной ванне с проточной водой (рис. 7), многоступенчатая — промывка в нескольких последовательно установленных ваннах (ступенях) с проточной водой (рис. 8). Многоступенчатая схема промывки подразделяется на проточную и противоточную (каскадную: двух- и трехступенчатую).

Каждая из схем промывки может дополняться ванной улавливания. При конечных промывочных операциях рассматриваемые схемы могут включать струйные промывки.

В гальваническом производстве различают три вида промывки: холодную (температура не нормируется); теплую (при 40—50 °С) и горячую (при 70—90 °С).

Существует несколько методов промывки: погружной — осуществляется в ваннах с проточной водой (т. е. в ваннах улавливания) и в ваннах с проточной водой; струйный — осуществ-

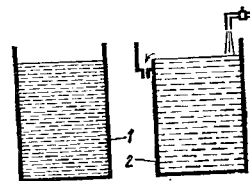


Рис. 7. Одноступенчатая схема промывки: 1 — технологическая ванна; 2 — ванна промывки

ется кратковременная промывка деталей (например, после пассивирования) простой конфигурации (линейки, листовые изделия, плоские детали), а также смыв с деталей вязких растворов; этот метод экономичнее, чем погружением; комбинированный (погружной и струйный) — применяется для промывки деталей сложной конфигурации и смыва с деталей вязких растворов. Сначала детали поступают в ванну, заполненную водой, а затем после извлечения из ванны промываются направленными струями воды из душообразующих сеток или из отверстий в горизонтальных трубках, расположенных в верхней части ванны промывки.

Наиболее эффективно процесс промывки происходит при перемешивании воды в промывочных ваннах. Перемешивать воду можно вручную; подачей

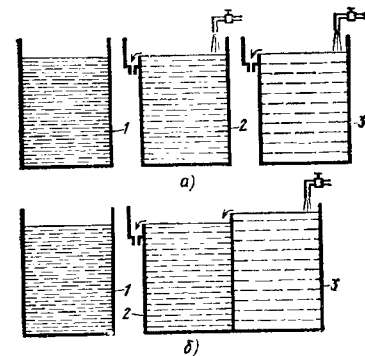


Рис. 8. Многоступенчатая схема промывки: а — проточная; б — противоточная (каскадная); 1 — технологическая ванна; 2, 3 — ванны промывки

33. Ориентировочный удельный вынос электролита

Вид обработки	г/л, не менее	q, л/м ²
На подвесках	6	0,2
Насыпной в колоколах и барабанах	15	0,4
в корзинах и сетках	15	0,5
На подвесках и насыпью в агрессивных растворах	Не регламентируется	0,7

большого количества воды; механизмами и насосами, перемещающими воду; механическим движением подвески с деталями в ванне промывки; ультразвуковой вибрацией; сжатым воздухом.

Наиболее экономичным и простым способом является перемещение воды сжатым воздухом, очищенным от масла. Воздух подается в нижнюю часть ванны по трубчатой распределительной системе. Расход воздуха принимается равным 0,2 л/мин на 1 л объема воды в ванне промывки.

Расход воды (л/ч) для любой схемы промывки

$$Q^p = q F \sqrt{K^0},$$

где q — удельный вынос электролита

(раствора) из ванны поверхностью деталей, л/м²; N — число ступеней (ванн) промывки; K^0 — критерий окончательной промывки деталей; F — промываемая поверхность деталей, м²/ч.

Ориентировочный удельный вынос электролита (раствора) q (л/м²) в зависимости от метода обработки и принятой продолжительности стекания ($\tau_{ст}$) раствора с деталей приведен в табл. 33.

В технически обоснованных случаях при наличии экспериментальных данных для конкретных деталей допускается изменять величину выноса электролита (раствора).

Критерий окончательной промывки K^0 , который показывает, во сколько раз следует снизить концентрацию основного компонента электролита (раствора), выносимого поверхностью деталей, до предельно допустимых значений в последней ванне данной операции промывки, вычисляют по формуле $K^0 = C_0/C_n$, где C_0 — концентрация основного компонента в электролите (растворе), применяемом для операции, после которой производится промывка, г/л; C_n — предельно допустимая концентрация основного компонента в ванне промывки.

Если перед промывкой производят улавливание электролита, то величину

K^0 уменьшают введенным следующих коэффициентов: 0,4 — при одной ванне улавливания; 0,15 — при двух ваннах улавливания; 0,06 — при трех ваннах улавливания.

Ванны улавливания устанавливают, если суточное уменьшение объема электролита составляет не менее 20% от объема ванны улавливания. После хромирования и покрытия драгоценными металлами ванны улавливания устанавливают во всех случаях.

Общий расход воды при проточной промывке составят: $2Q_2^p$ — для двухступенчатой; $3Q_2^p$ — для трехступенчатой.

Для облегчения расчета расхода воды используют номограмму, приведенную на рис. 9, по которой определяется удельный расход воды (в литрах на метр квадратный обрабатываемой поверхности); $Q_1^{уд}$ — при одноступенчатой промывке; $Q_2^{уд}$ — при двухступенчатой промывке; $Q_3^{уд}$ — при трехступенчатой промывке.

Для расчетных расходов воды вводят следующие коэффициенты: 1,5 — при возможности падения напора в водопроводной сети; 0,7 — при струйном методе промывки; 0,5 — при комбинированном методе промывки.

При расчетном расходе воды менее 50 л/ч и отсутствии средств, обеспечивающих стабильность подачи воды, минимальный расход принимают равным 50 л/ч.

В последнее время появились более рациональные способы промывки. Так, фирма Шерринг АГ предложила метод ВАКУ-ДЖЕТ, заключающийся в отсасывании из барабанов с помощью вакуума до 60% неразбавленного электролита и возвращении его в рабочую ванну; при этом применяют барабаны и промывные ванны специальной конструкции (рис. 10). Последующая промывка производится сначала струйным методом в этой же ванне, а также при необходимости дополнительно в двухступенчатой каскадной ванне (рис. 11). Метод позволяет значительно сократить потери растворов, промывной воды и расходы на очистку стоков. Фирмой предложен еще метод струйно-перiodической промывки, позволяющей также снизить расход промывной воды.

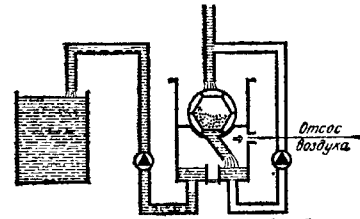


Рис. 10. Схема установки барабанного типа для рекуперации ценных компонентов (способ ВАКУ-ДЖЕТ)

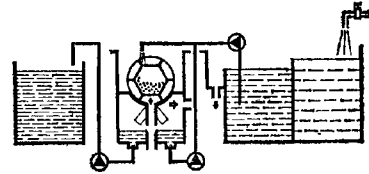


Рис. 11. Схема установки, включающей отсасывание, струйную и погружную промывку (способ ВАКУ-ДИП)

ИЗОЛЯЦИЯ УЧАСТКОВ ПОВЕРХНОСТИ, НЕ ПОДЛЕЖАЩИХ ПОКРЫТИЮ

Основные изоляционные материалы. В гальванотехнике производят для снижения непроизводительных затрат, увеличения срока службы приспособлений и улучшения качества нанесения покрытий производят изолирование приспособлений различными полимерными и лакокрасочными материалами. В ряде случаев их наносят также на отдельные участки деталей, не подлежащие нанесению металлопокрытий.

На автомобильных и нескольких других заводах для изоляции используется пластизоль марки диплозоль-2А, срок службы которой более 2 мес. Покрытие отличается пластичностью, обтекаемостью, хорошими изолирующими свойствами и химической стойкостью во всех применяемых в гальванотехнике водных средах.

Другим эффективным и более доступным материалом для практического применения является сухой полиэтиленовый порошок высокого давления с индексом расплава 4,5—4,7 г/10 мин; измельченный. Диспер-

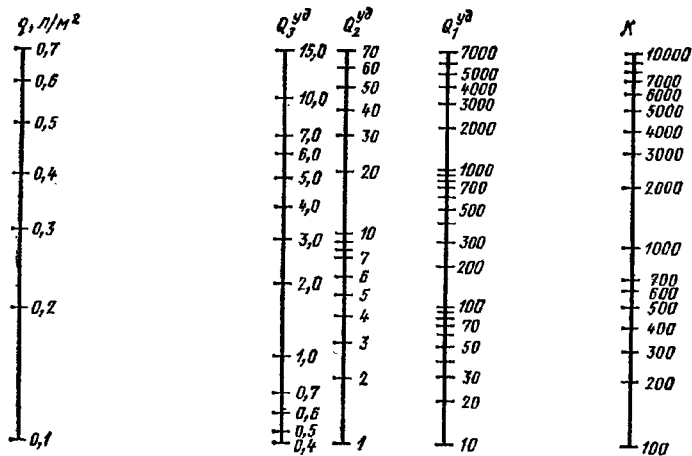


Рис. 9. Номограмма для определения удельного расхода воды на промывку, л/м²; $K=K^0$

ность частиц 0,4—0,6 мм. Полиэтилен также характеризуется высокой химической стойкостью и хорошими изолирующими свойствами.

Нашли широкое применение цапонлак № 951, 955, 956, 959, кислотоустойчивый лак БТ-783 и бакелитовый лак марки А, устойчивый в кислых и солевых растворах. Эмали перхлорвиниловые ХСЭ-23, ХСЭ-26 и лаки перхлорвиниловые ХСА, ХВЛ-21 пригодны для изоляции как в кислых, так и в щелочных средах.

В ряде случаев изоляцию участков производят фторопластом, текстолитом, полистиролом в виде втулок, штифтов, изготовленных механическими способами.

Пригодны для изоляции листовые, трубчатые и пленочные материалы из фторопласта, поливинилхлорида № 5470, полиэтилена, резины и других материалов.

Нанесение и удаление изоляционных материалов. Перед нанесением изоляционных материалов на участки, не

подлежащие нанесению покрытия, их необходимо очистить от окалины, шлака и жиров. Для нанесения диплозоля-2А приспособление прогревают в термической камере до 180—185 °С, затем погружают в ванну с жидкой диплозолой на 5—10 мин, периодически его покачивая. Затем приспособление поднимают и выдерживают над ванной 10—40 мин для стекания лишнего изоляционного состава. Далее подсекают стальным прутком натеки в виде сосулек и загружают на 1—1,5 ч в печь с температурой 180—185 °С для полимеризации.

Удаляют диплозоль-2А с приспособления в горячем состоянии срезанном ножом после прогрева при температуре 180—185 °С.

Перед нанесением полиэтилена приспособление прогревают в термической печи до 300 °С, затем быстро переносят на 5 мин в ванну с псевдокипящим слоем полиэтиленового порошка (рис. 12). Далее приспособление снова помещают в термическую камеру и после прогрева погружают в ванну с проточной водой. Быстрое охлаждение необходимо для придания структуре полиэтилена большей аморфности, что повышает эластичность покрытия.

Перед нанесением диплозоля-2А и полиэтилена для легкости последующего удаления деталей с контактных крючков их предварительно смазывают кремнистым вазелином типа КВ-3.

Удаление полиэтиленовой изоляции с приспособления производят механическим способом после прогрева при 300 °С.

Эмали и лаки наносят окуноманием приспособления (детали) в ванну, кистью или пульверизатором в несколько слоев с периодической сушкой на воздухе.

Удаляют эмали и лаки либо обжигом, либо в горячей воде.

Пленочный и трубчатый материал наносят и удаляют вручную.

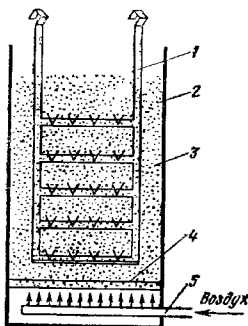


Рис. 12. Схема устройства ванны с псевдокипящим слоем:

1 — приспособление; 2 — корпус ванны; 3 — полиэтиленовый порошок; 4 — слой войлока на сетке; 5 — труба для подачи воздуха

Глава 5. МЕДНЕНИЕ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Медь — пластичный, легко полирующийся металл. Плотность меди 8930 кг/м³, температура плавления 1083 °С, атомная масса 63,54, удельное электрическое сопротивление 0,017·10⁻⁶ Ом·м, теплопроводность 319,50 Вт/(м·К). В химических соединениях медь может быть одно- и двухвалентна. Стандартный потенциал Cu/Cu⁺ составляет +0,521 В, а Cu/Cu²⁺ равен +0,337 В. Электрохимический эквивалент соответственно равен 2,372 и 1,186 г/(А·ч).

Электрохимически осаждаемая Cu имеет розовый цвет. В атмосферных условиях в присутствии влаги и агрессивных соединений она легко окисляется. При воздействии сернистых соединений Cu покрывается серым или темно-коричневым налетом CuS, а от углекислоты атмосферы постепенно покрывается зеленым налетом основных углекислых солей. Медь интенсивно растворяется в HNO₃, медленнее в растворе CrO₃ с добавками сульфатов SO₄²⁻. Значительно менее интенсивно в H₂SO₄ и почти не растворяется в HCl. Легко происходит растворение Cu в NH₃.

Вследствие более положительного потенциала медь является катодным покрытием по отношению к Fe и может защищать его от коррозии лишь в случае отсутствия пор. Пористые медные покрытия, наоборот, приводят к ускорению коррозии железа и его сплавов.

Гальваническое осаждение меди было открыто в 1838 г. русским академиком Б. С. Якоби и с тех пор получило широкое распространение. В зависимости от назначения применяются следующие толщины медных покрытий (мкм):

подслой перед никелированием, хромированием	3—30
защита от науглероживания при цементации	48—60

получение медной электролитической фольги для улучшения пайки черных металлов	10—70
восстановление изношенных деталей	15—21
покрытие валов для глубокой печати	до 3000
получение медных деталей сложного профиля	до 3000
получение металлических копий с художественных изделий	1000 и более
получение копий при производстве грампластинок и клише	1000 и более

Для электролитического осаждения меди разработано большое количество электролитов, которые принято подразделять на две основные группы: простые (кислые) и комплексные (преимущественно щелочные).

ПРОСТЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

К простым электролитам меднения относится ряд кислых электролитов, в том числе сернокислые, борфтористоводородные, кремнефтористоводородные, сульфаминные, нитратные и хлористые. Они просты по составу и допускают работу при высоких плотностях тока, особенно в условиях перемешивания электролита и при повышенной температуре. Осаждение меди происходит в результате разряда в основном двухвалентных ионов. Простые электролиты отличаются малой катодной поляризованностью, не превышающей 50—60 мВ. Осадки меди при этом имеют крупнокристаллическую и вместе с тем плотную структуру. Электролиты отличаются высоким выходом меди по току.

К недостаткам простых электролитов следует отнести их низкую рассеивающую способность в невозможность непосредственного меднения стали, цинковых сплавов и других более электроотрицательных, чем медь, металлов. При погружении этих металлов в электролит происходит кон-

тактное вытеснение меди в виде плохо сцепленного (иногда рыхлого) осадка.

Вследствие этого меднение таких металлов в простых электролитах осуществляется после предварительного осаждения медного слоя (3—4 мкм) из цианистого, пирофосфатного или иного комплексного электролита или после осаждения никелевого слоя (3—5 мкм).

Наиболее распространенные на практике и рекомендуемые составы электролитов и режимы осаждения покрытий приведены в табл. 1.

Электролит № 1 разработан Единым центром по химии Болгарской академии наук и широко внедрен на многих заводах нашей страны. Электролит № 2 разработан АН НРБ совместно с Институтом химии и химической технологии АН Литовской ССР. Электролиты № 1 и 2 обладают относительно хорошей рассеивающей способностью и предназначены для осаждения медного покрытия с высоким блеском (до 95 % по серебряному зеркалу), хорошей выравнивающей способностью (до 85 % при толщине слоя 20 мкм) и сравнительно небольшим расходом блескообразователя (~300 и ~200 мл соответственно на 1000 А × X ч/л). Электролит № 2 отличается более широким интервалом применяемых плотностей тока, меньшим расходом блескообразователя; он позволяет получать осадки с меньшими внутренними напряжениями (до 1100 мПа).

1. Составы простых электролитов меднения (г/л) и режимы осаждения

Компоненты электролитов и режим	№ электролита				
	1 *	2 *	3 *	4 *	5 *
CuSO ₄ · 5H ₂ O	200—250	180—220	150—250	—	—
H ₂ SO ₄	35—70	40—60	50—70	—	—
Cu(BF ₄) ₂	—	—	—	—	—
Cu(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O	—	—	—	450	—
CuCl ₂ · 2H ₂ O	—	—	—	—	500—600
HBF ₄	—	—	—	—	0,4
H ₂ BO ₃	—	—	—	30	—
Декстрин сульфированный Сульфидол-8	—	—	0,8—1,0	30	—
Блескообразователь Б-7211	3—5 мл/л	—	0,1—0,2	—	—
Блескообразователь БС-1	—	3—5 мл/л	—	—	—
Ион Cl ⁻	0,030—0,075	0,04—0,06	—	—	—
t, °C	18—30	18—25	25—45	20—40	18—25
i _к , А/дм ²	2—7	0,6—1,1	До 8	До 40	5—20
i _а , А/дм ²	До 2,5	До 5	—	—	pH 1—2

Важнейшее условие получения хороших результатов при работе с электролитами кислого блестящего меднения — использование специальных, не дающих шлама, медных анодов марки АМФ, содержащих 0,03—0,06 % фосфора. Для более полного устранения вредного влияния шлама рекомендуется использовать анодные чехлы из кислотостойкого материала (например, из полипропиленового волокна) и вести электролиз при непрерывной фильтрации. Качество получаемых покрытий в значительной степени зависит от содержания СГ в электролите. При концентрации их меньше 0,030 г/л снижается блеск покрытий и образуются прижоги на острых углах деталей. Повышенное содержание СГ приводит к образованию матовых и блестящих полос на покрытии. В связи с этим электролиты следует составлять на деионизованной или дистиллированной воде.

При работе с повышенной плотностью тока обязательно следует перемешивать электролит сжатым воздухом, очищенным от пыли и масла. Это же условие необходимо выполнять и для электролита № 3, предназначенного для нанесения матового медного покрытия. Выход меди по току из сернокислых электролитов 100 %. Скорость осаждения меди при плотности тока 4,5 А/дм² составляет 1 мкм/мин. Борфтористоводородный электролит № 4, вследствие большей растворимости Cu(BF₄)₂ по сравнению

2. неполадки и способы их устранения в электролитах меднения

Неполадки	Причина неполадок	Способ устранения
Вздутия и стелание медного слоя, особенно при полировании или термообработке	1. Плохая подготовка поверхности деталей к покрытию 2. Мала толщина подслоя никеля Загрязнение электролита механическими примесями 1. Чрезмерно высокая I _к 2. Мало межэлектродное расстояние	1. Улучшить очистку поверхности деталей от агрессивных 2. Увеличить толщину подслоя до 2—3 мкм Очистить электролит декантацией или фильтрованием 1. Синзить I _к и ввести перемешивание 2. Правильно расположить детали на подвесках 1. Добавить H ₂ SO ₄ по данным анализа 2. Повысить I _к Откорректировать состав электролита по результатам анализа Очистить электролит активированным углем (древесным)
Грубая шероховатая поверхность слоя медного покрытия Краснеющие (пригорелые) места и дендриты на выступах и кромках деталей	1. Низкая концентрация H ₂ SO ₄ 2. Очень низкая I _к Большой избыток H ₂ SO ₄ при низкой концентрации CuSO ₄ Загрязнение электролита органическими примесями, полировальной пастой и т. д. Выпадение контактной меди на поверхности стали вследствие малой толщины подслоя никеля или меди Загрязнение электролита примесями тяжелых металлов, чаще всего As и Sb	Увеличить выдержку детали, доводя толщину подслоя до 2—3 мкм, не менее Поставить электролит на проработку, а при большом содержании примесей сменить электролит Слить часть электролита и разбавить оставшийся электролит водой
Отдельные краснеющие пятна на светлом слое покрытия, хорошо заметные при промывке в воде Черные и коричневые полосы, иногда с блестящими просветами на слое осажденной меди	Крупнокристаллическая структура слоя меди; кристаллизация CuSO ₄ · 5H ₂ O на анодах и на дне ванны, падение силы тока	Чрезмерно высокая концентрация CuSO ₄ · 5H ₂ O (более 250 г/л)

с CuSO₄ · 5H₂O, допускает применение больших плотностей тока до 40 А/дм², и его рекомендуют применять для нанесения меди на движущуюся проволоку, ленту, а также для восстановления изношенных деталей, где требуется высокая скорость осаждения. Концентрационная поляризация и склонность к шламообразованию в борфтористоводородных электролитах меньше, чем в сернокислых.

Нитратный электролит № 5 Лимеда ГНМ применяется в гальванопластике. Основные неполадки при меднении в сернокислых электролитах приведены в табл. 2.

КОМПЛЕКСНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

В комплексных щелочных электролитах медь находится в составе комплексных ионов, степень диссоциации которых мала. У цианистых электролитов активность иона уменьшается настолько, что потенциал становится

электроотрицательнее на 0,9—1,2 В, из-за чего без тока на железе не происходит контактного выделения меди и можно вести процесс осаждения.

Разработано большое число комплексных щелочных электролитов — цианистые, пирофосфатные, триполифосфатные, аммиачные, этилендиамновые, моноэтанолламинные, триэтанолламинные, полиэтиленполиаминные, щавелевокислые, лимоннокислые, виннокишлые и др. Для сравнения активности комплексных ионов ниже приведены константы нестойкости K_н некоторых из них.

Комплексный ион	K _н
[Cu(CN) ₂] ²⁻	2,6 · 10 ⁻²⁰
[CuNH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂] ²⁺	2,14 · 10 ⁻²⁰
[Cu(C ₂ H ₄ O ₂) ₂] ²⁻	7,3 · 10 ⁻²⁰
[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	2,14 · 10 ⁻¹³
[Cu(P ₂ O ₇) ₂] ²⁻	3,0 · 10 ⁻¹³
[Cu(P ₂ O ₆) ₂] ²⁻	2,0 · 10 ⁻¹³

Комплексные электролиты отличаются высокой катодной поляризацией. В цианистых электролитах она

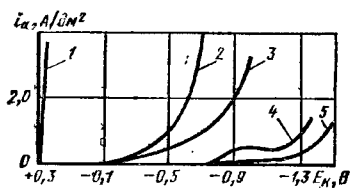


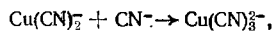
Рис. 1. Поляризационные кривые при электроосаждении меди из различных электролитов (по отношению к нормальному водородному электроду):

1 — сернокислый (200 г/л $\text{CuSO}_4 + 75$ г/л H_2SO_4); 2 — пиррофосфатный (90 г/л $\text{CuSO}_4 + 370$ г/л $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 20-30$ г/л NH_4NO_3); 3 — пиррофосфатный (90 г/л $\text{CuSO}_4 + 370$ г/л $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$); 4 — цианистый (90 г/л $\text{CuCN} + 9$ г/л $\text{NaCN}_{\text{своб}}$); 5 — цианистый (90 г/л $\text{CuCN} + 22$ г/л $\text{NaCN}_{\text{своб}}$)

выше, чем в пиррофосфатных, и значительно выше, чем в сернокислых (рис. 1).

Цианистые электролиты наиболее широко используются на практике, так как вследствие высокой катодной поляризации они обладают наивысшей рассеивающей способностью и позволяют получать покрытия с мелкокристаллической структурой, хорошо сцепленные со стальной или цинковой основой. Основные их недостатки — высокая токсичность, требующая выполнения строгих мер безопасности, и большие затраты на обезвреживание сточных вод, а также относительно низкая устойчивость состава электролита при эксплуатации.

Увеличение содержания свободного цианида (комплексобразователя) в цианистых электролитах приводит к большему наклону поляризационной кривой (см. рис. 1), из-за чего повышается и без того высокая их рассеивающая способность. Это явление связывают с образованием более простых комплексных ионов по реакциям



и т. д.

Уменьшение концентрации меди также ведет к повышению поляризации.

Концентрации меди и цианида должны находиться в определенном соотношении еще и потому, что наличие сво-

бодного цианида предотвращает контактное выделение меди и обеспечивает активное растворение анода, уменьшая анодную поляризацию. Повышение анодной плотности тока и понижение температуры электролита и концентрации свободного цианида ведут к быстрой и полной passивации анодов, которые покрываются пленкой CuCN или $\text{Cu}(\text{CN})_2$. При этом происходит смещение анодного потенциала в положительную сторону и снижение выхода меди по току и ее концентрации в электролите. Вместе с тем окисляются выделяющимся кислородом ионы Cu^+ в Cu^{2+} и CN^- в CNO^- , что приводит к избыточному расходу NaCN или KCN . Введение в электролит в качестве депассиватора 30—45 г/л $\text{KNaC}_2\text{H}_3\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или до 40 г/л KCNS стабилизирует работу анодов и расход цианистой соли. Вместе с NaCN для получения светлых осадков рекомендуется вводить в электролит 10—15 г/л NaOH .

Катодный выход меди по току в комплексных электролитах меньше, чем в простых; в отличие от последних он резко снижается с повышением плотности тока. Повышение температуры, скорости перемешивания и концентрации меди, а также уменьшение концентрации комплексобразователя ведут к росту выхода меди по току. Для цианистых электролитов он колеблется в пределах 10—95% (рис. 2). В отличие от кислых электролитов

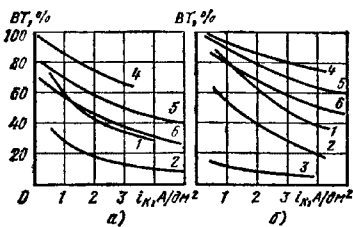


Рис. 2. Зависимость катодного выхода меди по току от плотности тока в цианистых электролитах различного состава при 20 (а) и 40 °С (б):

1—3 — при $C_{\text{Cu}} = 30$ г/л; 4—6 — при $C_{\text{Cu}} = 60$ г/л; 1, 4 — при $C_{\text{NaCN}_{\text{своб}}} = 2$ г/л; 2, 5 — при $C_{\text{NaCN}_{\text{своб}}} = 12$ г/л; 3, 6 — при $C_{\text{NaCN}_{\text{своб}}} = 25$ г/л

в цианистых нельзя увеличивать катодную плотность тока, так как при этом выход по току может быть снижен до очень низких значений.

В цианистых электролитах не рекомендуется интенсифицировать процесс осаждения с помощью перемешивания и значительного повышения температуры из-за ускорения процессов гидролиза и окисления цианистых солей кислородом воздуха до образования карбонатов. Присутствие карбонатов способствует образованию мелкозернистых покрытий и некоторому повышению рассеивающей способности электролита. С увеличением их концентрации от 150 г/л рассеивающая способность и выход по току снижаются.

Преимуществом цианистых электролитов является также то, что медь восстанавливается из одновалентных ионов, т. е. теоретически за 1 А·ч выделяется в 2 раза больше меди, чем в простых электролитах, где медь двухвалентна.

Отличительной особенностью технологии нанесения блестящих покрытий из цианистых электролитов меднения является также необходимость реверсирования тока. Оно повышает

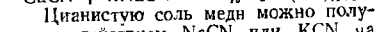
степень блеска покрытий и устраняет пассивацию анодов. Наряду с этим для улучшения степени блеска покрытий предложено вводить в цианистый электролит блескообразующие добавки: фурфуроловый спирт, циклогексановый спирт и др.

Наиболее распространенные составы электролитов меднения и режимы осаждения приведены в табл. 3.

В качестве анодов используют медь марок М0, М1 и М2 при соотношении $S_a : S_k = 2 : 1$.

В зависимости от выхода меди по току и применяемой плотности тока скорость осаждения меди в цианистых электролитах (табл. 4) может колебаться в широких пределах.

Для приготовления цианистого электролита меднения лучше всего использовать CuCN . При взаимодействии ее с NaCN или KCN в растворе образуется соответствующая комплексная соль по уравнению



Цианистую соль меди можно получить действием NaCN или KCN на CuSO_4 , при этом часть цианида непроизводительно расходуется на предварительное восстановление Cu в Cu^+ , причем этот процесс сопро-

3. Составы цианистых электролитов меднения (г/л) и режимы осаждения

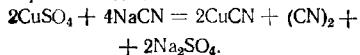
Компоненты электролитов и режим	№ электролита						
	1	2	3	4	5	6	7
CuCN	50—70	20—30	87	40—45	90	90	70
$\text{NaCN}_{\text{своб}}$ или $\text{KCN}_{\text{своб}}$	5—10	5—10	20	12—15	40	5—7	3—6
NaOH	10—15	5—10	15	10—15	—	—	—
Na_2CO_3	—	—	30	—	—	—	—
$\text{KNaC}_2\text{H}_3\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	30—60	—	—	5—10	—	—	—
KCNS	—	—	4	10—15	—	—	—
NH_4CNS	—	—	0,05—	—	—	—	—
Изопронилнафталин-сульфонат натрия	—	—	0,1	—	—	0,3—0,6	—
Фурфуроловый спирт	—	—	—	0,03—	—	—	—
Циклогексановый спирт	—	—	—	0,05	—	—	—
$t, ^\circ\text{C}$	40—50	15—30	72	50—60	60—70	60—70	60—65
$i, \text{A}/\text{dm}^2$	1—3	0,3—0,5	4—9	1,0—3,0	2—4	2—4	2—5
$\tau_{\text{с}}, \tau_{\text{н}}, \text{с}$	10 : 1 *	—	15 : 2	25 : 3 *	15 : 3	13 : 3	15 : 3
Способ перемешивания	—	—	Сжатый воздух	Качественный штанг	Качественный штанг	Качественный штанг	Качественный штанг
ВТ, %	70—80	40—60	80	—	90	92	90

* При плотности тока более 2 А/дм².

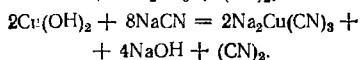
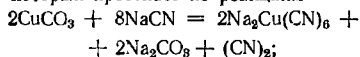
4. Скорость осаждения меди (мкм/ч) в цианистых электролитах

Плотность тока, А/дм ²	Выход меди по току, %						
	40	60	70	80	90	100	
0,5	5,3	6,6	7,9	9,3	10,7	12,0	13,2
1,0	10,7	13,2	15,9	18,6	21,3	24,0	26,6
2,0	21,4	26,4	31,9	37,2	42,6	48,0	53,2
3,0	32,1	39,6	47,9	56,0	63,9	74,0	80,0
4,0	42,8	52,8	63,8	74,4	85,2	96,0	106,6
5,0	53,5	66,0	79,0	93,0	107,0	120,0	132,0

ждается выделением ядовитого газообразного дициана



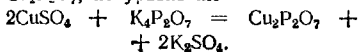
Для приготовления электролита можно использовать также свежесозданную углекислую медь $\text{CuCO}_3 \times \text{Cu}(\text{OH})_2$ и NaCN , взаимодействие которых протекает по реакциям



Для предупреждения образования дициана к раствору двухвалентной соли меди добавляют Na_2SO_4 , который восстанавливает Cu^{2+} до Cu^+ .

Наиболее перспективными из нецианистых комплексных электролитов, способных заменить ядовитые цианистые электролиты, в настоящее время считаются пирофосфатные, полиэтиленполиаминовые и этилендиаминовые.

Пирофосфатные электролиты содержат в качестве основных компонентов CuSO_4 или $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ или $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ · $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, предпочтительнее применять вследствие его более высокой растворимости. С увеличением концентрации свободных ионов $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ уменьшается склонность анодов к пассивации и улучшается сцепление медных осадков с основой. Для приготовления электролита сначала к теплomu (30–40 °C) раствору CuSO_4 добавляют раствор $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ в количестве, необходимом для образования $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$, по уравнению



Полученный осадок фильтруют и промывают до полного удаления ионов SO_4^{2-} , после чего растворяют в избытке $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Полученные в результате этого комплексные ионы $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}$ и $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ существуют при pH электролита 7,5–9,5.

Кроме основных компонентов, в пирофосфатные электролиты вводят около 20 г/л NH_4NO_3 , который способствует повышению допустимой катодной и анодной плотностей тока, что улучшает работу анодов и качество осадков.

В качестве блескообразующих добавок в электролиты пирофосфатного меднения рекомендуют вводить Na_2SeO_3 совместно с лимонной или триоксиглутаровой кислотой, 2-меркаптопиазол, 2-меркаптобензотиазол и др.

Применение повышенных плотностей тока приводит к образованию на поверхности анодов труднорастворимой оксидной или солевой пленки, вызывающей их полное пассивирование. Введение в электролит NH_4OH , $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, NH_4NO_3 , сегнетовой соли, лимонной, щавелевой, триоксиглутаровой кислот и других добавок улучшает работу анодов и способствует повышению допустимой анодной плотности тока при относительно высоком выходе меди по току.

Составы пирофосфатных электролитов меднения приведены в табл. 5 У электролитов, составленных на $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, а не на $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, интервал допустимых плотностей тока шире. При плотности тока более 2 А/дм² практически для всех электролитов рекомендуется проводить электролиз с перемешиванием.

Пирофосфатные электролиты применяют для нанесения медных покрытий на сталь, чугун, цинковые

5. Составы пирофосфатных электролитов меднения (г/л) и режимы осаждения

Компоненты электролитов и режим	№ электролитов									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	75–100	50–80	117–137	90	70–90	90	45–55	1,0–2,5	3,0–5,0	39–62
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	300–375	350–400	470–530	370	330–370	350	200–240	80–100	120–180	210–290
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	—	—	—	—	—	—	—	—	60–100	—
Na Н ₂ O · 12Н ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Натрий сульфосалицилат	—	25–35	—	—	—	—	—	—	—	—
NH_4NO_3	—	—	—	20–30	—	1–2	—	—	—	—
NH_4OH (25 %-ный раствор)	2–15	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Аммоний лимоннокислый	15–25	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Кислота лимонная	—	—	12–20	—	—	—	—	—	—	—
$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1–10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Мологатаоламин	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8–23
Na_2SeO_3	—	—	—	—	—	0,002	—	—	—	—
Кислота триоксиглутаровая	—	—	—	—	7	—	—	—	—	—
KNO_3	—	—	—	—	—	—	10–20	—	—	—
pH	8,3–8,5	8,4–9,0	8–9	8,5	8,3–8,5	8,3–8,5	7,8–8,5	—	7–8	8–9
t, °C	50–75	18–50	50–60	~50	30–50	30–40	50–60	15–30	45–55	50–60
$i_{\text{к}}$, А/дм ²	0,5–5,0	До 5,0	0,5–3,0	До 3,5	0,8–3,5	0,8–1,7	0,5–1,5	1–2	1,0–1,5	0,5–2,0
СП, мкм/мин	—	—	До 0,5	—	—	—	0,1–0,3	0,5–2	0,2–0,3	До 5

сплавы, алюминий и его сплавы. ГОСТ 9.047—75 рекомендует использовать электролит № 7 для нанесения медного покрытия на алюминий и его сплавы, для осаждения покрытий на стали, чугуны, цинковые сплавы, титан и его сплавы, а также на анодированный, оксидированный и фосфатированный алюминий и его сплавы. Электролит № 8 следует применять для предварительного меднения перед меднением из электролита № 9. Использование предварительного меднения из электролита с малым содержанием меди и повышенной концентрацией свободных ионов P_2O_5 обеспечивает прочное сцепление покрытия с основой.

Электролиты № 3 и 10 рекомендуются ИХХТ АН Литовской ССР для осаждения полублестящих медных покрытий на цинковые сплавы. Электролиты № 5 и 6, разработанные Институтом неорганической химии АН Латвийской ССР, рекомендуются для получения блестящего слоя меди непосредственно на сталь перед никелированием. Катодный и анодный

выходы по току из этих электролитов близки к 100%. В указанных электролитах подавление контактного выделения меди происходит вследствие введения в электролит триоксиглутаровой и лимонной кислот.

Триполифосфатные, гексаметафосфатные, аммиачные и этилендиаминные электролиты, приведенные в табл. 6, не получили пока широкого распространения на практике. Их основной недостаток — трудность получения хорошего сцепления осадков со стальной основой. Достоинствами триполифосфатных и гексаметафосфатных электролитов являются их невысокая стоимость, доступность получения компонентов и устойчивость состава в работе, а также хорошее качество получаемых покрытий. Допускается заворачивать стальные детали в ванну при отключенном токе.

Из этилендиаминового электролита осаждаются плотные мелкозернистые и блестящие осадки меди. Для улучшения сцепления осадков со стальной основой рекомендуется проводить осаждение из двух ванн. Первый слой

6. Составы комплексных электролитов (г/л) меднения и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	Состав							
	1	2	3	4	5	6	7	8
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	60	60—75	40—50	40—125	50—150	90	1,0—2,5	30—60
Этилендиамин	—	—	—	45—60	—	—	40—70	—
Na_2SO_4	—	—	—	45—60	—	—	—	—
$(NH_4)_2SO_4$	—	—	—	45—60	100—200	80	10—20	—
Полиэтиленполиамин	—	—	—	—	60—180	—	—	—
$K_2P_2O_7$	—	300—325	—	—	—	—	—	—
$Na_3P_2O_7$	220—250	—	200—320	—	—	—	—	—
$(NH_4)_2PO_4$	—	—	50	—	—	—	—	—
NH_4NO_3	—	10—12	—	—	—	40	—	—
NH_4OH (25%-ный раствор)	—	—	—	—	—	180	—	—
Гексаметафосфат натрия	—	—	—	—	—	—	—	350—450
$NaOH$	—	—	—	—	—	—	—	До pH 7,0
Трилон Б	—	—	—	—	—	—	—	1—3
$t, ^\circ C$	20—60	20—25	18—25	17—23	17—21	20	17—21	18—60
$i, A/dm^2$	0,1—4,0	0,75—1,5	2,0—2,5	1,0—2,0	0,0—2,2	1,5—8,0	1—3	0,1—3,0
pH	7,0	7,0—8,1	6,0—6,4	6,0—7,8	8,2—9,1	9,0—9,8	10—11	7,0

7. Рассеивающая способность электролитов меднения (%)

№ электролита	№ таблицы, из которой взят элект. о. ит	Катодная плотность тока, А/дм ²			
		0,5	1,0	1,5	5,0
8	5	81	50	—	—
5	5	77	59	38	—
4	5	70	58	57	—
4	6	—	15—18	15—18	—
5	6	~ 40	~ 40	—	—
6	6	—	—	—	30
1	3	~ 80	—	~ 60	—
2	3	~ 50	—	~ 60	—

8. Скорость осаждения меди (мкм/ч) в кислых и нейтральных электролитах

Плотность тока, А/дм ²	Выход меди по току, %					
	95	96	97	98	99	100
1	12,5	12,6	12,7	12,9	13,1	13,2
2	25,0	25,2	25,4	25,8	26,2	26,5
3	37,5	37,8	38,1	38,7	39,3	39,7
4	50,0	50,4	50,8	51,6	52,4	53,0
5	62,5	63,0	63,5	64,5	65,6	66,1
10	125,0	126,0	127	129	131	132
20	250,0	252,0	254	258	262	265

9. Свойства электроосажденной меди

Электролит	σ_B , МПа	δ , %	$\sigma_{\text{нп}}$, МПа **	HV	ρ , мкОм·см	Характерные особенности меди
Сернистый (толщина 0,3—0,4 мм) и цианистый (толщина 0,04—0,05 мм)	450—630	4—18	—12 или +36—55	131—159	1,75—2,02	Высокая прочность
Сернистый и цианистый с органическими и неорганическими добавками	350—550	0—10	—42 или +35	193—350	1,96	Высокая твердость
Сернистый и фторборатный без добавочных агентов	180—270	15—41	—5 ÷ +160	48—64	1,70—1,73	Низкое электрическое сопротивление
Сернистый при низкой плотности тока	140—230	8—24	—0,8 ÷ +0,6	56—57	1,71—1,72	Низкие внутренние напряжения
Сернистый и цианистый с блескообразователями	360	14—19	+20	128—137	1,82	Хороший блеск
Сернистый фторборатный, пиросульфатный, цианистый с добавками и без них **	225—300	26—39	—5 ÷ +29	55—106	1,73—1,76	Высокая термостойкость

* Знак минус обозначает напряжения сжатия, плюс — напряжения растяжения.

** Осадки, изменяющиеся по длине 0,02% после нагрева до 400°С.

10. Неполадки в электролитах меднения и способы их устранения

Неполадки	Причина неполад	Способ устранения
Сильное выделение H_2 на деталях и медленное осаждение или отсутствие осаждения меди На отдельных участках деталей явление литтинга в форме грушевидных точек и вертикальных блестящих полос	Цианистый электролит Большой избыток свободного $NaCN$, мала концентрация солей меди Загрязнение электролита органическими веществами (столярный клей, декстрин, подпиральная паста)	Определить анализом содержания свободного $NaCN$ и добавить медные соли 1. Вести в электролит активированный древесный уголь 0,5 г/л 2. Применить реверсирование тока (хотя бы временно) в ручную
На анодах белый налет. Электролит у анодов имеет голубой цвет	1. Недостаток свободного $NaCN$ 2. Недостаточная площадь анодов	1. Довести содержание свободного $NaCN$ до 10—15 г/л 2. Зачистить аноды и добавить новые
На анодах коричневый или голубой налет Быстрое снижение содержания солей меди в электролите	Недостаточно количество анодов в ванне 1. Отсутствие свободного $NaCN$ 2. Пассивирование анодов	Зачистить аноды и дополнительно завесить новые 1. Довести содержание свободного $NaCN$ до 10—15 г/л 2. Добавить аноды или заменить новыми Снизить i_k
Темно-красный слой медного покрытия Высокая пористость и шероховатость медного слоя	Высокая i_k Загрязнение электролита взвешенными примесями или анодным шлаком	Очистить электролит декантацией или фильтрованием
Высокая пористость медного слоя. Аноды и стенки ванны на уровне электролита покрыты белым налетом Покрытие отслаивается	Накопление в электролите осадков более 100 г/л вследствие усиленного разложения цианистых солей	Выпарить электролит до половины объема, охладить до 5—10°С и декантировать. Осадок соды удалить с добавкой $FeSO_4 \cdot 7H_2O$
Появление: коричневых пятен на деталях, покрытие порошкообразное Покрытие шероховатое	Некачественная подготовка поверхности деталей Низкое значение рН электролита (меньше 8)	Улучшить обезжиривание и активирование Откорректировать рН добавлением 10% КОН
Малая степень блеска	Механические загрязнения в электролите Несоответствие между плотностью тока и температурой, недостаток блескообразователя в электролите	Профильтровать раствор с добавлением активированного угля Откорректировать плотность тока по отношению к температуре (или наоборот). Добавить в электролит блескообразователь
Аноды становятся коричневого или ярко-красного цвета	Недостаток в электролите лимонной кислоты или свободного пирофосфата	Откорректировать электролит согласно данным анализам

меди осаждают из электролита № 7 с низкой концентрацией меди, а второй — из электролита № 4

Для аммиачных электролитов характерна также низкая устойчивость состава вследствие сильного испарения, а также необходимость в мощной вытяжной вентиляции от ванн меднения.

В отличие от указанных электролитов покрытия, полученные из полиэтиленполиаминового электролита, обладают прочным сцеплением со стальной основой. Но они уступают пирофосфатным электролитам по рассеивающей способности. Данные

о рассеивающей способности некоторых электролитов, измеренные на разборном катоде в шелевой ячейке, приведены в табл. 7.

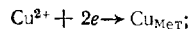
Для кислых в нецианистых электролитов зависимость скорости осаждения от плотности тока при различном выходе по току приведена в табл. 8

Медные покрытия, осаждаемые из различных электролитов, отличаются по своим свойствам (табл. 9)

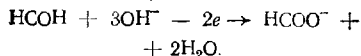
Основные неполадки при меднении в цианистых и пирофосфатных электролитах приведены в табл. 10.

ХИМИЧЕСКОЕ МЕДНЕНИЕ

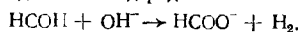
Для получения тонкого токопроводящего слоя меди химическим восстановлением меди из растворов ее солей применяют щелочные растворы меди в виде комплексных соединений, а в качестве восстановителя используют формальдегид, 40 %-ный раствор которого называют формалином. Химическое восстановление меди связано с протеканием на каталитических участках поверхности одновременно процессов катодного восстановления меди и анодного окисления формальна по реакциям:



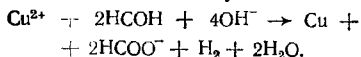
на анодных участках



Частично формалин окисляется в щелочной среде до муравьиной кислоты с выделением водорода

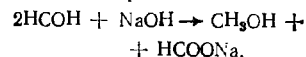


Суммарная реакция процесса восстановления меди следующая:



Помимо расхода на восстановление меди, формалин расходуется также

на реакцию Канцарро с образованием метилового спирта и муравьинокислого натрия:



Составы растворов химического меднения представлены в табл. 11.

Раствор № 1 содержит пониженное количество меди; при плотности загрузки деталей 2,5—4 дм²/л скорость осаждения меди 0,5—0,8 мкм/ч; продолжительность меднения 20—30 мин; раствор отличается стабильностью. Раствор № 2 характеризуется большой скоростью осаждения меди. При плотности загрузки 2—2,5 дм²/л она составляет 2—4 мкм/ч; продолжительность меднения 10—15 мин. Раствор № 3 по сравнению с предыдущими предназначен для осаждения более толстых слоев меди и содержит в качестве комплексообразователя более дешевой продукт — трилон Б; раствор стабилен к работе. Раствор № 4 устойчив при длительной работе, обеспечивает получение мелкокристаллической структуры меди, по условиям работы аналогичен раствору № 1. Раствор № 5 (Лимеда ХМС) отличается высокой скоростью меднения (4—6 мкм/ч) при достаточной стабильности раствора и хорошим качестве покрытия. Плотность загрузки 1 дм²/л. Необходима периодическая или не-

11. Составы растворов химического меднения

Компоненты, г/л, и рН раствора	№ раствора				
	1	2	3	4	5
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	10—15	25—35	25—35	10—15	25—35
$KNaC_4H_4O_6$	50—60	170—180	—	—	—
Трилон Б	—	—	40—50	—	50—70
Натрий лимоннокислый трехзамещенный	—	—	—	60—85	—
$NaOH$	10—15	40—50	30—40	6—7	20—25
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	2—3	25—35	20—30	2—3	—
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	2—3	4—6	—	2—3	—
Формалин, мл/л	15—20	20—25	20—25	8—10	40
C_2H_5OH	—	10—15	—	—	—
$K_2[Fe(CN)_6]$	—	—	0,04—0,06	—	—
$Na_2S_2O_8$, мг/л	0,5—1,0	1,0—3,0	—	—	—
Натрия дигидротрикарбамат	—	—	15—20	10—15	0,01
Феррицианид	—	—	—	—	—
Этилендиамин (10% -ный раствор)	—	—	10—25 мл/л	—	0,03 0,1
рН	12,6—12,8	12,8—13,0	12,5—12,8	12,2	12,5—12,7

12. Основные неполадки при химическом меднении и способы их устранения

Неполадки	причина неполадок	способ устранения
Наличие непокрытых участков на деталях	1. Образование газовых мешков, неравномерное омывание деталей раствором 2. Плохая смачиваемость в растворах сенсibilизирования и активирования 3. Неравномерное травление деталей	1. Производить встряхивание деталей в ванне 2. Улучшить подготовку деталей, откорректировать растворы 3. Улучшить качество травления
Осаждение меди не происходит	1. Низкое значение показателя pH 2. Недостаток формалина в растворах 3. Избыток стабилизатора	1. Подщелочить раствор 2. Добавить в раствор формалин 3. Добавить свежий раствор без стабилизатора
Слой меди шероховатый и темный	1. Перегралена поверхность деталей 2. Высокий показатель pH раствора Недостаточная промывка после сенсibilизации	1. Уменьшить время травления 2. Добавить H ₂ SO ₄ Улучшить качество промывки
Покрyтие пятнистое	Плохая очистка ванн, наличие меди или других осадков восстановления металла	Отфильтровать раствор, очистить стенки ванны раствором HNO ₃
Самостоятельное осаждение металла на стенках ванны и в объеме раствора	1. Низкая концентрация металлов в растворах сенсibilизации, активирования и химического меднения 2. Понижение температуры всех растворов	1. Откорректировать растворы 2. Подогреть растворы сенсibilизации, активирования и химического меднения

прерывная фильтрация со скоростью 1 объем электролита в час. Раствор пригоден для длительного использования при корректировке его состава.

Основные неполадки в работе ванн химического меднения и способы их устранения представлены в табл. 12.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ

Латунные покрытия (сплав медь — цинк) применяются в основном для декоративных и защитных целей при нанесении их на сталь и улучшения прочности сцепления резины со сталью и другими металлами.

Для осаждения латунных покрытий широко применяют цианистые электролиты. Наряду с высокой рассеивающей способностью в них

полностью исключается возможность контактного выделения металлов при покрытии стальных деталей.

Из нецианистых нетоксичных электролитов латунирования получил распространение лишь пиррофосфатный электролит. Составы электролитов для осаждения сплавов медь—цинк приведены в табл. 13.

Состав полученных покрытий соответствует марке анодов.

Для всех цианистых электролитов отношение анодной площади к катодной должно быть 2 : 1. Допускается электроосаждение с реверсивным током (t_k : t_a = 10 : 1

Электролитически осажденные сплавы медь — олово (бронзовые покрытия) нашли практическое применение в двух составах: с содержанием 10—20 и 40—45 % олова. Покрытия с относительно малым содержанием олова применяются для защиты отдельных участков деталей при азотировании стали. Подобные покрытия более эф-

13. Составы электролитов (г/л) и режимы осаждения сплавов медь—цинк

Компоненты электролита и режим	№ электролит				
	1	2	3	4	5
CuCN	32—45	15—25	35—55	—	50—65
ZnCN	32—45	7—11	9—15	—	5—7
NaCN _{общий}	15—23	8—12	8—12	—	8—12
Na ₂ CO ₃	—	10—30	10—30	—	—
Na ₂ SO ₄	—	5—10	5—10	—	—
NaOH	—	—	—	—	25—35
NH ₄ OH (25 %-ный раствор)	—	—	0,3—1,0	—	0,3—1,0
KNaC ₄ H ₄ O ₆	—	—	—	—	40—45
CuSO ₄ ·5H ₂ O	—	—	—	4,8—6,2	—
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	—	—	—	4,4—6,0	—
Na ₂ P ₂ O ₇	—	—	—	50—60	—
H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O	—	—	—	10—15	—
H ₃ BO ₃	—	—	—	4—5	—
t, °C	60—70	15—30	15—30	15—30	50—55
i _{кр} , А/дм ²	1,2—1,5	0,2—0,5	0,3—1,0	0,8—1,2	2—3
СН, мм/мин	0,25—0,30	0,04—0,07	0,05—0,10	0,15—0,20	0,4—0,6
Аноды из сплавов	Л62	Л62	Л70	Л70	Томпак

фективно предотвращают диффузию азота в сталь, чем медные или оловянные покрытия. Как самостоятельные покрытия бронза наносится на подшипники в качестве антифрикционного материала. Бронзовые покрытия рекомендуются также для замены подслоя меди и в особенности никеля при защитно-декоративном покрытии.

Белая бронза (40—45 % олова) благодаря своему приятному серебристому цвету, твердости и сопротивлению потускнению применяется для покрытия столовых приборов. Белая бронза тускнеет намного медленнее серебра и значительно более износостойка.

Наибольшее применение для осаждения сплавов медь—олово нашли цианисто-цианидные электролиты (табл. 14).

В качестве анодов применяется бронза того же состава, что и катодный осадок. Для электролита № 6 рекомендуется также коррозионно-стойкая сталь 12Х18Н9Т или никель.

Из других покрытий сплавами меди известны составы электролитов для осаждения покрытий медь — свинец, медь — кадмий, медь — никель, медь — никель — цинк, медь — олово — цинк, применяемые как для защитно-декоративной отделки, так и для специальных целей.

14. Составы электролитов (г/л) и режимы осаждения сплавов медь—олово

Компоненты электролитов и режим	№ электролита						
	1	2	3	4	5	6	7
CuCN	43	35	27—37	40	11	15—22	17
Na ₂ SnO ₃ ·3H ₂ O	11	38	30—55	20	90	100—125	112
NaCN _{общий}	41	54	—	65	27	—	34
NaCN _{своб}	15	15	—	20	16	—	15
NaOH	7,5	7,5	8—10	7,5	16	14—16	—
KNaC ₄ H ₄ O ₆	—	—	—	—	—	—	37
KCN _{своб}	—	—	20—25	—	—	15—25	—
t, °C	65	65	60—70	60	65	60—70	65
i _{кр} , А/дм ²	2—3	3	1—3	0,1—8	3	1,5—30	3
pH	—	12,6	—	13	—	—	13,5
Содержание олова в сплаве, %	6	10	12	15	40	40	84

УДАЛЕНИЕ НЕДОБРОКАЧЕСТВЕННЫХ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ

Для снятия медно о слоя с поверхности деталей рекомендуется погружать их в растворы, содержащие органические (нитроароматические соединения и неорганические оксиды), составы которых приведены в табл. 15.

В качестве нитроароматических соединений в растворах № 1 и 2 можно

использовать нитробензойную и нитробензолсульфоновую кислоты, нитрохлорбензол, нитроанилин и т. п.

При удалении медных покрытий следует учитывать, что по мере выработки составов растворов скорость растворения уменьшается.

Все указанные растворы пригодны для удаления медных покрытий со стали, а растворы № 3, 4 и 6, кроме того, и с поверхности цинковых сплавов.

15. Состав растворов и электролитов (г/л) для удаления медных покрытий и режимы работы

Компоненты электролитов и режимы	№ раствора (элект. цинка)					
	1	2	3	4	5	6*
Нитроароматическое соединение	60	90	—	—	—	—
NaCN	120—160	—	—	—	90—90	—
NaOH	0—25	—	—	—	15	—
Диэтилентриамин	—	150	—	—	—	—
NH ₄ Cl	—	50	—	—	—	—
CrO ₃	—	—	480	200—300	—	—
H ₂ SO ₄	—	—	64	—	—	—
(NH ₄) ₂ SO ₄	—	—	—	70—100	—	—
t, °C	60—65	80	20—70	15—30	20—25	20—25
i _{кат.} , А/дм ²	—	—	—	8—10	—	7—14
CP, мкм/ч	70—80	40	50 (20° С) 300 (70° С)	240 35 (без тока)	50	—

* Отношение $C_{CrO_3} : C_{SO_4^{2-}} = 100 : 1$

Глава 6.

НИКЕЛИРОВАНИЕ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Никелевые покрытия применяют в различных отраслях промышленности. Широкое использование никеля в гальванотехнике объясняется его физико-механическими и химическими свойствами. Никель — серебристо-белый металл с сильным блеском, имеет атомную массу 58,71; его отражательная способность в видимой части спектра 58—62%, плотность 8900 кг/м³, температура плавления 1452 °С, удельная теплоемкость 0,48 × 10⁹ Дж/(кг·К), температурный коэффициент линейного расширения 12,5 · 10⁻⁶ К⁻¹, удельное электропроводление 9,068 · 10⁻⁶ Ом·м. Никель ферромагнитен, обладает переменной валентностью (двух- и трехвалентный); его электрохимический эквивалент 1,095 г/(А·ч), стандартный потенциал равен —0,25 В. По отношению к воде и воздуху при обычной температуре очень устойчив. На никелевой жести при нагревании на воздухе появляются цвета побежалости вследствие образования тонкой твердой и эластичной пленки NiO.

Разбавленные кислоты действуют на Ni менее энергично, чем на Fe, однако он легко растворим в разбавленной HNO₃. Концентрированная HNO₃ пассивирует его. В растворах щелочей он устойчив при всех концентрациях и температурах. Обладает коррозионной устойчивостью в растворах некоторых органических кислот и минеральных солей.

Цели никелирования следующие: защита основного металла от коррозии, его декоративная отделка, повышение поверхностной твердости.

При толщине никелевого покрытия 0,125 мм основной металл детали уже предохраняется от воздействия промышленных газов и растворов; при менее сильной агрессивной среде достаточен слой толщиной 0,05—0,1 мм.

Толщина никелевых покрытий на различных металлах предусмотрена ГОСТ 9.073—77*.

Никелевые покрытия наносят на Fe, Cu, Ti, Al, Be, W и другие металлы и их сплавы.

Никель, являясь защитно-декоративным покрытием, в паре Ni—Fe может защищать Fe от коррозии только при условии полной беспористости покрытия, так как у него более положительный потенциал. Для получения беспористых покрытий применяют последовательное осаждение нескольких слоев одного и того же металла или другого металла из различных по составу электролитов. У многослойных покрытий поры каждого слоя обычно не совпадают с порами соседних слоев. Многослойные покрытия позволяют также снизить расход никеля в результате применения более дешевого металла, как, например, Cu.

Электроосаждение Ni всегда сопровождается значительной катодной и анодной поляризацией, которая зависит как от состава электролита, так и от режима ведения процесса. При пассивации анодов уменьшается концентрация ионов Ni в прикатодном пространстве, что приводит к снижению выхода по току. Введение ионов Cl⁻ в электролит снижает анодную поляризацию, так как ионы Cl⁻, разряжаясь на аноде, растворяют пассивную пленку анода, тем самым снижают анодную поляризацию. Ионы Cl⁻ вводятся в виде NiCl₂, NaCl или KCl. В свою очередь, повышенное содержание Cl⁻ увеличивает растворимость анода, а это приводит к нестабильности работы ванны и увеличению pH в катодном пространстве. Поэтому повышенное содержание Cl⁻ также нежелательно, как и пониженное.

При электроосаждении Ni из кислых растворов наряду с Ni на катоде выделяется и H₂, за счет чего в прикатод-

ном пространстве повышается pH, а это может привести к образованию хрупких и шероховатых поверхностей Ni, что связано с соосаждением основных солей Ni.

С другой стороны, увеличение кислотности электролита приводит к снижению рассеивающей способности электролита и выхода по току ввиду расхода энергии на восстановление ионов H_2 . Выделение последнего ухудшает свойства получаемых осадков. Образуется пористый шероховатый осадок с питтингом. Поэтому, как правило, никелирование проводят при pH электролита в пределах 4,0—5,5.

Чистоту никелевых электролитов поддерживают непрерывной фильтрацией, их селективной и периодической химической очисткой, а также зачехлением анодов.

Для стабильной работы анодов, т. е. для равномерного растворения анодов, их подвергают термообработке и придают эллиптическую или ромбовидную форму. Эти факторы сказываются на скорости растворения Ni, а поэтому и на качестве получаемых осадков.

Кроме того, применяются аноды в виде кусочков металла размером $25 \times 25 \times 5$ мм. Эти аноды равномерно растворяются. Их помещают в титановые корзины, на которые надевают мешки из полипропиленовой ткани. Соотношение $S_a : S_k$ при электролизе необходимо поддерживать 2 : 1.

Для приготовления электролита никелирования необходимо чистую ванну промыть раствором 3—5 %-ной H_2SO_4 или HCl в течение 2—4 ч при температуре 50—60 °C. Слить раствор кислоты и ванну тщательно промыть деминерализованной водой. Залить ванну на $\frac{1}{2}$ объема деминерализованной водой и подогреть до 70 °C. Засыпать в ванну необходимое количество H_3BO_3 , растворить ее при перемешивании. Затем засыпать в ванну необходимое количество $NiSO_4 \times 7H_2O$ и $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ и растворить их при температуре 70 °C. Долить деминерализованную воду до уровня ванны и добавить блескообразующие добавки. Довести до необходимого значения pH электролита, добавляя $NiCO_3$ или H_2SO_4 порциями (порция карбоната никеля — 0,5 кг, порция H_2SO_4 — 200 мл).

ПРИМЕНЯЕМЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

На практике чаще всего пользуются кислотными электролитами, которые подразделяются на сернокислые, хлористые, сульфаминовокислые (сульфаматные), кремнефтористоводородные, борфтористоводородные и др.

Щелочные электролиты, используемые на практике, делятся на питратные, этилендиаминовые, тартратные и др.

Зависимость физико-механических свойств осадков никеля от состава электролита приведена в табл. 1.

Сернокислые электролиты, широко применяемые во многих отраслях промышленности, имеют разнообразный состав и режим работы ванн для получения покрытий с различными заданными свойствами. Эти электролиты весьма чувствительны к отклонениям от принятого режима работы ванны и к наличию посторонних примесей в электролите.

Основным компонентом сернокислых электролитов является $NiSO_4 \times 7H_2O$. Если концентрация $NiSO_4 \times 7H_2O$ не превышает 200 г/л, то для повышения электропроводности электролита вводят Na_2SO_4 или $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, что способствует получению пластичных никелевых покрытий.

Скорость осаждения никеля определяют по табл. 2.

Для поддержания постоянства pH в электролит вводят H_3BO_3 или CH_3COONa . Если процесс ведется при более низком pH, то в качестве буферных добавок применяют фторсодержащие соединения (NaF , $Ni(BF_4)_2$).

В табл. 3 приведены наиболее часто применяемые электролиты, которые устойчивы в работе и при соблюдении режима работы и систематической очистке от вредных примесей могут использоваться в течение нескольких лет.

Во время электролиза для электролитов № 3 и 4 необходимо выполнять перемешивание, а для электролита № 4 и непрерывное фильтрование.

Для четкой работы ванны следует поддерживать постоянство состава электролита. Добавление сульфата никеля, борной кислоты и хлоридов

1. Состав никелевых электролитов и физико-химические свойства осадков

Электролит	Компоненты	С, г/л	pH	t, °C	$i_{кр}$, А/дм ²	HV	σ _р , МПа	Относительное удлинение, %
Сернокислый (Уоттса)	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$ $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ H_3BO_3	300 45 38	1,5—4,5	45—65	2,5—10	140—160	385	30
Твердого никелирования	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$ NH_4Cl H_3BO_3	180 25 30	4,0—5,0	43—60	2—10	350—500	1650	5,8
Хлоридный	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ H_3BO_3	300 38	2,0	50—70	2,5—10	230—260	700	20
Хлоридно-сульфатный	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$ $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ H_3BO_3	200 175 40	3,0	33—50	1,2—5,4	130—150	450	23—33
Хлоридно-ацетатный	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ $Ni(C_2H_3O_2)_2$	135 105	4,5—4,9	30—50	2—10	350	1400	10
Фторборатный	$Ni(BF_4)_2$ HBF_4 H_3BO_3	75 37 30	2,0—3,5	40—80	4—10	183	520	15—30

производят с учетом данных химического анализа электролита.

Поддержание постоянства pH электролита проводится добавлением 3 %-ного раствора NaOH или H_2SO_4 .

Качество получаемых осадков ухудшается с накоплением в электролите таких примесей, как Fe, Zn, Cu, органические соединения. Недопустимо содержание Fe более 0,1 г/л. Для его удаления из электролита последний подогривается до 50—60 °C с H_2O_2 при интенсивном перемешивании сжатым воздухом. Последующее подщелачивание раствора до pH 6,0 приводит к осаждению окисленного Fe в виде $Fe(OH)_3$ на поверхности которого адсорбируются органические примеси. Осадок отфильтровывают.

Содержание Cu недопустимо более 0,02 г/л. Для ее удаления применяют либо метод цементации посредством фильтрования электролита через слой порошкообразного Ni, либо электролит подкисляют до pH 2,5—3 и при плотности тока до 0,1 А/дм² осаждают Cu на катод.

Zn при содержании его более 0,01 г/л осаждают добавлением мела или $Ca(OH)_2$, добавляя pH до 6,1—6,3. Оса-

ждение ведется при интенсивном перемешивании. При этом наряду с Zn осаждаются примеси Fe и Cu.

Для удаления органических соединений в ванну вводят измельченный древесный уголь из расчета 2—3 г/л. Вводом дополнительных компонентов в сернокислые электролиты можно получать покрытия с индивидуальными свойствами.

ИХХТ АН Литовской ССР разработан процесс получения сербистоматового никелирования Лимеда

2. Скорость осаждения никеля, мкм/ч

Плотность тока, А/дм ²	Было по току, %					
	50	60	70	80	90	95
0,5	3,1	3,7	4,4	5,0	5,6	5,9
1,0	6,3	7,4	8,7	10,0	11,2	11,8
2,0	12,5	14,9	17,6	20,0	22,4	23,6
3,0	18,8	22,3	26,2	29,9	33,6	35,6
4,0	25,1	29,8	34,9	39,9	44,8	47,2
5,0	31,4	37,2	43,7	49,8	56,0	59,0
10,0	62,8	74,4	87,3	99,7	112,0	118,0

3. Составы сернокислых электролитов (г/л) и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита			
	1	2	3	4
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	70—75	140—150	140—200	400—420
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	—	—	30—40	—
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	40—50	80—100	60—80	—
H_2BO_3	25—30	25—30	25—40	25—40
NaCl	5—10	—	—	—
NaF	—	—	—	2—3
$t, ^\circ\text{C}$	17—27	27—32	27—62	52—67
$i_{\text{K}}, \text{A/дм}^2$	0,5—1,0	0,8—2	0,5—2	5—10
pH	5,6—5,8	5,0—5,5	5,2—5,8	2—3

НСМ-1. Осадки имеют мягкий бархатистый вид (велюров-никель).

При этом применяют электролит следующего состава (г/л):

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	200—300
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30—60
H_2BO_3	25—35
органические сульфосоединения	1—3
композиция НИС-1	0,05—0,18
Режим осаждения: $i_{\text{K}} =$	$3 \pm 5 \text{ A/дм}^2; t = 50 \pm 60^\circ\text{C}$

Для получения твердых и износостойких покрытий применяют электролит, содержащий соединения фосфора; поэтому осадки содержат до 10 % фосфора и обладают твердостью до 550. При нагревании до 300—400 °С в течение 1 ч твердость покрытия возрастает до 1000—1200. Коэффициент трения у этих покрытий по стали и чугуну на 30 % ниже, чем у хромовых покрытий.

Состав этого электролита следующий (г/л):

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	180—200
H_2PO_4	40—45
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25—30
NaH_2PO_4	5—10
H_2BO_3	20—30
Режим осаждения: $i_{\text{K}} =$	$8—12 \text{ A/дм}^2; t = 50—60^\circ\text{C}; \text{pH } 2—3$

Сульфаминовые электролиты позволяют получать осадки с наивысшей прочностью сцепления со сталью; осадки получают пластичные без внутренних напряжений.

Состав сульфаминового электролита следующий (г/л):

$\text{Ni}(\text{HSiF}_6)_2$	280—300
H_2BO_3	25—30
NaCl	12—16

моющее средство «Прогресс или ОС-20, мл/л 2—3
пара толуолсульфамид 1,5—2
Режим осаждения: $i_{\text{K}} =$
 $= 5 \text{ A/дм}^2; t = 40—45^\circ\text{C}; \text{pH } 4—4,5$

Из другого электролита этого типа можно получить никель с высокой скоростью осаждения. Состав электролита (г/л) следующий:

$\text{Ni}(\text{H}_2\text{NSO}_3)_2$	350—650
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3—7
H_2BO_3	10—30
Режим осаждения: $i_{\text{K}} =$	$1—80 \text{ A/дм}^2; t = 35—65^\circ\text{C}; \text{pH } 3,5—4,5$

Соотношения между температурой приведенного выше электролита, плотностью тока и скоростью осаждения следующие:

$t, ^\circ\text{C}$	35	40	45	50	55	60	65
$i_{\text{K}}, \text{A/дм}^2$	1,1	2,7	4,3	8,1	13,5	17,8	21,5
СП, мм/ч	12	31	50	94	156	206	250

Борфтористоводородные и кремнефтористоводородные электролиты применяются для скоростного осаждения Ni. Получаемые осадки светлые и эластичные. В табл. 4 приведены составы этих электролитов.

4. Состав электролита (г/л) и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита	
	1	2
$\text{Ni}(\text{HSiF}_6)_2$	400—700	—
$\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$	—	300—400
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25—50	10—15
H_2BO_3	30—40	10—15
pH	0,5—1	3,0—3,5
$i_{\text{K}}, \text{A/дм}^2$	До 15	До 20
$t, ^\circ\text{C}$	20—50	45—55

5. Составы электролитов (г/л) и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита		
	1	2	3
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	140—200	240—300	330
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30—40	30—40	45
H_2BO_3	30—40	30—40	38
Na_2SO_4	60—80	—	—
pH	5,2—5,8	5,4—5,8	1,5—1,5
$t, ^\circ\text{C}$	20—35	40—60	45—60
$i_{\text{K}}, \text{A/дм}^2$	1—2	2—5	2,5—10

Часто никель наносят в качестве подслоя, например, при хромировании. Электролит в этом случае имеет следующий состав (г/л):

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	300
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	60
H_2BO_3	40
1,4-бутандиол, мл/л	1,75
сахарин	1,0
фталамид, мл/л	0,12
Режим осаждения: $i_{\text{K}} =$	$5 \text{ A/дм}^2; \text{pH } 4—4,8$

Для получения матовых покрытий используют электролиты типа Уотса. При всем их многообразии они по своему составу мало отличаются от стандартных (табл. 5).

Гальванические матово-никелевые покрытия не имеют посторонних включений, в них мало пор, они обладают высокой коррозионной стойкостью, которую можно сравнить лишь со стойкостью кованого никеля.

Матовый однослойный никель обычно наносят в том случае, когда необходимо защитить детали от коррозии без декоративной отделки.

БЛЕСТЯЩЕЕ НИКЕЛИРОВАНИЕ

Для получения защитно-декоративного покрытия на деталях, не требующих высокой антикоррозионной стойкости, применяют электролиты блестящего никелирования. Для этих покрытий характерны повышенные твердость и износостойкость.

Основные недостатки блестящих покрытий (в сравнении с матовыми) — сильное наводороживание гальванического осадка и покрываемого металла, большое количество примесей

в осадке, повышенные значения внутренних напряжений и поэтому пониженная коррозионная стойкость с присущим склонностью осадка к растрескиванию. Несмотря на все эти недостатки, метод получения зеркально блестящих поверхностей широко распространен, так как при его применении отпадает трудоемкая операция механического полирования поверхности и значительно повышается плотность тока, приводящая к интенсификации гальванических процессов.

В качестве блескообразователей и выравнивателей широко используются сульфосоединения. При электроосаждении в целях сульфосоединения претерпевают ряд превращений, в результате чего в качестве конечного продукта образуется сульфамид Ni.

Добавка блескообразователей может приводить к резкому снижению степени наводороживания Ni. К таким добавкам относится сахарин.

Содержание серы в никелевых покрытиях сказывается на напряжении сжатия, на изменении внутренних напряжений, твердости осадка и других свойствах осажденного металла.

Наиболее широко распространенные получают сернокислые электролиты блестящего никелирования (табл. 6).

К сернокислым электролитам можно отнести еще раствор с высокой кроющей способностью, обеспечивающей блеск на покрытиях и выравнивание в микроуглублениях. Его состав следующий (г/л):

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	260—320
H_2BO_3	30—40
пара толуолсульфамид	1,5—2
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10—12
фталевый ангидрид	0,2—0,5
моющее средство «Прогресс»	0,003—0,005
1,4-бутандиол	1,0—1,5
Режим осаждения: $i_{\text{K}} =$	$2 \pm 8 \text{ A/дм}^2; t = 45 \pm 50^\circ\text{C}; \text{pH } 4,5—5$

Электролит, обеспечивающий интенсивность процесса и позволяющий получать эластичные, хорошо сцепленные с основой блестящие выровненные покрытия, имеет следующий состав (г/л):

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	240
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	45
H_2BO_3	30
ацетилаид, бензолсульфамид	1—2
1,4-бутандиол	0,2—0,6
Режим осаждения: $\text{pH } 3,5—5,5;$ $t = 18 \pm 50^\circ\text{C}; i_{\text{K}} = 0,8 \pm 9 \text{ A/дм}^2$	

6. Составы сернистых электролитов (г/л) блестящего никелирования и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	350—360	250—300	250—300	200—300	90	200—300	280—300	250—300	240	120—150
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50—60	50—60	10—16	40—60	200	3—15	50—60	10—15	45	—
H_2BO_3	25—40	25—40	25—40	35—40	40	25—30	30—40	30—40	30	30—40
Сахарин	1,0—2,0	1,0—2,0	0,2—0,5	0,7—1,5	0,7—1,5	—	1,2—1,5	1,0—1,5	0,2—0,6	0,4—0,7
1,4-бутидиол (100%-ный)	0,15—0,7	0,18—0,3	—	0,7	0,7	—	0,7	—	—	—
Формалин	0,08—0,12	—	—	0,09	0,08—0,1	—	0,08—0,12	—	—	—
Формальдегид	—	0,02—0,04	—	—	—	4,6	—	0,01—0,03	—	—
Хлорамин Б	—	—	0,5—1,2	—	—	1,15	—	2,0—2,5	—	—
Натриевая соль 1,5-нафталендисульфокислоты	—	—	2,0—2,5	—	—	—	—	—	—	—
Моющая жидкость «Прогресс» или препарат СС-20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ацетанлид, бензосульфанилгид	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NH_4SCN	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Баритуровая кислота	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
pH А/дм ²	4,0—4,8	4,5—4,8	4,5—5,5	4,0—4,8	4,0—4,8	5,8—6,3	4,2—4,8	4,5—5,5	3,5—5,5	—
$t, ^\circ\text{C}$	3—8	3—8	2,5—3,5	4,0—6,0	4—6	1—2	4,5—5	3—5	0,8—9	—
$i_K, \text{A/дм}^2$	52—62	52—62	42—52	55—60	50—60	20—30	50—60	45—60	18—50	—

Примечания: 1. Электролиты № 1—3 рекомендуются ГОСТ 9.047—75. 2. Непрерывное перемешивание, фильтрование и селективная очистка электролитов являются обязательными.

7. Составы электролитов (г/л) блестящего никелирования

Компоненты электролита	Электролит		
	Лимеда НБ-1	Лимеда НБ-2	Лимеда НБ-3
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	280—320	280—320	280—320
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40—60	40—60	40—60
H_2BO_3	30—40	30—40	30—40
Сахарин	1,5—2,5	1,5—2,5	1,5—2,0
1,4-бутидиол	0,12—0,2	0,02—0,03	0,05—0,2
НИБ-3 (30%), мл	—	7,5—8,8	—
НИБ-3 (20%), мл	—	—	5—10
НИБ-11	—	0,04—0,06	—
НИБ-12	—	—	0,0005—0,02

На основе хлористого никеля ИХХТ АН Литовской ССР разработан высокоэффективный электролит с хорошим блеском следующего состава (г/л):

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	300
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	80
сахарин	2—5
НИБ-3	0,8—1,0

Режим осаждения: $i_K = 2 \pm 8$ А/дм²; $t = 55 \pm 65$ °С.

Необходимы перемешивание и непрерывная фильтрация электролита. ИХХТ АН Литовской ССР разработан ряд электролитов с дсбавкой НИБ, которые приведены в табл. 7.

Электролиты НБ-2 и НБ-3 применяются для никелирования сложнопрофилированных деталей. Электролит НБ-2 обладает высокой выравнивающей способностью.

В табл. 8 приведены составы и режим работы сульфаминовых электролитов для получения блестящих покрытий.

8. Составы электролитов (г/л) и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита	
	1	2
$\text{Ni} (\text{H}_2\text{NSO}_3)_2$	300—400	400
$\text{Ni} (\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	—	0,237
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	12—15	—
H_2BO_3	25—40	30
Натрия лаурилсульфат	0,1—1,0	0,12
$t, ^\circ\text{C}$	52—62	50
pH	3,6—4,2	4,0
$i_K, \text{A/дм}^2$	5—12	2,7

Осадки, полученные из этих электролитов, пластичные, с малыми внутренними напряжениями.

Электролит № 1 утвержден ГОСТ 9.047—75.

МНОГОСЛОЙНОЕ НИКЕЛИРОВАНИЕ

К комбинированным никелевым покрытиям относятся биникель, триникель и силникель. Эти покрытия обладают более высокими защитными свойствами вследствие электрохимического взаимодействия отдельных никелевых слоев, входящих в комбинированное покрытие.

Механическая защита основного металла обусловлена различными структурами слоев никеля.

Биникель — двухслойное никелевое покрытие. Первый слой полублестящий столбчатой структуры без включения серы. Он должен быть мало-напряженным, по возможности максимально сглаженным, иметь незначительное число пор. Второй слой ламинарной структуры, блестящий, который содержит серу и поэтому более хрупкий.

Электрохимический потенциал верхнего слоя отрицательнее нижнего. Верхний слой выполняет роль анода по отношению к нижнему, тем самым защищая покрытие от коррозии.

Для нанесения нижнего полублестящего слоя используется электролит следующего состава (г/л):

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	230—280
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40—50
H_2BO_3	30—40

1,4-бунтидиол	0,15—0,3
1,4-бунтидиол (35 %-ный)	или до 0,3— 0,4 мл/л
калий бифтат или сульфосалициловая кислота	0,1—1,0
формалин (40 %-ный)	0,3— 0,8 мл/л

Режим осаждения: $i_k = 2 \pm 7$ А/дм²; $t = 50 \pm 60$ °С; рН 4,0—5,0.

Необходимы воздушное перемешивание и непрерывная фильтрация; нанесение второго слоя можно проводить без промежуточного промывания.

Второй слой наносится из обычного электролита блестящего никелирования и содержит около 0,08—0,1 % S. Хрупкость и повышенные внутренние напряжения верхнего слоя компенсируются эластичностью нижнего слоя.

ИХХТ АН Литовской ССР разработан процесс двухслойного никелирования с заполнителем Лимеда НД₃, являющийся одной из наиболее простых и экономически выгодных разновидностей многослойного никелирования, которые обеспечивают высокую коррозионную стойкость никелевых и никель-хромовых покрытий. Осаждение второго слоя никеля происходит в присутствии каолина.

Состав электролита (г/л) следующий:

	Полублестящее никелирование	Блестящее никелирование
NiSO ₄ ·7H ₂ O	250—300	250—300
NiCl ₂ ·6H ₂ O	40—50	40—50
или		
NaCl	10—15	10—15
H ₂ BO ₃	35—40	35—40
формалин (10 %-ный), мл/л	—	—
сахарин	0,25—0,6	—
1,4-бунтидиол (в пересчете на 100 %-ный)	—	1,5—2,0
Каолин КРХС	—	0,15—0,3
Режим осаждения:	—	0,2—1,0
рН	4,2—5,0	4,0—4,8
t , °С	40—50	50—60
i_k , А/дм ²	2—5	2—6
i_a , А/дм ²	До 2	До 1,5

Процесс проводится при перемешивании сжатым и очищенным от пыли воздухом.

При равной толщине покрытий двухслойные покрытия значительно отличаются от однослойных повышенной коррозионной стойкостью (обычно первый слой Ni имеет толщину, составляющую от 50 до 70 % общей толщины покрытия).

Триникель — трехслойное никелевое покрытие. Такое никелирование — один из самых современных и эффективных способов нанесения блестящих никелевых покрытий. Эти покрытия отличаются высокой коррозионной стойкостью, обусловленной разностью потенциалов между средним высокосернистым слоем и прилегающими нижним и внешним слоями никеля.

Процесс осуществляется в три стадии. Сначала наносится нижний полублестящий слой Ni. Толщина этого слоя составляет $\sim 1/2$ толщины всего никелевого покрытия. Затем без промежуточных промывок осаждается второй (средний) слой из обычного электролита никелирования, в составе которого имеются специальные серо-содержащие добавки, способствующие включению в промежуточный слой от 0,10 до 0,20 % S. При незначительной толщине средний слой (1—2 мкм) вследствие того, что он является анодом по отношению к верхнему и нижнему слою, делает трехслойное никелевое покрытие выгодно отличающимся от обычных блестящих и двухслойных никелевых покрытий своей более высокой коррозионной стойкостью.

Третий слой осаждается из любого применяемого электролита блестящего никелирования до достижения общей толщины покрытия 18—20 мкм.

Ниже приведен состав электролита (г/л) для получения среднего слоя при трехслойном покрытии:

NiSO ₄ ·7H ₂ O	280—300
NiCl ₂ ·6H ₂ O	40—60
H ₂ BO ₃	25—40
парааминобензолсульфамид	0,1—0,15
сахарин	0,5—0,6
Режим осаждения:	
$i_k = 2,5 \pm 3,5$ А/дм ² ; $t = 50 \pm 60$ °С;	
рН 4,2—4,7.	

Силикель — композиционное покрытие, получающееся соосаждением никеля и мелкодисперсных частиц, которые могут быть как электропроводными, так и неэлектропроводными. Соосаждение происходит вследствие захвата частиц растущими слоями металла. При последующем хромировании композиционного никелевого покрытия образуется микропористое хромовое покрытие. При этом происходит увеличение поверхности обнаженного Ni и понижается анодная плотность коррозионного то-

ка. Таким образом, растворение никеля происходит в поверхностном слое, не проникая в глубь покрытия, что значительно улучшает защитные свойства системы. В качестве мелкодисперсных частиц применяют различные вещества, в том числе — каолин, бентонит, карбиды кремния, хрома, вольфрама, оксиды кремния, алюминия, бориды, нитриды и т. п. Получаемое покрытие содержит до 10 % (и более) включенных частиц. Ниже приведены составы (г/л) наиболее распространенных электролитов силикелирования.

1. Лимеда НС-1:	
NiSO ₄ ·7H ₂ O	200—280
NiCl ₂ ·6H ₂ O	40—60
H ₂ BO ₃	30—35
сахарин	0,7—1,2
1,4-бунтидиол	0,2—0,3
каолин (высокосернистый)	0,3—2,0
Режим осаждения:	
$i_k = 2 \pm 8$ А/дм ² ; $i_a = 2,5$ А/дм ² ; $t = 50 \pm 60$ °С; рН 3—3,8.	
2. Лимеда НС-2:	
NiSO ₄ ·7H ₂ O	280—320
NiCl ₂ ·6H ₂ O	40—60
H ₂ BO ₃	30—35
сахарин	1,5—2,5
1,4-бунтидиол	0,15—0,3
каолин КРХС	1—2,0
аэросил А-380	0,1—2
Режим осаждения:	
$i_k = 2 \pm 7$ А/дм ² ; $i_a = 2$ А/дм ² ; $t = 50 \pm 60$ °С; рН 3—3,4.	

Перемешивание электролита — это интенсивный барботаж чистым сжатым воздухом. Фильтрация электролита с каолином и аэросилом проводится лишь при профилактической его очистке. Аноды можно применять как углеродистые непаассивирующиеся никелевые, так и кусковые электролиты-

ческие. Присутствие аэросила А-380 в электролите Лимеда НС-2 способствует более равномерному распределению частиц в силикелевом покрытии и соответственно микропор в хромовом слое.

При применении никелевых анодов, содержащих уголь, рН электролита необходимо поддерживать в интервале 3,0—3,4. При применении анодов (кусковых), загруженных в титановые корзинки и защищенных полипропиленовой тканью, рН электролита может быть равен 3,0—4,8.

ЧЕРНОЕ НИКЕЛИРОВАНИЕ

При введении соли цинка в никелевый электролит можно получить осадки черного цвета. Черное никелирование применяют для увеличения светопоглощения у покрываемых объектов. Такие покрытия применяют в оптической промышленности, в некоторых специальных отраслях машиностроения, а также для придания детали декоративного вида.

Черное никелирование имеет ряд недостатков — низкие показатели коррозионной стойкости, пластичности и прочности сцепления с покрываемыми деталями. Поэтому предварительно на деталь наносится слой Cu или светлого Ni.

Растворы для черного никелирования могут быть приготовлены на основе общепринятых никелевых электролитов (табл. 9) с добавлением солей Zn. Постоянство рН поддерживается 3 %-ным раствором H₂SO₄ или ZnCO₃.

9. Составы электролитов (г/л) и режимы работы

Компоненты электролита и режим	№ электролита		
	1	2	3
NiSO ₄ ·7H ₂ O	50—60	70—75	100—110
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	—	40—50	55—60
(NH ₄) ₂ SO ₄	15—20	—	55—85
Zn SO ₄ ·7H ₂ O	20—25	20—25	35—40
H ₂ BO ₃	—	20—25	—
C ₆ H ₅ (OH) (CO ₂ N)	2—3	—	—
NaCl	—	5—10	—
NH ₄ CNS	15—20	15—20	—
i_k , А/дм ²	0,1—0,15	0,1—0,15	0,05—0,15
рН	5—5,5	5,2—5,8	5,6—5,8
t , °С	18—25	18—25	20—30

В оптической промышленности для получения черного никелевого покрытия используют электролит следующего состава (г/л)

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	65—75
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	30—40
$\text{NiSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	45—50
NaCN	15
H_2BO_3	25

Режим осаждения: $i_k = 1,0 \div 1,5$ А/дм²; $t = 45 \div 55$ °С; аноды раздельные; $S_{\text{Ni}} : S_{\text{Zn}} = 1 : 1$.

Черные никелевые покрытия можно получать из сульфатного электролита следующего состава (г/л):

$\text{Ni}(\text{H}_2\text{NSO}_4)_2$	20—495
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{NSO}_4)_2$	6—120
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{NSO}_4$	10—480
тиоцианат натрия	1—50

Режим осаждения: $i_k = 0,1 \div 0,5$ перемешиваем до 2,3 А/дм²; $t = 19 \div 47$ °С; pH 2,6—6,1.

ХИМИЧЕСКОЕ НИКЕЛИРОВАНИЕ

Химические никелевые покрытия намного тверже электрохимических, что видно из следующих данных:

Тип покрытия	НУ
Электрохимическое	150—220
Электрохимическое твердое	380—480
Химическое фосфорсодержащее:	
необработанное	500—700
термообработанное	850—950
Химическое борсодержащее:	
необработанное	650—750
термообработанное	1000—1100

Предел прочности при растяжении у них выше. Расширение очень незначительно. Названные выше и другие свойства во многом зависят от содержания Р и В в осадочных никелевых сплавах, а значит, и от типа вани и режимов осаждения.

В водных растворах ванн должны содержаться соединения, поставляющие ионы никеля, а также восстановитель, который способствует восстановлению ионов никеля до металлического состояния. При обычных условиях оба компонента не реагируют между собой.

Осаждение металла начинается с введенным катализатором и поддержи-

вается им. С удалением катализатора реакция восстановления заканчивается.

Каталитическими свойствами обычно обладает деталь, на которую наносится слой металла. Саморазложение катализатора является функцией pH и температуры раствора.

При химическом никелировании предпочтение отдается таким восстановителям, как NaH_2PO_2 , соединениям борводорода (боранат натрия и некоторые другие соединения), а также гидросилимину, из которого Ni осаждается с наименьшим количеством примесей.

В настоящее время более широко применяют гипофосфитные ванны.

Осаждение никеля может производиться как из кислот, так и из щелочных растворов. Щелочные растворы отличаются высокой устойчивостью, простотой корректировки состава раствора. В этих растворах не наблюдается саморазряда, т. е. мгновенного выпадения порошкообразного никеля. Эти растворы пригодны к длительной эксплуатации.

Для оптимального осаждения Ni рекомендуется поддерживать определенное соотношение Ni и NaH_2PO_2 с учетом того, что на 1 г осаждаемого Ni расходуется 4—5 г NaH_2PO_2 .

Наиболее распространенные составы ванн химического никелирования и режимы обработки деталей в них приведены в табл. 10.

Катализаторами при химическом осаждении никеля из гипофосфитных ванн являются все металлы восьмой группы периодической системы (кобальт — только в щелочных растворах), а также Al, Be и Ti. Эти металлы можно никелировать без дополнительных операций.

Такие металлы, как Cu, Ag, Au, не обладают каталитическими свойствами, и их можно никелировать после предварительной подачи короткого импульса тока катода.

Сплавы подвергаются химическому никелированию, если в них главный компонент поддается никелированию. К ним относятся латунь, бронзы и другие медные сплавы, а также алюминиевые.

Если химическое покрытие некачественное, то его удаляют раствором разбавленной HNO_3 (1 : 1).

10. Составы растворов (г/л) химического никелирования и режимы работы

Компоненты раствора и режим	№ раствора						
	1	2	3	4	5	6	7
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30	45	24	30	30	40—50	—
NaH_2PO_2	10	20	—	30	10	10—20	8—10
Ацетат натрия	10	—	—	—	50	—	10—12
Цитрат натрия	45	50	40	100	—	40—50	—
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	40	—	—	—	До синей окраски	—
NH_4Cl	—	—	—	50	—	45—55	—
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	—	20	—	—	—	—	28—30
AlCl_3	—	50	27	—	—	—	—
pH	5,0	8—9	8—9	8—10	4—6	—	4—4,5
t , °С	82—12	80—90	45—50	90	90	80—88	90—92

ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Сплавы никель-кобальт обладают высокой химической стойкостью. Они устойчивы к коррозии, имеют декоративный внешний вид, обладают повышенной твердостью и сопротивлением износу. Эти сплавы применяются для магнитной записи звука вследствие специфических магнитных свойств.

Для осаждения магнитных покрытий Ni—Co применяют следующий электролит (г/л):

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	130—140
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	110—120
H_2BO_3	20—30
KCl	10—15

Режим осаждения: $i_k = 1 \div 1,5$ А/дм²; $t = 50 \div 60$ °С; pH 4,0—5,0; аноды из сплава Ni—Co с содержанием кобальта 40—50 %

Для нанесения защитно-декоративного покрытия Ni—Со используют электролит следующего состава (г/л):

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	20—25
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	10—15
NaHCO_3	30—35
H_2BO_3	30—40
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	2,5
формальдегид (40 %-ный)	1,0

Режим осаждения: $i_k = 4 \div 6$ А/дм²; $t = 60 \div 70$ °С; аноды из сплава Ni—Со. Кислоты H_2BO_3 и NaHCO_3 выполняют функцию буфера для поддержания pH 4,5. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ повышает блеск покрытия.

Кроме того, применяют электролит, состав которого следующий (г/л):

$\text{Ni}(\text{NH}_4\text{SO}_4)_2$	425—435
$\text{Co}(\text{NH}_4\text{SO}_4)_2$	24—26
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4—10
H_2BO_3	30—35

натрия лаурилсульфат 0,1—0,3
Режим осаждения: $i_k = 3 \div 10$ А/дм²; $t = 50 \div 55$ °С; pH 3,5—3,8.

Получаемые сплавы с содержанием никеля 70—80 % и кобальта 20—30 % имеют следующие физико-механические характеристики: микротвердость 420—510; предел прочности 1,2—1400 НПа; предел упругости 1,0—1100 НПа; предел текучести 1,2—1400 НПа; относительное удлинение 3,7—4,6 %.

Данный состав электролита и режим осаждения могут использоваться для осаждения магнитомягких покрытий на детали, являющиеся носителями информации в магнитных барабанах, дисках, лентах.

Раствор для химического осаждения сплава Ni—Со с добавлением двуокиси германия наряду с коррозионной устойчивостью осадков обеспечивает его более низкую температуру плавления. Состав электролита следующий (г/л):

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25—30
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25—30
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	12—15
диаммонийный аммиак	85—100
NH_4Cl	50—60
GeO_2	0,5—1,0
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25 %-ный)	До
	pH 8,5—9,0

Сплав никель—железо используют в качестве подслоя при нанесении никелевых покрытий, антикоррозионно-декоративного покрытия, а также при содержании железа в сплаве меньше 40 % как покрытие со специальными магнитными свойствами

11. Составы электролитов (г/л) и режимы осаждения сплавов никель — железо

Компоненты электролит и режим	№ электролита						
	2	3	4	5	6	7	
NiSO ₄ ·7H ₂ O	212	360	—	125—200	75	37,5	50—80
FeCl ₃	—	—	1,7	—	—	—	8—40
FeSO ₄ ·7H ₂ O	22	30	—	15—32	9,5	20	—
(NH ₄) ₂ C ₂ H ₂ O ₇	—	—	—	—	—	—	24—48
FeCl ₂ ·4H ₂ O	2,5	—	—	—	—	—	—
NiCl ₂ ·6H ₂ O	18	—	72	80	75	37,5	—
H ₂ BO ₃	25	8	—	—	45	30	—
NaCl	—	59	—	—	—	—	—
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	120	71	—	—	—	—	—
Салицилат натрия	—	—	17	—	—	—	—
N (CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	—	—	—	22,5—89	—	—	—
Аскорбиновая кислота	—	0,5—0,7	—	0,6	0,6	—	—
Лимонная кислота	1,0	—	—	—	—	25	—
K ₄ F ₂ O ₇	—	—	330	—	—	—	200—500
Сахарин	0,7	—	—	1,8	1,8	1,8	—
Формальдегид	1,2—1,3	—	—	—	—	—	—
Поливинилпирролидон	—	—	—	0,05	0,05	0,05	—
Пропаргиловый спирт	—	—	—	—	—	0,05	—
1,4-бутандиол или	—	—	—	—	—	—	0,3—0,6
1-фенил-бутан-2-диол-1,4	—	—	—	—	—	—	0,06—0,13 или 0,1—0,3
Содержание железа в сплаве, %	~20	~20	~20	10—35	~20	20—35	>30
pH	—	2,0—2,5	9,4	1,4—3,2	3,2	8,2	8—11
i _к , А/дм ²	5	4	8	5—25	5	5—7	2—20
t, °C	25—50	55	50	50—70	50	50	20—60

и другими заданными свойствами (табл. 11).

Осаждение сплава никель — железо осуществляется, как правило, при перемешивании, что обеспечивает получение однородных осадков и дает возможность проводить процесс при более высоких плотностях тока и увеличивать содержание железа в осадке. Однако следует учитывать, что перемешивание способствует пitting-образованию и увеличению скорости окисления двухвалентного железа.

Сплав никель—цинк. С увеличением содержания никеля в сплаве твердость последнего возрастает по сравнению с твердостью чистого цинка.

Сплав, состоящий из 50 % Ni и 50 % Zn, имеет более высокую коррозионную стойкость по сравнению с цинковыми покрытиями. Эти сплавы обеспечивают анодную защиту стальным деталям. Покрытия получаются блестящими. Такие покрытия можно получать из электролита следующего состава (г/л):

NH ₄ Cl	200—250
ZnO	15—17
NiCl ₂ ·6H ₂ O	25—40

H₂BO₃ 20—25
декстрин 5—10
Режим осаждения: i_к = 1—2 А/дм²; t = 15—20 °C; pH 6,3—6,7; аноды раздельные; S_{Ni}:S_{Zn} = 1:1

Находит применение электролит следующего состава (г/л):

ZnSO₄·7H₂O 75—125
NiSO₄·7H₂O 25—75
(NH₄)₂SO₄ 35—40
NH₂·H₂O, мл/л 250
Режим осаждения: i_к = 1—2 А/дм²; t = 15—20 °C; аноды из сплава никель—цинк

Получаемые покрытия имеют хорошее сцепление с основой и блеск, а также не имеют пор. Обладают повышенными защитными свойствами.

Можно использовать электролит, состав которого следующий (г/л):

ZnCl ₂ ·6H ₂ O	50—200
NiCl ₂ ·6H ₂ O	10—150
NH ₄ Cl	50—250
CH ₃ COOH	5—40
полвинилпирролидон	5—15
карбонилсодержащее вещество	0,5—3,0

Цинк — никелевый сплав используется в качестве подслоя на стальных деталях перед нанесением хром-никелевых покрытий.

Сплав никель—хром. Осадки можно получать из электролита следующего состава (г/л):

H ₂ CrO ₄	350—400
NiSO ₄	60—100
H ₂ BO ₃	20—25

Режим осаждения: i_к = 50±60 А/дм²; t = 55±70 °C. Осадки получаются полублестящими; они содержат 15—20 % Ni и имеют HV = 700±500.

Сплав никель—олово. Декоративное хромирование с подслоем никеля и меди можно заменить на покрытие сплавом Ni—Sn. Кроме того, это покрытие можно применять взамен лужения. Содержание Ni в сплаве 30—40 %. Сплав, состоящий из 35 % Ni и 65 % Sn, можно получать из электролита следующего состава (г/л):

NiCl ₂ ·6H ₂ O	250—300
SnCl ₂	40—50
NH ₄ F	60—65

хлоралы гидрат
Режим осаждения: i_к =

50±4,0 А/дм²; t = 50±55 °C; pH 4,5. В качестве анодов применяют Ni. Можно также использовать аноды, содержащие 30 % Ni и 70 % Sn, полученные термическим путем.

Сплав Ni—Sn можно получать также из пиррофосфатного электролита следующего состава (г/л):

Sn ₂ P ₂ O ₇	20—22
NiCl ₂ ·6H ₂ O	45—50

пиррофосфат калия в пересчете на P₂O₇⁴⁻ 130—135
цианат аммония 10
Режим осаждения: i_к = 0,5±0,6 А/дм²; t = 60 °C; pH 8,5—9,2

НЕПОЛАДКИ И СПОСОБЫ ИХ УСТРАНЕНИЯ

Возможные неполадки при никелировании и способы их устранения приведены в табл. 12.

Некачественные никелевые покрытия можно удалять электролитическим методом с применением электролита следующего состава (г/л):

H ₂ SO ₄	500
глицерин	7,5

Режим растворения: i_к = 5 А/дм²; t = 20 °C. Анодом служит деталь с некачественным покрытием, катодом — свинец.

После удаления никеля детали тщательно промывают и просушивают.

12. Неполадки при осаждении никеля и способы их устранения

Неполадки	Причина неполадок	Способ устранения
Слабый блеск	Недостаточное содержание блескообразующей добавки Низкое значение pH Низкая плотность тока	Откорректировать электролит по анализу Откорректировать pH электролита Повысить плотность тока
Хрупкий осадок	Высокое значение pH Загрязнение железом Органические загрязнения Избыток перекиси водорода в растворе Высокая плотность тока Заниженная концентрация борной кислоты Избыток блескообразователей	Подкислить электролит Селективно очистить электролит Химическая очистка электролита Устранить избыток перекиси водорода подогревом Снизить плотность тока Проверить и откорректировать концентрацию борной кислоты Проверить и снизить концентрацию блескообразователя при помощи активированного угля или проробочкой током Проверить промывку
Pitting	Ванна загрязнена органическими примесями Завышенная плотность тока Низкое значение pH Слабое перемешивание Низкая температура Заниженная концентрация борной кислоты	Провести очистку ванны активированным углем или перманганатом калия Постепенно снизить плотность тока Откорректировать pH Усилить перемешивание Подогреть электролит Откорректировать концентрацию борной кислоты

Продолжение табл. 12

Неполадки	Причина неполадок	Способ устранения
Темный цвет осадка	Ванна загрязнена медью, цинком или железом Завышенное значение pH электролита	Провести селективную очистку Откорректировать pH
Отслаивание никеля от основы	Плохая подготовка поверхности Наличие свинца в электролите	Повторить подготовительные операции Провести селективную очистку электролита
Расслаивание никеля при многослойном никелировании	Пассивация никелевого слоя, предварительно нанесенного Завышенная концентрация бутидиола	Уменьшить межоперационное время нахождения деталей на воздухе, проверить контакты Произвести химическую очистку или раскаты электролит
Шероховатость осадков	Завышенная плотность тока Механические загрязнения Плохая промывка Загрязнение электролита анодным шлаком Низкая концентрация никели в электролите Заниженная температура электролита Загрязнение электролита алюминием и железом	Снизить плотность тока Усилить фильтрацию Улучшить промывку Заменить анодные щетки Добавить сернистый никель по анализу Установить необходимую температуру ванны Удалить из раствора алюминий и железо снижением кислотности раствора и фильтрацией
Щелушение осадка никеля	Присутствие окислителей в электролите Присутствие солей хрома в электролите	Обработать электролит активированным углем и прокипятить Замнить электролит
Низкая рассеивающая и кроющая способность электролита	Плохая электропроводимость электролита Органические и неорганические загрязнения Плохие контакты Недостаточная площадь анодов Заниженная плотность тока	Проверить и откорректировать концентрацию хлора в электролите Провести очистку электролита Последовательно проверить все контакты Проверить соотношение площади анода к покрываемой поверхности. Увеличить площадь анодов Постепенно повысить плотность тока

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Хром — элемент 6-й группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Его атомный номер 24, атомная масса 51,99. До хрома ни один элемент периодической системы не выделяется электролизом из водных растворов.

Физические свойства хрома следующие: температура плавления 1890—1900 °С; температура кипения 2500 °С; плотность (при 20 °С) 6,9—7,2 г/см³; температурный коэффициент линейного расширения (при 20 °С) $6,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; удельная теплоемкость $0,46 \cdot 10^3 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{K)}$.

Соединения шестивалентного хрома являются сильными окислителями. Хромовый ангидрид при растворении в воде образует смесь полихромовых кислот. В разбавленном растворе образуется $\text{H}_2[\text{CrO}_4]$, при средней концентрации — $\text{H}_2[\text{CrO}_3(\text{CrO}_4)]$. При дальнейшем увеличении концентрации образуются $\text{H}_2[\text{CrO}_3(\text{CrO}_4)_2]$ и $\text{H}_2[\text{CrO}_3(\text{CrO}_4)_3]$. Все хромовые кислоты относятся к сильным; по мере усложнения их состава степень их диссоциации в разбавленных растворах возрастает. При 25 °С константы диссоциации хромовой кислоты по первой и второй ступеням составляют соответственно $1,8 \cdot 10^{-1}$ и $3,20 \cdot 10^{-7}$.

Оксид Cr_2O_3 обладает амфотерными свойствами. Соединения Cr^{2+} , обладающие основными свойствами, неустойчивы.

Электрохимический эквивалент хрома при расчете на превращение шестивалентных ионов составляет 0,3235 г·А/ч или 0,0898 мг·А/с.

Стандартные потенциалы окислительно-восстановительных процессов

для соединений хрома имеют следующие значения:

Реакция	Стандартный потенциал, В
$\text{HCrO}_4^- + 7\text{H}^+ + 6e \rightarrow \text{Cr} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,303
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 12e \rightarrow \dots$	0,294
$\text{HCrO}_2 + 7\text{H}^+ + 3e \rightarrow \dots$	1,350
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightarrow \dots$	1,333
$\text{Cr}^{3+} + e \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,407
$\text{Cr}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Cr}$	-0,744
$\text{Cr}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cr}$	-0,913

Сведения о химической стойкости хрома даны в табл. 1.

Теория хромирования. Электролитическое осаждение хрома в практических целях осуществляется исключительно из растворов H_2CrO_4 , т. е. из растворов, в которых хром шестивалентен. Многочисленные попытки создать промышленно полезный электролит на основе соединений Cr^{3+} практически не привели к положительным результатам, особенно для получения толстых износостойких покрытий.

Несмотря на то, что по термодинамическим данным хром должен выделяться из растворов CrO_3 электрохимическим путем, на самом деле при электролизе этих растворов протекает только одна реакция — восстановление ионов водорода. Осаждение хрома протекает только в присутствии добавки — постороннего аниона, каковым чаще всего является SO_4^{2-} .

Для этой цели могут быть использованы также анионы и некоторых других кислот, например, — F^- и SiF_6^{2-} (рис. 1). Во всех этих случаях максимальное значение выхода хрома по току достигается при определенном соотношении между концентрацией H_2CrO_4 и постороннего аниона, близком к 100 : 1. При этом максимальный выход хрома по току из электролита,

1. Химическая стойкость хрома

Неорганические и щелочи	ХСТ	Газы и прочие неорганические соединения	ХСТ	Органические кислоты и соединения	ХСТ
HCl	+	NH ₃	○	Сукцинон	+
H ₂ SO ₄	○	SO ₂	○	Лимонная кислота	+
HNO ₃	○	CO	○	Цитрусовая кислота	+
H ₃ PO ₄	○	CO ₂	○	Янтарная кислота	+
HF	+	Cl влажный	+	HOCH ₂ COOH	+
HBr	+	Cl сухой (до 300 °C)	○	Сукцинон	+
HClO ₄	+	O ₂ (до 1200 °C)	○	Сукцинон	+
H ₂ O ₂	+	CS ₂	○	Сукцинон	+
H ₂ CrO ₄	○	S (до 300 °C)	○	Сукцинон	+
H ₂ SO ₄ + HNO ₃	○	SiCl ₄	○	Сукцинон	+
NaOH, KOH	○	Cl ⁻	○	Сукцинон	+
		SO ₃ ²⁻	○	Сукцинон	+
		SO ₃ ⁻	○	Сукцинон	+

Примечание. Принятые обозначения: ○ — отлично; + — незначительно разрушается; ◐ — медленно разрушается; * — неустойчиво.

содержащего сульфат, не превышает 12—13%. Остальной ток расходуется на процесс неполного восстановления H₂CrO₄ (Cr⁶ → Cr³⁺) и выделение водорода.

Поляризационная кривая, отражающая процесс восстановления H₂CrO₄, имеет три ветви, соответствующие (рис. 2): 1 — процессу неполного восстановления хрома (Cr⁶ → Cr³⁺); 2 — процессу формирования катодной пленки; 3 — одновременному протеканию трех электрохимических процессов Cr⁶ → Cr³⁺; Cr⁶ → Cr; H⁺ → ¹/₂H₂.

Процесс восстановления хрома до металлического состояния протекает по стадиям по-видимому, через Cr²⁺ или Cr³⁺. Предельный ток $i_{пред}$ для

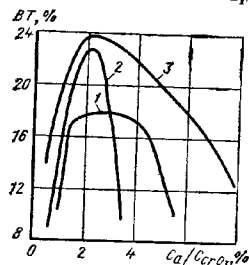


Рис. 1. Влияние концентрации постороннего аниона (C_a) на выход по току:

1 — SO_4^{2-} ; 2 — F^- ; 3 — SiF_6^{4-}

процесса неполного восстановления увеличивается при увеличении концентрации постороннего аниона.

При включении тока в первый период электролиза на поверхности катода формируется катодная пленка. Это наблюдается на осциллограммах потенциал — время, а также при микроследовании катодного процесса (рис. 3). При включении тока потенциал вначале устанавливается на уровне значения, соответствующего процессу неполного восстановления шестивалентного хрома, а затем скачкообразно смещается в область более отрицательных значений, где уже протекает процесс Cr⁶ → Cr.

Протяженность впадины 1 2 (см. рис. 3, а) на осциллограмме зависит от концентрации постороннего аниона, увеличиваясь с ростом концентрации. Прояженность указанной впадины

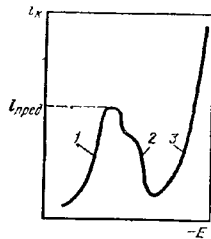


Рис. 2. Поляризационная кривая

сокращается при увеличении плотности тока.

Катодная пленка имеет неоднородную природу. Ее состав существенно отличается от состава электролита. Она содержит 65—67% Cr⁶, 22—23% Cr³⁺ и 10—12% ионов SO_4^{2-} . Состав катодной пленки не зависит от состава электролита и от содержания ионов SO_4^{2-} .

Катодная пленка, имеющая толщину ~0,1 мкм, выполняет в процессе электроосаждения следующие основные функции:

вызывает сдвиг потенциала до значений, при которых протекает процесс восстановления H₂CrO₄ до металла; является своеобразным барьером, отделяющим промежуточные продукты восстановления H₂CrO₄ от основной массы электролита, обладающего высокой окислительной способностью, т. е. стабилизирует промежуточные продукты восстановления;

определяет процесс электрокристаллизации и формирования структуры хрома, обеспечивая получение блестящих покрытий без каких-либо специальных действий этой цели вводимых в электролит бессиобразователей.

Толщина катодной пленки увеличивается с увеличением концентрации постороннего аниона.

Существуют две гипотезы, объясняющие роль посторонних анионов в электролите хромирования.

посторонний анион, в частности SO_4^{2-} , является ионом-активатором и вызывает активацию катодной поверхности. В отсутствие этих ионов в чистой H₂CrO₄ процесс выделения хрома не протекает, поскольку электрод покрывается гидроксидом Cr³⁺, препятствующим полному восстановлению H₂CrO₄;

посторонние анионы образуют с H₂CrO₄ реакционноспособные комплексы, обладающие большей способностью к восстановлению, чем чистая H₂CrO₄. Эти комплексы (хромат-сульфатные), по-видимому, представляют собой соединения типа гетерополикислота.

Вторая гипотеза имеет ряд существенных экспериментальных подтверждений. В частности, в присутствии ионов SO_4^{2-} в растворе H₂CrO₄ резко усиливается ее агрессивное отношение к различным металлам. Кроме того, H₂CrO₄, содержащая посторонние

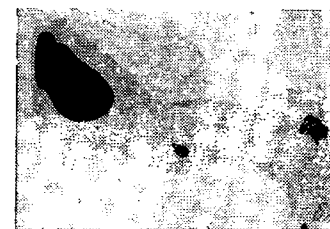
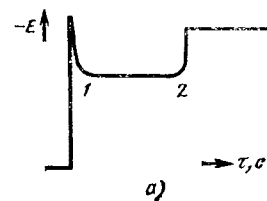


Рис. 3. Осциллограмма потенциал — время (а) и катодная пленка на катоде-нагре (б) (X 30)

анионы, способна восстанавливаться атомарным водородом, и т. д.

Исходя из представления о том, что роль SO_4^{2-} (или других анионов) состоит в образовании реакционноспособных комплексов, некоторые явления, наблюдаемые при восстановлении H₂CrO₄ в присутствии посторонних анионов, можно объяснить следующим образом.

Зависимость выхода хрома по току от концентрации постороннего аниона (см. рис. 1) определяется, с одной стороны, увеличением концентрации реакционноспособных комплексов (восходящая ветвь кривой) а с другой — утолщением катодной пленки, затрудняющим проникновение к поверхности электродного разряжающихся частиц (нисходящая ветвь кривой). Рост концентрации разряжающихся частиц при увеличении концентрации посторонних анионов объясняет увеличение предельного тока $i_{пред}$ на поляризационной кривой (см. рис. 2) и увеличение протяженности впадины 1—2 на осциллограмме (см. рис. 3, а).

Основные типы осадков. Промышленное использование хромовых покрытий определяют высокие декора-

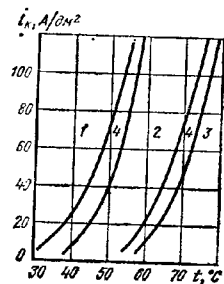


Рис. 4. Области получения различных хромовых покрытий: 1 — серые грубошлифованные; 2 — блестящие; 3 — молочные; 4 — переходные зоны

тивные качества (зеркальный блеск), химическая стойкость, низкий коэффициент трения (0,05—0,16), высокая твердость $HV\ 750-1200$, износостойкость (повышение износостойкости по сравнению со сталью в 2—20 раз).

В зависимости от условий электролиза различают три типа хромовых покрытий (рис. 4): серые, обладающие низкими физико-химическими свойствами и не находящие практического применения; блестящие, отличающиеся высокими значениями твердости и износостойкости; молочные, наименее пористые и наиболее пластичные.

По функциональному назначению хромовые покрытия делятся на защитно-декоративные, коррозионно-стойкие, износостойкие и антифрикционные.

Защитно-декоративные покрытия могут быть: блестящими, которые наносятся по подслою меди и никеля и имеют толщину 0,25—1 мкм; матово-блестящими, которые применяются для отделки инструмента, оптической аппаратуры и т. д.; их часто получают путем придания поверхности основного металла соответствующей шероховатости; черными и цветными, которые наносятся из электролитов специального состава (см. с. 138); черные покрытия применяются при изготовлении оптических приборов, медицинского инструмента и т. д.

Коррозионно-стойкие покрытия могут быть однослойными и двухслойными. Первый вид покрытий — это

покрытия молочные, т. е. менее пористые, которые должны иметь толщину не менее 20 мкм.

Двухслойное коррозионно-стойкое хромовое покрытие применяют в тех случаях, когда необходимо сочетать свойства высокой защитной способности и износостойкости покрытий. Такое покрытие имеет первый слой молочного хрома и второй слой — блестящего, отличающегося высокой твердостью и износостойкостью. Толщина второго слоя составляет 30—50 % общей толщины покрытия.

Износостойкие и антифрикционные покрытия могут быть двух видов: плотные и пористые. Плотные (или обычные — твердые, износостойкие) используются как для повышения износостойкости вновь изготовленных деталей, так и для восстановления деталей, бывших в эксплуатации. При выборе режима износостойкого хромирования учитывают, что области получения наиболее твердых и наиболее износостойких покрытий не совпадают (рис. 5). Толщина износостойких покрытий составляет 3—20 мкм для мерительного и режущего инструмента и 50—60 мкм для матриц, пресс-форм, валов и деталей различных машин. При восстановлении изношенных деталей толщина покрытия может достигать 0,2—0,5 мм.

Пористые покрытия, обладающие высокими антифрикционными свойствами и износостойкостью, применяются для нанесения на гильзы цилиндров двигателей внутреннего сгорания, поршневые кольца и це-

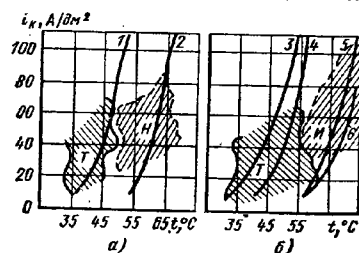


Рис. 5. Области получения твердых (Т) и износостойких (Н) хромовых покрытий при концентрации CrO_3 (г/а): а — 150; б — 250; границы осадков: 1 — серые-блестящие; 2 — блестящие-молочные; 3—4 и 5—6 — переходные зоны различных типов осадков

которые другие детали. Эти покрытия вследствие пористости, выявляемой в покрытии путем анодного травления или предварительного создания на поверхности основного металла специальных углублений, способны удерживать на своей поверхности смазочные масла в условиях воздействия высоких рабочих температур. Толщина пористого хрома на вновь поставляемых деталях 0,04—0,07 мм. При восстановлении изношенных гильз цилиндров толщина покрытия может составлять 0,1—0,3 мм.

Наибольший технико-экономический эффект достигается при применении износостойкого и коррозионно-стойкого хромирования. При оценке технико-экономической эффективности от внедрения процесса хромирования следует учитывать следующие основные факторы:

увеличение срока эксплуатации детали и узла в целом, так как повышение износостойкости одной из деталей способствует более длительной эксплуатации и сопряженных с ней деталей;

повышение эксплуатационно-технической надежности изделия; возможность использования для изготовления детали дешевых марок стали, когда работоспособность обеспечивается лишь внешним износостойким или коррозионно-стойким слоем; снижение потерь мощности на преодоление сил трения, так как хром обладает наиболее низким коэффициентом трения среди всех металлов, используемых в машиностроении; сокращение затрат на восстановление деталей при ремонте, так как нанесение в условиях серийного производства нескольких десятков микрометров износостойкого хрома устраняет трудоемкий процесс нанесения сотен микрометров хрома при восстановлении деталей в процессе ремонта.

Предварительные операции. В отличие от обычных методов предварительной обработки поверхности деталей перед нанесением гальванических покрытий, перед хромированием проводят анодную активацию, механическую обработку и термическую обработку.

Анодную активацию проводят при плотности тока 25—40 A/dm^2 либо в специальной ванне, содержащей элек-

2. Режимы анодной активации

Материал детали	Толщина хромового покрытия, мкм	Продолжительность активации, с
Сталь: низкоуглеродистая	0,025	100—120
	0,15	150—200
высокоуглеродистая	0,025	60—100
	0,15	120—150
легированная	0,025	40—60
	0,15	60—100
высоколегированная	0,025	30—40
	0,15	40—60
коррозионно-стойкая	0,025	5—10
	0,15	10—20
Хромоникелевые сплавы	0,025	10—15
	0,15	20—40

тролит хромирования стандартного состава, либо в обычной ванне, в которой затем после переключения полярности штанг ведется процесс хромирования. В первом случае температура декапирования должна быть $50 \pm 3^\circ C$; во втором случае — должна соответствовать той температуре, при которой после декапирования будет протекать процесс хромирования. Перед декапированием детали выдерживают в электролите без тока с целью их прогрева. Длительность прогрева зависит от массы отдельной детали и может колебаться от 20—30 с до 1—1,5 мин.

Длительность анодной активации зависит от типа покрываемого материала (марки стали) и толщины наносимого покрытия (табл. 2).

После активации стальных деталей хромирование следует начинать с «толчка» тока, т. е. в течение первых 1—2 мин плотности тока должна в 2—3 раза превышать нормальную (рекомендуемую) величину плотности тока. Затем плотность тока снижается в течение 1—1,5 мин до нормальной величины. «Толчок» тока обязателен при хромировании высоколегированных и коррозионно-стойких сталей.

При хромировании деталей из чугуна анодная активация проводится либо в течение нескольких секунд, либо вообще не проводится, а заменяется химической активацией в 3—5 %-ном растворе HF. В этом случае температура активации должна быть 18—25 °С, а продолжительность 30—60 с.

При осаждении хрома на детали из меди, медных сплавов или деталей, имеющих медное покрытие, анодная активация не проводится. Медь и медные сплавы активно растворяются в электролите хромирования. Для исключения подтравливания и обеспечения прочного сцепления хромового покрытия с основным металлом детали загружаются в электролит под током.

Необходимость осаждения хрома на хром возникает при получении осадка недостаточной толщины или при продолжении хромирования после вынужденного перерыва процесса (например, при перерыве подачи тока). Прочное сцепление нового слоя хрома с ранее осажденным достигается следующим путем: вначале деталь обрабатывают обратным током, т. е. включают на анод, и выдерживают таким образом в течение 30—40 с при плотности тока 20—30 А/дм². Далее переключают деталь на катод и начинают хромирование при возможно более низкой плотности тока (от нуля), которая постепенно увеличивается до нормального значения в течение 3—5 мин.

Механическая обработка перед хромированием наибольшее значение имеет при осаждении толстых износостойких слоев хрома. В случае, если при шлифовании возникают прижоги или шлифовочные трещины, хромовое покрытие отслаивается в местах прижогов или вообще не осаждается, а при наличии трещин вызывает резкое снижение прочности и даже разрушение детали.

С целью исключения прижогов и шлифовочных трещин стальные детали шлифуются при режиме, применяемом для обработки хромированных деталей (см. с. 157). При твердости стали ниже HRC 35 шлифовочные трещины не образуются.

Механическая обработка перед хромированием обеспечивает получение деталей, отвечающих требуемым геометрическим размерам и имеющих необходимую шероховатость поверхности. Последнее имеет особое значение в связи с тем, что при осаждении хрома шероховатость поверхности повышается. Так, при осаждении слоя хрома 0,08—0,1 мм шероховатость повышается в 1,5—2 раза. Увеличение исходной шероховатости поверхности при толщине слоя 0,2 мм снижает твердость покрытия на 10 % и повышает его пористость в несколько раз.

Предварительная механическая обработка и различные упрочняющие операции (алмазное выглаживание, накатывание роликами и т. д.) суще-

ственно влияют на механические свойства стали (табл. 3).

Термическая обработка проводится с целью уменьшения остаточных растягивающих напряжений, возникающих в результате шлифования деталей. Температура термической обработки должна быть равна или несколько ниже (на 10—20 °С) температуры, при которой производится отпуск деталей в процессе термической обработки для получения заданных механических свойств стали.

Отпуск для снятия остаточных напряжений после механической обработки деталей из высокопрочных сталей типа 30ХГСНА производится при температуре 200—230 °С. Длительность отпуска 2,5—3 ч. Отпуск проводится в воздушной или масляной среде.

При применении методов упрочняющей обработки перед хромированием (алмазное выглаживание, накатывание роликами и т. д.) необходимость в проведении отпуска отпадает.

СТАНДАРТНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ ХРОМИРОВАНИЯ

Основной электролит для осаждения хрома содержит два компонента: CrO₃ и H₂SO₄. Соотношение по массе между этими компонентами должно быть

100 : 1. При этом соотношении достигается наиболее высокий выход по току.

Обычное содержание CrO₃ 150—300 г/л, хотя известны электролиты, содержащие 60—80 г/л этого основного компонента. Электролит, содержащий 220—250 г/л, называют стандартным (табл. 4).

Разбавленный электролит рекомендуется для получения износостойких покрытий, концентрированный — для защитно-декоративных. Наиболее распространен стандартный, или универсальный, электролит.

Приготовление электролита. Электролит для хромирования желательно готовить на дистиллированной воде. Применение водопроводной воды допускается при безусловном отсутствии механических загрязнений, следов органических соединений, ионов Cl⁻ и HNO₃.

В ванне, заполненной на 2/3 объема, при температуре 60—70 °С растворяют CrO₃. После этого ванну доливают до установленного уровня и перемешивают. Молекулярная масса CrO₃ 100,01, удельная масса 2,7 г/см³. CrO₃ хорошо растворим в воде, и образующаяся при этом смесь полихромовых кислот имеет высокую электропроводность. Ниже приведены данные, характеризующие растворы хромовой кислоты.

4. Основные электролиты для хромирования

Тип электролита	Содержание, г/л		Характерные особенности
	H ₂ CrO ₄	H ₂ SO ₄	
Разбавленный	150—175	1,5—1,75	Выход по току 16—18 %. Рассеивающая способность и твердость осадков наиболее высоки. Соотношение CrO ₃ : H ₂ SO ₄ меняется быстро. Склонность к образованию шероховатых осадков при осаждении толстых слоев
Стандартный	220—250	2,2—2,5	Выход по току 12—14 %. Рассеивающая способность средняя. Широкий рабочий интервал получения блестящих осадков. Колебания в соотношении CrO ₃ : H ₂ SO ₄ невелики
Концентрированный	275—300	2,75—3,0	Выход по току 8—10 %. Рассеивающая способность наиболее низкая. Электролит устойчив по составу. Осадки получаются блестящими в широком рабочем интервале. Осадки отличаются наиболее низкой твердостью

3. Зависимость характеристик стали 30ХГСН2А (HRC 45—49) от вида обработки перед хромированием при повторном статическом изгибе

Сталь	Вид обработки	Малоцикловая усталость при 10 ⁶ циклах, МПа	Параметр R _a , мкм	Микротвердость	Остаточные напряжения, МПа
Нехромированная	Накатывание роликами	2800	0,08—0,08	750	-1100
	Алмазное выглаживание	2600	0,05—0,08	750	-1000
	Шлифование	2080	0,4—0,6	735	+420
Хромированная	Алмазное выглаживание	2000	0,05—0,08	750	-1000
	Гидропескоструйная обработка	1820	3,0—4,0	—	—
	Накатывание роликами	1800	0,05—0,08	750	-1100
	Полирование фетровым кругом	1700	0,2—0,3	720	-1000
	Ротационное поверхностно-пластическое деформирование	1375	0,2—0,3	640	-1000
Накатывание шариком	1400	0,1—0,15	—	-1000	
	Электрополирование	400	0,2—0,25	56	—

Растворимость хромового ангидрида в воде следующая:

<i>t</i> , °C	0	20	40	60	80	100
<i>R</i> , г/л	617	625	634	645	658	677

Зависимость электропроводности растворов от концентрации CrO₃ при различных температурах следующая:

CrO ₃ , г/л	100	200	300	400
Электропроводность, См. при <i>t</i> , °C				
25	0,315	0,513	0,616	0,667
45	0,389	0,632	0,763	0,818

Температура кипения растворов CrO₃ следующая:

CrO ₃ , г/л	240	450	600
<i>t</i> _к , °C	102	110	120

Зависимость плотности растворов CrO₃ при 20 °C от ее концентрации при ведена ниже.

<i>ρ</i> , г/см ³	1,07	1,11	1,14	1,15	1,16
CrO ₃ , г/л	100	170	200	215	229

В соответствии с техническими условиями допустимое содержание H₂SO₄ в CrO₃ может быть порядка 0,35—0,4%, поэтому перед введением в электролит расчетного количества H₂SO₄ необходимо провести анализ раствора, полученного в результате растворения CrO₃.

Количество вводимой H₂SO₄ (мл) определяют из уравнения

$$x = \frac{(C_1 - C_2) V}{\rho}$$

где C₁ — необходимая концентрация H₂SO₄, г/л; C₂ — концентрация H₂SO₄, имеющейся в растворе, г/л; V — объем электролита, л; ρ — плотность H₂SO₄, г/см³.

Молекулярная масса H₂SO₄ 98,09, плотность 1,84 г/см³.

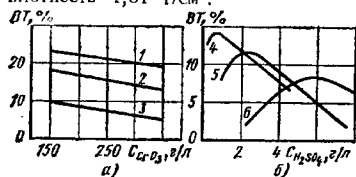


Рис. 6. Влияние концентраций CrO₃ (а) и H₂SO₄ (б) на VT:

при *i*_к (А/дм²): 1 — 120; 2 — 45; 3 — 15; при C_{CrO₃} (г/л): 4 — 75; 5 — 250; 6 — 500

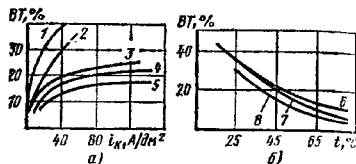


Рис. 7. Влияние плотности тока (а) и температуры (б) на выход хрома по току; при *t*: 1 — 25; 2 — 35; 3 — 45; 4 — 55; 5 — 65; при *i*_к (А/дм²): 6 — 270; 7 — 110; 8 — 45

После добавления H₂SO₄ электролит перемешивают и ведут его проработку с целью накопления некоторого количества соединений Cr³⁺ (1—2% от количества CrO₃). Проработку осуществляют при температуре 45—50 °C и соотношениях S_{кFe}: S_{арь}, равных 4:1÷6:1. В результате проработки

1,17	1,18	1,19	1,20	1,21	1,25	1,27
243	257	272	288	301	360	390

окраска электролита изменяется от темно-красной до темно-коричневой.

Скорость осаждения покрытий. Выход хрома по току снижается при увеличении концентрации CrO₃ и имеет максимальное значение при соотношении CrO₃: H₂SO₄ = 100. Он возрастает при увеличении плотности тока и снижении температуры электролиза (рис. 6 и 7).

На диаграммах рис. 8 приведены значения скоростей осаждения хромовых покрытий (мкм/ч) в области режимов осаждения блестящих покрытий из разбавленного и стандартного электролитов.

Присутствие в электролите Cr³⁺ в пересчете на CrO₃ в количестве 2—4 г/л незначительно снижает выход по току. Дальнейшее увеличение концентрации Cr₂O₃ и Fe³⁺ (в сумме до 20 г/л) не влияет на выход по току (рис. 9). Содержание Cr₂O₃ и Fe³⁺ в электролите в сумме более 10—12 г/л вызывает увеличение удельного сопротивления электролита.

В присутствии Cr₂O₃ выделение металлического хрома начинается при более низкой плотности тока.

Время, необходимое для осаждения покрытий необходимой толщины, может быть определено по табл. 5 и 6.

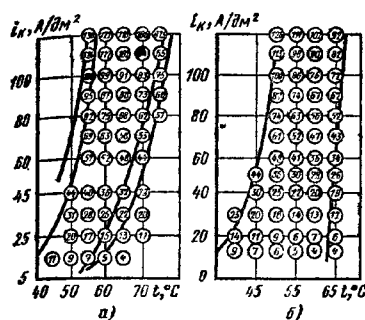


Рис. 8. Скорость осаждения хрома (мкм/ч) при различных режимах электролиза в разбавленном (а) и стандартном (б) электролитах

Рассеивающая способность. По сравнению с электролитами для осаждения других металлов электролит хромирования обладает низкой рассеивающей способностью. Это объяс-

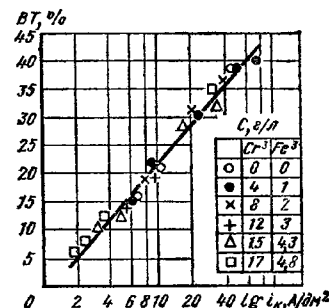


Рис. 9. Зависимость выхода хрома по току от *i*_к при различном содержании в электролите Cr²⁺ и Fe²⁺

няется двумя причинами: малой зависимостью ΔE от *i*_к; увеличением VT при возрастании *i*_к.

Рассеивающая способность увеличивается при увеличении плотности

6. Время (мин) для получения хромового покрытия толщиной 1 мкм

<i>i</i> _к А/дм ²	VT, %								
	8	10	12	14	16	18	20	22	24
10	16,50	13,20	11,00	9,44	8,25	7,34	6,60	6,00	5,50
20	8,25	6,60	5,50	4,71	4,12	3,66	3,30	3,00	2,75
25	6,60	5,28	4,40	3,77	3,30	1,94	2,64	2,40	2,20
30	5,50	4,40	3,66	3,14	2,75	2,45	2,20	2,00	1,83
35	4,70	3,78	3,14	2,70	2,35	2,10	1,89	1,73	1,57
40	4,12	3,30	2,74	2,35	2,06	1,83	1,65	1,50	1,37
45	3,66	2,93	2,44	2,10	1,83	1,64	1,47	1,33	1,22
50	3,30	2,64	2,20	1,87	1,65	1,47	1,32	1,20	1,10
55	3,00	2,40	2,00	1,71	1,50	1,34	1,20	1,09	1,00
60	2,75	2,20	1,84	1,57	1,38	1,22	1,10	1,00	0,92
65	2,54	2,03	1,70	1,45	1,27	1,13	1,02	0,93	0,85
70	2,36	1,89	1,58	1,35	1,18	1,05	0,95	0,87	0,79

6. скорость осаждения хрома

<i>i</i> _к А/дм ²	VT, %	Скорость осаждения хрома						
		г/ч	г/мин	мкм/ч	мкм/мин	г/(А·ч)*	г/(А·мин)*	
50	16	12,8	0,66232	0,01104	9,59888	0,15998	0,04140	0,00070
	24	15,4	1,19529	0,01992	17,32650	0,28878	0,04980	0,00083
	38	17,9	2,19977	0,03666	31,89070	0,53135	0,05789	0,00096
	48	18,8	2,91836	0,04864	42,29510	0,70492	0,06080	0,00101
	62	20,1	4,03021	0,06717	58,40880	0,097346	0,06500	0,00108
55	16	10,4	0,53614	0,00897	7,79910	0,12998	0,03363	0,00056
	24	14,2	1,10215	0,01837	15,97310	0,25622	0,04524	0,00077
	38	17,0	2,8916	0,0348	31,2770	0,52130	0,05498	0,00092
	48	17,5	2,71656	0,04528	39,37040	0,05617	0,05600	0,00094
	62	19,1	3,82970	0,06383	55,50290	0,092505	0,06177	0,00103

* Масс хрома, выпадающая на 1 А·ч и 1 А·мин.

тока, снижении температуры, снижении концентрации хромового ангидрида; увеличении концентрации трехвалентного хрома и железа (в пределах 9 г/л); она наиболее высока при соотношении $\text{CrO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 100$.

Типовые режимы хромирования. Как правило, режим хромирования для получения покрытий на различных деталях выбирают в области тех сочетаний плотностей тока и температуры, в которой получают блестящие осадки: $i_k = 20 \pm 60 \text{ А/дм}^2$; $t = 40 \pm 60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Увеличение $i_k > 60 \text{ А/дм}^2$ при осаждении покрытий толщиной более 40—60 мкм возможно в стандартном электролите при применении нестандартных режимов электролиза (см. с 143). Увеличение температуры необходимо при получении беспористых молочных осадков, для чего процесс ведут при $i_k = 25 \pm 35 \text{ А/дм}^2$ и $t = 65 \pm 70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Точность поддержания плотности тока должна составлять $\pm 5\%$ заданной величины. Точность поддержания температуры должна быть в пределах $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Аноды. При хромировании применяют нерастворимые аноды, так как использование для этой цели хрома невозможно по трем причинам. Главная из них — легкость анодного растворения хрома: анодный выход по току превышает катодный примерно в 8 раз. Другие причины — хрупкость металлического хрома и высокая стоимость изготовления массивных электродов.

Наиболее подходящий материал для изготовления анодов — свинец, на поверхности которого облегчен процесс окисления Cr^{3+} в Cr^6 . Одновременно на поверхности анода идет разряд ионов OH^- и выделение O_2 . В процессе электролиза на поверхности анодов образуется темно-коричневая пленка PbO_2 , которая обеспечивает более однородное состояние поверхности анодов и улучшает их работу.

Однако, помимо этого, на анодах, особенно при длительном их пребывании в электролите без тока, образуется желтый слой PbCrO_4 , оказывающий значительное сопротивление протеканию тока. Периодическое удаление этого слоя осуществляют крацеванием с предварительной обработкой анодов в растворе, содержащем 100 г/л NaOH и 100 г/л K_2CO_3 . Щелочную обработку,

разрыхляющую слой PbCrO_4 , ведут при температуре 70—80 $^\circ\text{C}$ и $i_d = 10 \pm 30 \text{ А/дм}^2$. Вместо щелочной обработки возможно химическое травление в 5%-ном растворе HCl .

При длительном перерыве электролиза аноды должны быть извлечены из электролита и помещены в воду.

Наиболее распространены аноды, изготовленные из сплава свинца с 6—8% Sb или 6—8% Sn . Такие аноды более химически стойки и прочны, чем аноды из чистого свинца. Рекомендуется также применять аноды, содержащие одновременно Sb и Sn в количествах, указанных выше, а также аноды, содержащие помимо Sb и Sn еще 2% Ag .

За рубежом при хромировании широко используются аноды, изготовленные из платинированной титановой сетки.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННОГО ХРОМА

Структура. Электролитический хром отличается мелкокристаллической структурой. Наименьшими размерами обладают кристаллы блестящего хрома 0,001—0,01 мкм. Кристаллы матового и молочного хрома имеют размеры кристаллов 0,1—10 мкм. Осадки хрома характеризуются слоистостью и образованием на поверхности характерных наростов — микросферондов (рис. 10), которые наблюдаются при осаждении достаточно толстых покрытий (более 30—50 мкм).

Известны две основные структурные модификации электроосажденного хрома:

α -хром — объемно-центрированная куб с параметром элементарной ячейки $a = 2,878 \text{ \AA}$ (0,2878 нм) и плотностью 7,1 г/см³;

β -хром — гексагональная решетка с параметрами $a = 2,717 \text{ \AA}$ (0,2717 нм) и $c = 4,419 \text{ \AA}$ (0,4419 нм), плотностью 6,08 г/см³. Помимо этих двух модификаций обнаружена также модификация γ -Cr с элементарной ячейкой типа α -Mn, содержащей 58 атомов в элементарной ячейке [$a = 8,717 \text{ \AA}$ (0,8717 нм)], а также хром, имеющий кубическую гранцентрированную решетку.

Структура α -Cr является стабильной, характерной для осадков блестящего



Рис. 10. Слоистая структура хромового покрытия и микросферонд, выходящий на поверхность ($\times 500$)

типа, т. е. осадков, полученных при высокой температуре.

Структура β -Cr является метастабильной, характерной для осадков, полученных при низкой температуре, т. е. для матовых осадков. Гексагональный хром представляет собой фазу внедрения водорода в хром или гидрид хрома состава от CrH до CrH_2 . Гексагональный хром самопроизвольно переходит в стабильную кубическую структуру (α -Cr), что вызывает сокращение объема осадка примерно на 15—16%, возникновение внутренних напряжений растяжения и растрескивание осадка.

Содержание газов. Электролитически осажденный хром содержит (масс. доля, %) в среднем 0,04—0,05 H_2 и до 0,2—0,5 O_2 , а также незначительное количество N_2 . Примерное содержание H_2 (масс. доля, %) в осадках, полученных при различных температурах ($^\circ\text{C}$): 32—0,07; 52—0,06; 65—0,03. Водород может быть в различной форме: в составе гидрида, в адсорбированном состоянии, в растворенном состоянии. Кислород попадает в осадок при захвате частиц катодной пленки, содержащих Cr_2O_3 или другие кислородсодержащие соединения, что происходит при растрескивании осадка. Полагается, что включение в осадок N_2 является основной причиной хрупкости хромовых покрытий.

Включение газов в осадок в значительной мере зависит от температуры электролиза. При повышении температуры в интервале 40—70 $^\circ\text{C}$ содержание газов снижается примерно в 2 раза. Увеличение плотности тока приводит к некоторому увеличению содержания газов в хrome.

Термическая обработка после хромирования приводит к удалению водорода из хромового покрытия (рис. 11), причем основная масса водорода выделяется при температуре, близкой к 200 $^\circ\text{C}$.

Внутренние напряжения. В процессе электроосаждения в хромовых покрытиях возникают $\sigma_{\text{вн}}$ растяжения. Причина возникновения этих напряжений — структурные превращения, вызывающие сокращение объема осадка при самопроизвольном переходе неста-

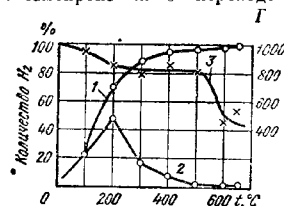


Рис. 11. Выделение водорода из покрытия и изменение микротвердости (H): 1 — общее количество H_2 ; 2 — % от общего количества H_2 ; 3 — микротвердость

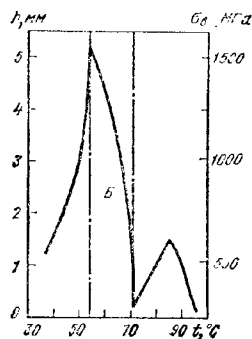


Рис. 12. Влияние температуры на прогиб катода (h) длиной 100 мм и внутренние напряжения в хроме:

Б — зона блестящих покрытий

бильной гексагональной структуры в объемно-центрированную кубическую.

В наибольшей степени на величину $\sigma_{вн}$ оказывает влияние температура электролиза (рис. 12 и 13): в интервале получения блестящих и молочных осадков внутренние напряжения $\sigma_{вн}$ снижаются. При каждой температуре электролиза минимум $\sigma_{вн}$ в осадках обеспечивается при определенной плотности тока, A/dm^2 : при $50^\circ C$ — 30, при $55^\circ C$ — 40. Внутренние напряжения незначительно снижаются при увеличении концентрации CrO_3 .

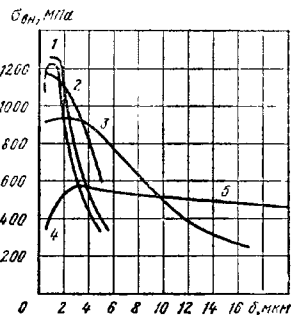


Рис. 13. Зависимость средних внутренних напряжений в хроме от толщины покрытия; при i_k (A/dm^2): 1, 4 — 15; 2 — 20; 3, 5 — 30; при t ($^\circ C$): 1 — 40; 2 — 50; 3 — 55; 4 — 32; 5 — 70

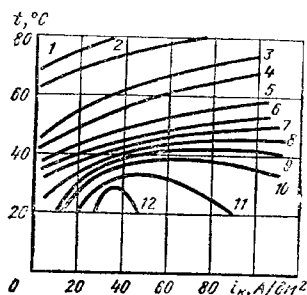


Рис. 14. Зависимость микротвердости H_v хрома от условий электролиза при $(CrO_3 = 250$ г/л; $CH_2SO_4 = 2,5$ г/л):

1 — 40; 2 — 57; 3 — 95; 4 — 100; 5 — 110; 6 — 120; 7 — 120; 8 — 100; 9 — 85; 10 — 75; 11 — 70; 12 — 67

При t , близкой к $90^\circ C$, возможно получение хромовых покрытий, не имеющих $\sigma_{вн}$.

Микротвердость. Твердость покрытий определяется режимом электролиза (рис. 14). При увеличении температуры электролиза твердость снижается, при увеличении плотности тока максимум микротвердости наблюдается при плотности, близкой к $60 A/dm^2$. При $t = 35-45^\circ C$ твердость покрытий, осажженных из разбавленного (150 г/л) и из стандартного электролитов (250 г/л), практически не отличается. При температуре $65-75^\circ C$ твердость осадков из разбавленного электролита выше на 10—20%. Термическая обработка после хромирования приводит к снижению твердости и к увеличению размера зерен покрытия (рис. 15).

Износостойкость. Наиболее износостойкие покрытия, как правило, получают при режимах электролиза, обеспечивающих получение покрытий на границе областей осаждения блестящих и молочных покрытий (см. рис. 5). Однако во многих случаях установлено, что с увеличением твердости износостойкость осадков растет. Термическая обработка, осуществляемая после хромирования, влияет на износостойкость покрытий. Наиболее высокой износостойкостью обладают покрытия, термообработанные в интервале $150-200^\circ C$. Термическая обработка при более высокой t вызывает существен-

ное снижение износостойкости. Осадки, полученные при $t = 70^\circ C$ и более, практически не изменяют износостойкость в результате термической обработки.

Пористость. Для хромовых покрытий характерна пористость, возникающая в результате растрескивания покрытия под действием $\sigma_{вн}$. Появление пористости в виде сетки трещин начинается по достижении определенной толщины покрытия (табл. 7).

Пористая структура осадков хрома, полученных при различной температуре хромирования, определяет скорость его разрушения CP в 1 н. HCl при $t = 40^\circ C$:

$t, ^\circ C$	30	40	50
$CP, г/дм^2$ за 10 мин	1,0384	0,9520	0,6112

На пористость хрома основное влияние оказывают температура электролиза и соотношение между CrO_3 и H_2SO_4 (табл. 8). В качестве количественного критерия пористости выбрано число площадок, образующихся в результате появления на покрытии сетки трещин, приходящиеся на mm^2 поверхности.

Влияние хромирования на предел выносливости стали. Хромирование снижает σ_{-1} стали вследствие влияния $\sigma_{вн}$ в покрытии, вызывающих напряженное состояние поверхности

7. Максимальная толщина покрытия, не имеющего сетки трещин, в зависимости от режима электролиза

$t, ^\circ C$	$i_k, A/dm^2$	Максимальная толщина безористости покрытия $\delta_{бесп}$, мм
40	16	2,5
	3	1,5
50	10	1,2
	30	3
	64	4
55	30	30
	40	10
	64	14
65	8	1,5

5*

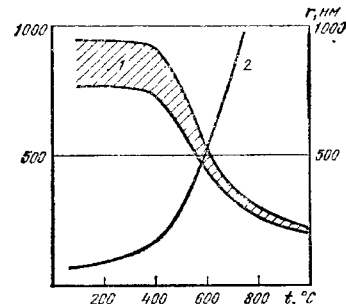


Рис. 15. Зависимость микротвердости хрома (1) и величины его зерна r (2) от температуры термообработки

основного металла; трещины в хромовом покрытии, являющихся концентраторами напряжений и заводороживания основного металла.

Сопротивление усталости в результате хромирования может снижаться на 20—30%, а иногда и значительно больше. Степень снижения сопротивления усталости зависит от свойств стали, толщины слоя хрома, температуры электролиза и характера нагружения испытываемых образцов (табл. 9, 10).

Из рис. 16 видно, что с увеличением толщины слоя хрома предел выносливости σ_{-1} снижается. Испытания проводены при ротиционном изгибе.

После хромирования σ_{-1} не имеет четко выраженной зависимости от σ_n и для всех сталей с $\sigma_n > 60$ МПа

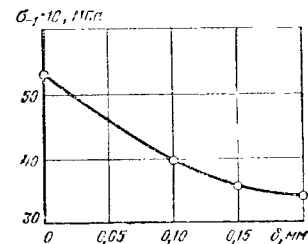


Рис. 16. Влияние толщины хромового покрытия на предел выносливости стали 30ХГСА (ИРС 84—88). Значения σ_{-1} соответствует 300, 400, 500 МПа

6. Пористость хромового покрытия в зависимости от содержания в электролите H_2SO_4 , плотности тока и температуры

Отношение CrO_3/H_2SO_4	i_K , А/дм ²	Число площадок на 1 мм ² поверхности при температуре, °С							
		40	50	60	65	40	50	60	65
		$C_{CrO_3} = 150$ г/л				$C_{CrO_3} = 250$ г/л			
80	30	4400	1800	890	—	1800	896	710	80
	40	4000	1100	280	170	3500	1000	400	30
	50	4400	1800	83	35	1800	710	150	14
	60	—	1600	93	45	2500	1100	130	17
	70	—	1800	58	23	—	—	40	12
100	30	2900	1800	250	112	2000	630	55	8
	40	3200	1400	160	18	2200	900	40	9
	50	3200	1100	63	18	1800	800	28	12
	60	2800	1300	25	14	2000	710	22	12
	70	—	1100	25	12	1800	1000	28	6
120	30	—	1500	320 *	—	1500	790	25	8
	40	3200	790	105 *	22	1800	560	25	5
	50	2000	710	55 *	7	1800	790	12	8
	60	2500	660	74 *	10	1400	710	16	5
	70	—	890	—	7	1600	450	12	5
150	30	—	630	63	5	1600	400	—	Площадки более 1 мм ²
	40	2200	710	23	1	1400	450	12	
	50	2000	830	31	1400	280	8		
	60	2000	795	22	1400	450	5		
	70	1700	890	17	1500	445	5		

Данные для $t = 55^\circ C$

составляет 280—370 МПа. Ввиду того, что при изготовлении ответственных деталей, подвергающихся хромированию, низколегированные стали не применяют, график на рис. 17 можно использовать для оценки снижения σ_{-1} для стали любой марки, хромированной

при $50^\circ C$ и плотности тока 50 А/дм² на толщину слоя 0,1 мм.

Наводороживание стали при хромировании. Так как основная часть тока при хромировании расходуется на выделение водорода, происходит наводороживание стальной основы, вредно влия-

ющее на ее физико-механические свойства. Наиболее активно H_2 внедряется в сталь в начальный период хромирования, когда еще не образовался сплошной слой хрома.

Решающее влияние на наводороживание оказывает температура электролита. Повышение температуры от 55 до 75 °С увеличивает наводороживание при одном и том же времени хромирования в 6—10 раз. Плотность тока практически не влияет на наводороживание при 55 °С, однако при 75 °С увеличение i_K от 30 до 90 А/дм² снижает наводороживание.

При температуре 65 °С плотность тока оказывает на наводороживание меньшее влияние, чем при 75 °С.

Такое влияние t электролиза на наводороживание стали объясняется двумя причинами: изменением структуры хромового покрытия, выполняющего барьерные функции и препятствующего диффузии H_2 в сталь, а также изменением коэффициента диффузии водорода D , значения которого приведены ниже для стали 30ХГСА.

t , °С	$D \cdot 10^9$, см ² /с
45	0,65
55	0,74
65	0,46
75	1,50

На наводороживание стали в процессе хромирования существенное влияние оказывает механическая обработка, предшествующая хромированию. Чем более грубо обработана поверхность, тем легче происходит наводороживание стали.

10. Предел выносливости σ_{-1} хромированных образцов (ИРС 34—38, $b = 0,2$ мм, $t = 60^\circ C$, $i_K = 50$ А/дм²)

Марка стали	Характеристика образцов	σ_{-1}			
		при изгибе		при кручении	
		МПа	%	МПа	%
30ХГСА	Нехромированные	543	100	350	100
	Хромированные	340	63	290	83
40ХМНА	Нехромированные	510	100	330	100
	Хромированные	250	49	250	76

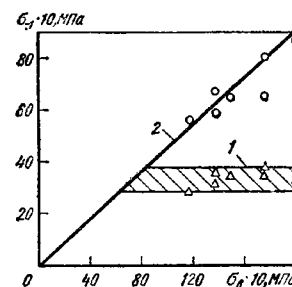


Рис. 17. Пределы выносливости стали с покрытием (1) и без покрытия хромом (2) в зависимости от предела прочности на разрыв

ЭЛЕКТРОЛИТЫ ХРОМИРОВАНИЯ

Фторидные электролиты. F^- и F^- -содержащие ионы используются в электролитах холодного хромирования, в том числе для осаждения покрытий в колоколных и барабанных установках. Однако ряд электролитов этого типа широко используется для износостойкого хромирования.

По сравнению с электролитами, содержащими добавку SO_4^{2-} , фторидные электролиты имеют следующие преимущества:

возможность ведения процесса при комнатной температуре; лучшую рассеивающую и кроющую способность;

меньшую критическую плотность тока, т. е. возможность вести осаждение хрома при очень низкой i_K (0,5—2 А/дм²);

более высокий выход по току.

11. Состав электролитов (г/л) с F-содержащими анионами и режимы работы

Компоненты электролита и режим	№ электролита								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CrO ₃	250	250	250	250	00	100	250	200	00
HF	0,8—1,6	—	—	—	—	—	—	4	—
KF	—	3,5	—	—	—	—	—	—	—
NH ₄ F	—	—	—	—	—	—	4	—	—
H ₂ SiF ₆	—	—	3—8	—	—	—	—	—	6
Na ₂ SiF ₆	—	—	—	5—10	—	—	—	—	—
HBF ₄	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Na ₂ SO ₄	—	—	—	—	—	3	—	—	—
H ₂ SO ₄	—	—	—	—	1	—	—	—	—
Cr ₂ (SO ₄) ₃	—	—	—	—	—	—	2,5	—	—
<i>t</i> , °C	20—25	20—22	15—25	18—25	18—35	18—22	25—30	23—25	18—23
<i>i</i> _к , А/дм ²	2,5—6	—5	8—12	5—10	6—12	5—11	5—7	50	—

Недостатки фторидных электролитов следующие: более высокая агрессивность и формирование на анодах пленки фторида свинца, обладающей высоким электрическим сопротивлением.

В связи с указанной особенностью работы анодов при осаждении хрома из фторидных электролитов применяются только аноды, содержащие Sn или лучше Sn.

Осадки хрома, получаемые из фторидных электролитов, имеют более низкую твердость и более пластичны, чем осадки, полученные из стандартного электролита. Более низки $\sigma_{\text{пл}}$ в хромовых покрытиях.

В табл. 11 приведены различные составы электролитов с добавками F или других фторидсодержащих анионов.

Фторидные электролиты могут работать и при более высокой температуре, чем указано в табл. 11. Возможно хромирование из электролитов, содержащих 4—6 г/л одного из следующих соединений: K₂TiF₆, K₂ZrF₆ и Na₂AlF₆, способных быть катализаторами электросаждения хрома.

Саморегулирующиеся электролиты. Принцип действия электролитов — автоматическое поддержание постоянного соотношения между концентрациями CrO₃ и постороннего аниона, которое обеспечивается тем, что указанные анионы вводят в электролит в составе ограниченно растворимых солей. Эти соли вводят в электролит в количествах, превышающих их рас-

творимость. Поэтому имеющийся осадок на дне (избыток соли) всегда находится в равновесии с ионами, перешедшими в раствор.

В качестве солей-катализаторов, обеспечивающих присутствие в растворе посторонних анионов, используют SrSO₄, K₂SiF₆ и CaF₂. Растворимость этих солей линейно возрастает в температурном интервале 30—80 °C. С увеличением концентрации CrO₃ максимум растворимости солей отвечает концентрации 250—300 г/л.

Преимущества саморегулирующихся электролитов следующие: стабильность состава, так как концентрация постороннего аниона поддерживается автоматически; более высокая СП по сравнению со стандартным электролитом; практическая независимость ВТ от *i*_к (выше 40 А/дм²) и *t* (выше 50 °C); широкий интервал изменения *t* и *i*_к, обеспечивающий получение блестящих осадков; более высокая РС по сравнению со стандартным электролитом.

Недостаток саморегулирующихся электролитов — их более высокая агрессивность. Аноды из Pb—Sn сплава должны содержать 5—10 % Sn.

Рекомендуются три типа саморегулирующихся электролитов (табл. 12).

Перед пуском саморегулирующегося электролита в эксплуатацию следует его прогреть при рабочей *t* и *i*_к в течение 2—3 ч с одновременным перемешиванием раствора. Это необходимо для насыщения электролита посторонними анионами.

12. Состав саморегулирующихся электролитов хромирования (г/л) и режимы работы

Компоненты электролита и режим	№ электролита		
	1	2	3
CrO ₃	250—300	230—250	230—250
SrSO ₄	5,5—6,5	5,5—6,5	—
K ₂ SiF ₆	18—20	18—20	18—20
CaF ₂	—	8—10	8—10
<i>t</i> , °C	55—65	40—50	50—70
<i>i</i> _к , А/дм ²	40—100	40—80	30—50
ВТ, %	17—18	24—25	29—30

Наиболее широко применяется в практике электролит № 1 (сульфатокремнефторидный). На рис. 18 приведена диаграмма, иллюстрирующая область получения блестящих осадков и скорость осаждения покрытий при различных режимах электролиза. Максимальная твердость покрытий, осаждаемых при 60 °C, получается при *i*_к = 55 А/дм², осаждаемых при 50 °C — при *i*_к = 45 А/дм².

Электролит рекомендуется для получения твердых износостойких покрытий при размерном хромировании.

Электролит имеет следующие характерные неполадки:

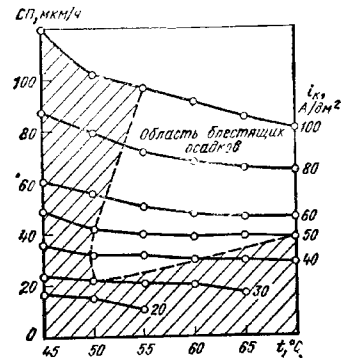
при снижении *t* ниже 50 °C наблюдается появление шероховатости покрытия;

при уменьшении концентрации CrO₃ ниже 200 г/л или при увеличении выше 350 г/л осадки становятся матовыми; при недостатке в электролите K₂SiF₆ осадки получаются матовыми;

при недостатке в электролите SrSO₄ на поверхности покрытий появляются мелкие черные точки.

На рис. 19 приведена схема, иллюстрирующая влияние различных факторов на внешний вид осадков.

Электролит № 3 (фториднокремнефторидный) рекомендуется применять для скоростного хромирования. Осадки хрома получаются слабо-голубого цвета. Электролит обеспечивает получение прочного сцепления покрытия с высоколегированными и коррозионно-стойкими сталями и специальными сплавами. Состав саморегулирующегося



18. Скорость осаждения хрома из саморегулирующегося электролита

электролита для защитно-декоративных покрытий следующий (г/л):

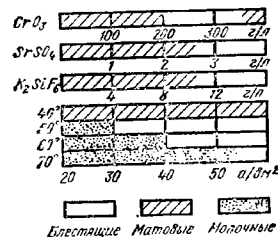
CrO₃ 200—400
 Лимеда X-80 15
 Режим осаждения: *i*_к =
 = 2±30 А/дм²; *t* = 20±60 °C; ВТ =
 = 20±23 %.

Рекомендуются также электролиты с добавками ДХТИ-10, ДХТИ-11 или ДХТИ-хром-11 в количестве 7—10 г/л.

Сверхсульфатный электролит. Этот электролит имеет следующий состав (г/л):

CrO₃ 250—300
 H₂SO₄ 8—10
 Cr³⁺ (в пересчете на Cr₂O₃) 20—22
 Режим осаждения: *i*_к ≥
 ≥ 50±55 °C; *i*_к ≥ 50±60 А/дм²; ВТ =
 = 22±24 % при оптимальных условиях электролиза.

Состав этого электролита близок к составу катодной пленки (см. с.121).



19. Зависимость внешнего вида покрытия от изменения условий электролиза

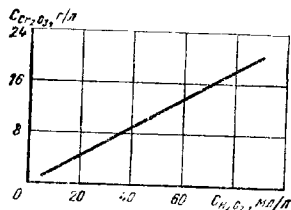


Рис. 20. Зависимость концентрации Cr_2O_3 от концентрации введенной в электролит H_2O_2 .

Электролит рекомендуется для быстрого осаждения толстых блестящих хромовых покрытий (до 1 мм). Для получения в электролите требуемого количества Cr^{3+} после растворения Cr_2O_3 в электролит вводят H_2O_2 . При этом для получения концентрации Cr_2O_3 20 г/л необходимо ввести 80—90 г/л H_2O_2 (30 %). Во избежание разбрызгивания и разогрева электролита H_2O_2 вводят небольшими порциями в разные участки поверхности электролита. На рис. 20 приведена зависимость концентрации Cr_2O_3 от количества введенной в электролит H_2O_2 .

Для получения необходимой концентрации Cr_2O_3 в электролит могут быть введены и некоторые органические соединения, например, сахар или глюкоза в количестве 4—5 г/л. При износостойком хромировании в сверхсульфатном электролите возможно применять высокие плотности тока (до 300 А/дм²). Рекомендуемые сочетания температуры и плотности приведены ниже:

$t, ^\circ C$	50	55	60	65	70	75
$i_K, A/dm^2$	50—80	50—90	50—200	60—250	60—280	100—300

В табл. 13 даны скорости осаждения хромовых покрытий из сверхсульфатного электролита при различных плотностях тока и температуре.

13. Скорость осаждения хромовых покрытий (мкм/ч) из сверхсульфатного электролита

$t, ^\circ C$	Плотность тока, А/дм ²													
	50	60	80	100	120	140	160	180	200	220	240	260	280	300
50	36	50	70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
55	32	44	60	79	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
60	36	38	60	66	81	99	116	132	150	—	—	—	—	—
65	—	28	44	60	76	92	102	125	141	157	—	—	—	—
70	—	25	40	55	70	87	100	118	124	150	166	181	196	—
75	—	—	—	49	62	75	89	102	116	129	143	156	169	182

Высокопрочные стали типа 30Х1СН4 рекомендуется хромировать при 60 °С и плотности тока 180—200 А/дм². Этот режим оказывает наименьшее влияние на прочность стали.

Сверхсульфатный электролит имеет низкую РС. Его рекомендуют применять только для нанесения покрытий на цилиндрические детали (шток, валы, цилиндры и т. д.) при использовании специальных подвесных приспособлений, обеспечивающих концентрированное расположение поверхностей детали и анода.

Рекомендуемый состав анодов следующей, %:

Pb	79—86
Sb	4—6
Sn	10—15

Стабильность поддержания заданной концентрации Cr^{3+} обеспечивается применением $i_K > 100$ А/дм² и соотношением $S_H : S_A$ в пределах 10—20. Возможно ведение хромирования и при меньшем соотношении указанных поверхностей, но при этом необходима периодическая корректировка электролита H_2O_2 или специальной проработкой.

Содержание Cr_2O_3 не должно становиться близким или большим 30 г/л и уменьшаться менее чем до 8 г/л.

Тетрахроматный электролит. Электролит предназначен исключительно для получения защитно-декоративных покрытий. Он обладает высокой расходуемой способностью. Выход хрома по току составляет >30 %. Основное преимущество электролита — возможность ведения хромирования при ком-

натной температуре (18—25 °С). Осадки получают серыми, однако, будучи весьма пластичными (микротвердость 300—500), они полируются до зеркаль-

ного блеска, характерного для обычных хромовых покрытий. Наиболее легко полируются покрытия толщиной до 10 мкм.

Хромовые покрытия, полученные из тетрахроматного электролита, практически беспористы. Они рекомендуются взамен трехслойных Cu—Ni—Cr защитно-декоративных покрытий. Толщина такого однослойного блестящего покрытия должна быть не менее 20 мкм.

Покрытия, полученные из тетрахроматного электролита, обладают высокими защитными свойствами и сохраняют декоративность в морской атмосфере и в тропических условиях.

Высокая расходуемая способность тетрахроматного электролита способствует его успешному применению для покрытия пресс-форм для изготовления деталей из пластических масс.

Хромовые покрытия из тетрахроматного электролита толщиной 5—10 мкм могут быть применены для местной защиты поверхности стальных деталей при их газовой цементации или нитроцементации.

Состав тетрахроматного электролита следующий (г/л):

Cr_2O_3	350—400
NaOH	40—60
H_2SO_4	2,5—2,7
Cr^{3+} (в пересчете на Cr_2O_3)	10—15

В некоторых случаях рекомендуется в электролит добавлять 0,5—10 г/л вольфрамов или солей магния, которые улучшают полируемость покрытий.

Рекомендуемая плотность тока должна быть в интервале 10—80 А/дм². Наиболее легко полируются на обычных войлочных кругах покрытия, полученные при 15—25 А/дм².

Приготовление электролита ведут следующим образом. Вначале растворяют Cr_2O_3 . Затем в электролит вводят NaOH, предварительно растворенный в небольшом количестве воды. При добавлении концентрированного раствора NaOH происходит сильное разогревание электролита. Поэтому необходимо введение NaOH осуществлять небольшими порциями при интенсивном охлаждении ванны. После полного охлаждения электролита в него вводят рассчитанное количество H_2SO_4 .

Необходимое количество Cr^{3+} образуется в электролите при добавлении

в него 1—2 г/л сахара или глюкозы. Возможно это сделать и путем введения H_2O_2 (см с. 136).

Хромирование в тетрахроматном электролите ведут в ваннах, изготовленных из низкоуглеродистых сталей. Не допускается эксплуатация тетрахроматного электролита в ваннах, футерованных свинцом, так как Pb корродирует в этом электролите. Аноды используют из Pb—Sb сплава. Весьма важен контроль за работой источника тока. Негабильность работы выпрямителя является основной причиной получения некачественных покрытий.

На рис. 21 приведены данные, характеризующие зависимость выхода хрома по току от условий электролиза.

К электролитам тетрахроматного типа относятся электролит следующего состава (г/л):

Cr_2O_3	400—420
Cr_2O_3	67—75
$CoSO_4$	15—20
Режим осаждения: $i_K =$	
$= 150 \pm 400$ А/дм ² ; $t = 18 \pm 23$ °С; ВТ =	$= 40 \pm 2$ %

Микротвердость покрытий 900—1200.

Специфические неполадки в работе тетрахроматного электролита приведены в табл. 14.

Электролиты с добавками катионов цинка и кадмия. Электролиты, содержащие в своем составе катионы Cd^{2+} и Zn^{2+} , вводимые в раствор путем анодного травления соответствующих металлов, применяются для нанесения износостойких покрытий на детали, работающие в условиях воздействия сред повышенной агрессивности.

Состав хром-кадмиевого электролита следующий (г/л):

Cr_2O_3	230—260
H_2SO_4	1,3—1,5
$Na_2Cr_2O_7$	7,5—10
Cd (металлический)	13—17
Na_2SiF_6	5—7,5
Режим осаждения: $i_K =$	
$= 45 \pm 60$ А/дм ² ; $t = 35 \pm 65$ °С; ВТ =	$= 20 \pm 24$ %; При $i_K = 45 \pm 50$ А/дм ² СП =
$= 60$ мкм/ч; аноды — сплав Pb—Sn	

Хромовое покрытие содержит 0,3—0,5 % Cd.

Хром-цинковый электролит имеет следующий состав (г/л):

Cr_2O_3	140—160
H_2SO_4	4—5
Zn (металлический)	5,5—6,5

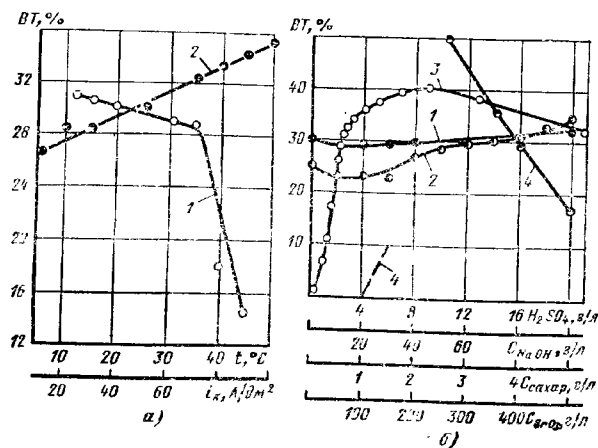


Рис. 21. Зависимость выхода хрома по току в тетрахроматном электролите от изменения: а — I_k (1) и I_k (2); б — концентрации: 1 — NaOH; 2 — сахара; 3 — H_2SO_4 ; 4 — CrO_3 .

Режим осаждения: $i_k = 50 \pm 70$ А/дм²; $t = 40 \pm 50$ °С; $VT = 20 \pm 25$ %.

Температура электролиза оказывает решающее влияние на выход по току и свойства получаемых покрытий. Плотность тока незначительно влияет на эти показатели процесса. В покрытиях содержится Zn в количестве 0,1—0,2 %.

В хром-кадмиевый и хром-цинковый электролиты Cd и Zn вводят путем

анодного травления при $i_d = 5 \pm 10$ А/дм².

Электролиты для черного хромирования. Хромовые покрытия черного цвета обладают высокой защитной способностью и широко используются для нанесения защитно-декоративных и специальных слоев на различные детали машиностроительных и приборостроительных отраслей промышленности, медицинского инструмента, паялы и т. д.

14. Неполадки при осаждении хрома из тетрахроматного электролита

Неполадки	Причины неполадок
Образование подгаров на краях деталей	Высокая плотность тока, высокая концентрация H_2SO_4 , низкая концентрация CrO_3 при высокой концентрации NaOH, высокая концентрация Cr^{3+}
Осаждение покрытий темно-серого цвета	Низкая концентрация H_2SO_4 (ниже 1,5 г/л), высокое содержание Cr^{3+}
Хром твердый и плохо поддается полированию	Высокая температура электролиза (30—40 °С), чрезмерно высокая или чрезмерно низкая концентрация CrO_3
Низкая скорость осаждения покрытия	Низкая концентрация H_2SO_4 , слишком высокая температура, слишком высокая или низкая концентрация NaOH при высокой концентрации CrO_3

Составы некоторых электролитов для черного хромирования приведены в табл. 15.

Широкое применение имеют электролиты № 5 и 8.

Черные хромовые покрытия практически не содержат в своем составе металлического хрома. Они представляют собой композицию, в которую входят оксиды и гидроксиды Cr^{2+} и Cr^{3+} , а также гидрид хрома.

Одним из наиболее эффективных электролитов для черного хромирования является разработанный в СССР электролит Метахром, содержащий 450 г/л CrO_3 и две специальные добавки: «А» в количестве 3 г/л и «Б» — 30 г/л. При приготовлении электролита добавка «А» предварительно растворяется при 60—70 °С в небольшом количестве воды. Электролит содержит также препарат Хромин в количестве 5 г/л.

Метахром обладает наиболее высокой технологичностью и стабильностью по сравнению с другими известными электролитами. Оптимальная температура электролиза 20—30 °С, плотность тока 15 А/дм². Возможен перегрев электролита до 50—60 °С. Плотность тока может варьироваться в интервале 5—100 А/дм².

Покрытия, полученные из электролита Метахром, обладают низким коэффициентом отражания света: 2 % в видимой части спектра и < 1 % — в инфракрасной.

Электролиты на основе трехвалентных соединений хрома. Электролиты

на основе Cr^{3+} имеют весьма ограниченное практическое применение, несмотря на то, что при осаждении хрома из таких электролитов электрохимический эквивалент хрома в 2 раза больше, чем при осаждении из растворов H_2CrO_4 .

Электролиты на основе соединений Cr^{3+} недостаточно стабильны и не позволяют получать покрытия толщиной более нескольких микрометров.

Составы электролитов приведены в табл. 16.

Электролиты на основе соединений Cr^{3+} используются для нанесения покрытий без ванны способом нитрования с применением специальных тампоновых кистей и других приспособлений, которые прямо контактируют с поверхностью покрываемой детали.

Одним из электролитов такого рода является электролит, имеющий следующий состав (г/л):

$[Cr(C_2O_4)_2 \cdot 10H_2O]_2$ в растворе C_2H_5OH
 Режим осаждения: $i_k = 700$
 $= 150 \pm 400$ А/дм²; $VT = 20 \pm 50$ %; напряжение 15—18 В.

Другой электролит, рекомендуемый для указанной цели, имеет следующий состав (г/л):

$(C_2H_5COO)_2Cr$ 260—380
 $HCCONH_4$ 575—460
 гидроксид калий-натрий 15—17
 Режим осаждения: $i_k = 270 \pm 300$ А/дм²; $t = 45$ °С; $VT = 25$ %; расход электролита 0,28 л/мин; pH 5,5—5,7.

15. Составы электролитов (г/л) для черного хромирования и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита							
	1	2	3	4	5	6	7	8
CrO_3	250	200	250—400	250	150—400	250	250	200—400
C_2H_5COOH (99 %-ная)	—	6,5	5	—	—	—	—	—
NH_4VO_3	—	20	—	—	—	—	—	—
$Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot 5H_2O$	—	—	—	—	15—75	—	2,5	—
$(NH_4)_2CO$	—	—	—	—	—	—	—	4—10
CrF_3	—	—	—	—	—	15	—	—
H_2BO_3	—	—	—	—	—	5	—	—
$NaNO_3$	3—5	—	—	—	—	—	—	—
Na_2AlF_6	0,2	—	—	—	0,1—0,4	—	—	0,2—1
HF	—	—	—	—	—	—	—	—
H_2SiF_6	—	—	—	1,25	—	—	—	—
Хромин	2—3	—	—	—	1,5—3	—	—	—
i_k , А/дм ²	15—30	50—100	50—100	10—60	10—50	30—50	20—30	50—120
t , °С	18—25	10—30	10—30	18—25	18—25	15—25	60—70	18—40

16. Составы электролитов (г/л) на основе соединений трехвалентного хрома и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита						
	1	2	3	4	5	6	
Cr ₂ (SO ₄) ₃	200	300—400	160—200	160—200	250	—	—
Cr(SO ₄ NH ₂) ₂	—	—	—	—	—	—	—
(NH ₄) ₂ SO ₄	335	200—300	—	—	440	340	500
NH ₄ SO ₃ NH ₂	—	—	—	—	—	550	760
Fe	1	—	0,1—0,2	0,1	—	—	—
Co(NH ₂) ₂	—	300—450	—	—	240	350	—
HCONH ₂	—	3—20 мл/л	—	—	—	—	—
Na ₂ SO ₄	—	—	120—140	120—140	—	—	—
H ₂ BO ₃	—	—	25—35	25—35	50	50	—
NaF	—	—	7—9	—	—	—	—
NH ₄ F	—	—	—	7—	—	—	—
C ₂ H ₅ (OH) ₂	—	—	1—2 мл/л	—	—	—	—
H ₂ NCH ₂ COOH	—	—	—	—	—	—	—
pH	2,3—2,7	—	1,1—1,2	1,8—2,0	1,7—2,1	1,2—1,5	1,2—1,5
i _к , А/дм ²	8—10	10—50	7—9	7—10	15—20	4—16	6—18
t, °C	40	25—37	25—30	25—30	40	30—40	40—50
ВТ, %	22—23	12—13	10—15	12—15	10—15	10—14	10—12

С помощью специальных приспособлений, предусматривающих вращение деталей и прижимаемых к ним анодных головок, через которые поступает электролит, происходит осаждение износостойких покрытий толщиной 0,1 мм и более.

Электролиты с добавками органических соединений. Органические добавки вводят с целью повышения выхода хрома по току, повышения блеска, микротвердости и износостойкости покрытий, а также для улучшения РС. В некоторых случаях считается, что введение органических добавок стабилизирует электролит.

Органические добавки вводят как в электролиты на основе Cr³⁺, так и на основе Cr⁶⁺, несмотря на сильную окисляющую способность последних. Главная трудность использования органических добавок в электролитах хромирования — полное отсутствие методов аналитического контроля этих добавок.

Различные добавки, рекомендуемые для электролитов хромирования, приведены в табл. 17.

Скоростной электролит хромирования. Электролиты этого типа отличаются высокой концентрацией H₂CrO₄ и применением в качестве катализирующей добавки

анионов Cr₂J⁻ или Вг⁻. Типовой состав электролита (г/л):

CrO ₃	700—900
HCl (конц.)	70—90 мл/л
(или NaCl)	50—70
Режим осаждения: t = 20—25 °C; i _к = 30—60 А/дм ² ; ВТ = 70—75 %.	

Электролиты для осаждения сплавов на основе хрома. Сплавы хрома с элементами группы железа получают из электролитов на основе трехвалентных соединений хрома (табл. 18), а сплавы с элементами 4, 5 и 6-й групп периодической системы элементов — из электролитов на основе шестивалентных соединений.

Осадки, полученные из электролита № 1, содержат хрома 12—21 %, из электролита № 2—12—15 %, из электролита № 4—50—60 %.

Введение в электролит хромирования HVO₃ позволяет получать сплавы Cr—V с содержанием ванадия до 0,5 %.

Для осаждения сплава Cr—Nb рекомендуется электролит, имеющий следующий состав (г/л):

CrO ₃	200—300
NH ₄ F	15—20
NH ₄ NO ₃	3—4
NH ₄ F	0,5—3
Режим осаждения: t = 30—40 °C; i _к = 20—70 А/дм ² ; ВТ = 25—52 %.	
Осадки содержат до 0,5 Nb.	

Сплав Cr—Mo можно получить из электролитов, состав которых приведен в табл. 19. Первые два электролита предназначены для получения износостойких покрытий, которые наиболее эффективно используются при работе в средах, отличающихся повышенной агрессивностью. Содержание Mo в покрытиях возрастает при увеличении температуры электролиза (рис. 22) и практически не зависит от изменения плотности тока.

Электролит № 3 предназначенся исключительно для получения защитно-декоративных покрытий системы

Cr—Ni—Cr. Хромовые покрытия, легированные Mo, обладают высокой способностью к пассивации, и при переходе малого количества Mo в коррозионную среду соединения молибдена выполняют ингибирующую роль по отношению к трехслойному защитному покрытию и основному металлу.

При введении в электролиты для получения сплавов Cr—Mo соединений V или Nb получают тройные сплавы Cr—Mo—V и Cr—Mo—Nb, которые отличаются большей пластичностью, чем покрытия хромом.

17. Органические добавки для электролитов хромирования

Тип электролита	Добавки	С добавок, г/л	Влияние на			
			ВТ	РС	БЛ	Т
ЗВ	Карбамид α-аминопропионовая кислота	1,8—2,0 0,3—0,5	+	—	+	—
ЗВ	Моноэтилоламин α-аланин	0,25—0,30 моль/г 0,5	+	—	+	—
ЗВ	Моноэтилоламин Формальдегид	0,025—0,04 моль/л 0,16—0,20 моль/л	—	+	+	—
СР	Смесь сульфатов спиртов и алифатических оксикислот	5	+	+	—	—
СР	Натриевая соль пирридин-сульфоновой кислоты	50	—	+	—	+
СТ	Метиленовый голубой	1—5	+	—	+	+
СТ	Галловая кислота	0,5—3	+	—	+	—
СТ	Сульфаниламид, сульфатиазол	7—10	—	—	+	—
СТ	Янтарная кислота	25—100	+	—	—	—
СТ	Дихлормалоновая кислота или ее соли	4—50	+	+	—	—
СР, СТ	Хлорамин Б	4—	—	+	—	+

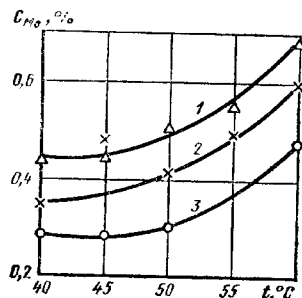
Примечание. Принятые обозначения «+» — добавка положительно влияет на соответствующий показатель (повышает или улучшает его); «—» — данных нет; ЗВ — электролит на основе трехвалентных соединений; СТ — стандартный электролит на основе хромовой кислоты; СР — саморегулирующийся электролит; ВТ — выход по току; РС — пассивирующая способность; БЛ — блеск; Т — твердость покрытий.

18. Составы электролитов (г/л) для получения сплавов хрома с элементами группы железа

№ электролита	Тип сплава	Компоненты электролита	C, г/л	pH	t, °C	i _{кр} , А/дм ²
	Fe—Cr	Cr ₂ (SO ₄) ₃ FeCl ₂ (NH ₂) ₂ CO	100—150 25—30 180—200	1,0—1,4	28—32	20—30
2	Fe—Cr	CrOH ₂ SO ₄ FeNH ₄ (SO ₄) ₂ MgSO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄ Жидкое стекло Глицерин	45 13,5 20 100 1 0,5—1,3	0,8—1,3	53—55	20—3
3	Ni—Fe—Cr	CrCl ₃ NiCl ₂ FeCl ₃ На-лимоннокислый NH ₄ Cl	150—200 25—50 12—20 50—70 130	0,2—0,3	28—32	25—30
4	Co—Cr	CrCl ₃ CoCl ₂ На-лимоннокислый HCl	130—150 5—20 20—25 50—60	1,0	48—52	50—8

19. Составы электролитов для осаждения сплава хром—молибден и режимы осаждения

№ электролита	Компоненты электролита	C, г/л	t, °C	i _{кр} , А/дм ²	В.Г. %	Содержание Mo, %
	CrO ₃ H ₂ SO ₄ H ₂ MoO ₄	230—250 2,3—2,5 28—30	40—60	30—60	22—24	0,5
	CrO ₃ H ₂ SO ₄ (NH ₄) ₂ MoO ₄	230—250 2,3—2,5 80—100	40—60	30—60	15—17	0,8—1,0
	CrO ₃ NaF Na ₂ MoO ₄	280—300 11—12 80—100	18—25	5—7	12—13	1,4

Рис. 22. Зависимость содержания молибдена в сплаве от температуры электролиза при C H₂MoO₄, г/л:

1 — 30, 2 — 20; 3 — 10

Покрывает сплавом Cr—Ti позволяет уменьшить наводороживание основного металла. Для получения этого сплава применяют электролит следующего состава (г/л):

CrO₃ 250
H₂SO₄ 4,5—5,0
Ti (в пересчете на металл) 5
Режим осаждения: t = 45—60 °C; i_{кр} = 40—120 А/дм². Содержание Ti в сплаве 0,05—0,5 % в зависимости от изменения состава электролита и режима электролиза

Сплавы Cr—Se получают при за-
месе в электролите хромирова-
ния H₂SO₄ на H₂SeO₄. В сплаве до
20 % Se.

ХРОМИРОВАНИЕ ПРИ НЕСТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМАХ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Нестационарные условия электролиза (реверсивный и пульсирующий ток, программное изменение режима электролиза, проточное и струйное хромирование) рекомендуются для улучшения физико-механических свойств хромовых покрытий: снижения σ_{вн} и пористости, повышения пластичности и износостойкости.

Хромирование реверсивным током. Процесс позволяет вести хромирование при i_{кр} до 120 А/дм² без опасности получения покрытий с дендритами. При этом температура электролиза должна быть 50—70 °C. Чем выше температура, тем в большей степени снижаются σ_{вн} в покрытии. Рассеивающая способность возрастает при уменьшении катодного τ_к и анодного τ_а периодов. Рекомендуемые длительности этих периодов следующие: τ_к = 1÷5 мин; τ_а = 1÷5 с. Рекомендуются длительности и другого порядка: τ_к — 15 мин; τ_а — 10 с.

Осадки, получаемые при рекомендуемых режимах (τ_к = 1÷5 мин; τ_а = 1÷5 с), обладают высокой износостойкостью и коррозионной стойкостью (в силу их практической беспористости). Они имеют полублестящий или матово-молясчатый вид и не могут быть рекомендованы для декоративной отделки изделий.

Гладкие осадки могут быть получены толщиной до 0,3 мм. С целью полного исключения пористости покрытий процесс необходимо вести при наиболее кратких катодном и анодном периодах (τ_к = 1 мин; τ_а = 1 с). Наиболее

высокая твердость покрытий получается при максимальной длительности указанных периодов.

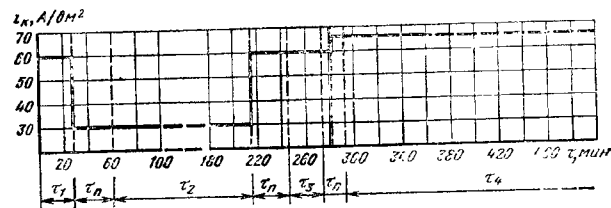
Хромовые покрытия, получаемые методом реверсирования тока, в наименьшей степени снижают предел выносливости σ₋₁ стали.

Хромирование импульсным током. Импульсный ток позволяет интенсифицировать процесс путем увеличения плотности тока до 200—250 А/дм² при температуре электролиза 60—70 °C. Длительность импульса тока τ_и и длительность паузы τ_п должны быть в интервале 1—4 с. Рекомендуемый интервал: τ_и = 1÷2 с; τ_п = 0,2÷0,5 с.

Длительность импульса является фактором, определяющим скорость процесса, а длительность паузы — фактором, определяющим свойства покрытия.

Увеличение τ_п уменьшает количество H₂, поглощенного хромом, способствует получению матово-молясчатых покрытий, уменьшает их растрескивание.

Хромирование при i_{кр} ≠ const. Процесс состоит в изменении плотности тока во времени по схеме, представленной на рис. 23. Электролиз ведут при t = 60 °C. Вначале плотность тока высокая (60 А/дм²), что необходимо для обеспечения прочного сцепления с основой. Затем плотность тока снижается до 25—35 А/дм² и идет осаждение защитного молясчатого слоя. Завершающий этап — подъем плотности тока до 60—65 А/дм², при которой осаждается внешний износостойкий слой. С целью избежать неблагоприятного изменения внутренних напряжений в покрытии снижение и увеличение i_{кр} производят не скачкообразно, а постепенно в течение 10—20 мин.

Рис. 23. Программа изменения плотности тока для получения беспористого и износостойкого хрома: τ₁, τ₂, τ₃, τ₄ — время осаждения четырех слоев покрытия; τ_п — время осаждения переходных слоев

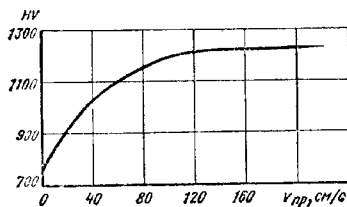


Рис. 24. Зависимость твердости хромового покрытия от скорости потока электролита ($^{\circ}$ пр)

Проточное и струйное хромирование. Метод обеспечивает интенсификацию процесса и улучшение свойств покрытий. При проточном хромировании рекомендуется применять электролит с повышенной концентрацией H_2SO_4 . Состав этого электролита следующий (г/л):

CrO_3	200—300
H_2SO_4	3,5—7

Процесс используется для нанесения покрытий на внутренние и внешние поверхности деталей (цилиндры, втулки, валы, цапфы и т. д.). Расстояние между покрываемой поверхностью и поверхностью анода может быть от 3—5 до 10—15 мм. В табл. 20 приведены данные, характеризующие зависимость скорости нанесения покрытий от условий электролиза.

При высокой концентрации CrO_3 (280—300 г/л) плотность тока может быть увеличена до 300—400 А/дм², что

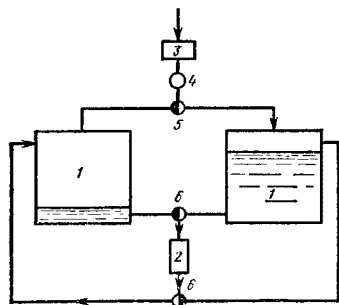


Рис. 25. Схема установки проточного хромирования с использованием сжатого воздуха

20. Скорость осаждения хрома в проточном электролите

Скорость потока электролита, см/с	$i_{кр}$, А/дм ²	t , °С	С.П., мкм/ч
8—15	55	50	48—52
	75	60	68—74
	100	65	87—93
100—120	85	60	78—86
	110	65	97—107
	150	65	120—130

позволяет вести скорость осаждения хрома до 250—300 мкм/ч.

Микротвердость хромового покрытия возрастает при увеличении скорости потока до 80—100 см/с (рис. 24).

Циркуляция электролита в системе проточного хромирования обеспечивается насосами, изготовленными из титановых сплавов или из полимерных материалов. Возможно использовать для этой цели сжатый воздух в соответствии со схемой, приведенной на рис. 25. Эта установка состоит из двух герметичных емкостей 1, изготовленных из титанового сплава, и ячейки хромирования 2. Внутри емкостей расположены устройства для нагрева и охлаждения электролита. Воздух через фильтр 3, редуктор 4 и кран 5 поступает в одну из емкостей, в которой создается избыточное давление 0,15—2 мПа. Под действием этого давления электролит направляется в ячейку, откуда вместе с выделившимися при электролизе газами вытесняется во вторую емкость, соединенную с атмосферой (вентиляцией). Соответствующим переключением кранов 5 и 6 возможно попеременное выдавливание электролита из одной или другой емкости.

Ячейка для хромирования гильз цилиндров в потоке (рис. 26) имеет полый анод, в котором равномерно по окружности чередуются каналы, через которые поступает электролит, и щели для отвода электролита через центральную полость анода. Электролит в межэлектродное пространство поступает через поперечные отверстия, имеющиеся в каналах, подводящих электролит в ячейку. В процессе электролиза гильза герметизируется с помощью

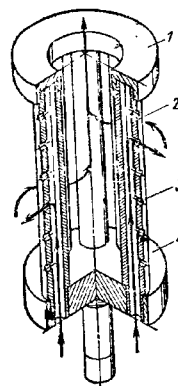


Рис. 26. Схема ячейки для проточного хромирования:
1 — центрирующее кольцо; 2 — трубчатый канал для подвода электролита; 3 — радиальные каналы для подвода электролита; 4 — опорный диск

нижней плиты, в которой имеется кольцевая полость (распределитель электролита), и верхней крышки ячейки.

Устройства для проточного процесса могут быть выполнены как для наружного, так и для внутреннего хромирования, в том числе для одновременного покрытия всех цилиндров в блоке двигателя внутреннего сгорания.

На рис. 27 приведена схема установки для струйного хромирования, которая состоит из ванны 1, вариатора 2, позволяющего изменять в процессе хромирования частоту вращения детали. Электролит нагревается центробежным насосом 3 через трубопровод 4 к насадке 5. Расход электролита регулируется краном 6. Насадка с помощью зажимного приспособления 7 может располагаться на различном расстоянии от детали, а также перемещаться вдоль детали. Часть насадки, расположенная против поверхности хромируемой детали, выполнена из Рв или его соответствующего сплава и имеет отверстия или щели для истечения электролита.

При необходимости нанесения покрытий на внешние поверхности крупногабаритных валов осуществляют хромирование при неполном погружении вих валов. Хромируемый вал 1

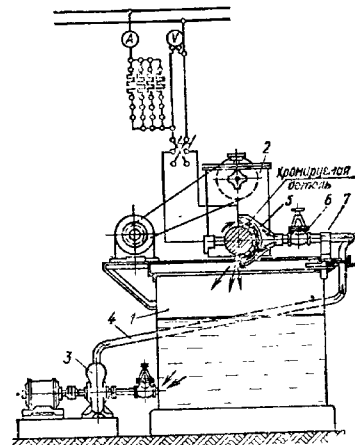


Рис. 27. Схема установки для струйного хромирования

(рис. 28) погружается в горизонтальную ванну 2 на глубину, равную 0,3—0,4 своего диаметра. Вал установлен на опорные подшипники 3, которые одновременно выполняют функции контактных приспособлений. Вал приводится во вращение с частотой 10—30 об/мин с помощью двигателя 4. Плоские или цилиндрические аноды 5 располагаются концентрично относительно поверхности хромируемого вала.

Хромирование в ультразвуковом поле. Применение ультразвука при хромировании рекомендуется как средство интенсификации процесса и способ, обеспечивающий получение прочностепеленных хромовых покрытий с деталями из алюминиевых и титановых сплавов. Помимо этого, хромирование в ультразвуковом поле позволяет получить покрытия повышенной твердости — до 1300—1400.

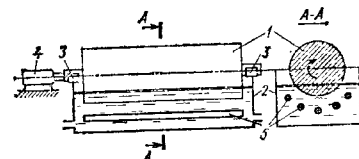


Рис. 28. Схема хромирования вращающегося вала

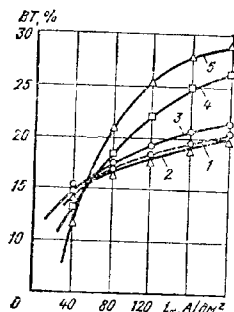


Рис. 29. Зависимость выхода по току от плотности тока при $t = 50^\circ\text{C}$ и интенсивности ультразвука ($\text{Вт}/\text{см}^2$): 1 — без ультразвука; 2 — 1; 3 — 2; 4 — 3; 5 — 4

При частоте ультразвука 20—40 кГц наибольшее влияние на скорость электроосаждения и свойства получаемых покрытий оказывает интенсивность ультразвуковых колебаний. На рис. 29 представлена зависимость выхода по току от плотности тока и интенсивности ультразвука. Из рисунка видно, что интенсивность $1 \text{ Вт}/\text{см}^2$ практически не изменяет выход по току. Наибольший эффект достигается при $4 \text{ Вт}/\text{см}^2$. При этом увеличение выхода по току может быть достигнуто лишь при высоких плотностях тока. Снижение плотности тока менее $60 \text{ А}/\text{дм}^2$ приводит к обратному эффекту — ультразвук снижает ВТ.

Наиболее целесообразно применять интенсивность ультразвука 3—4 $\text{Вт}/\text{см}^2$. Это дает возможность вести электроосаждение при плотности тока $200 \text{ А}/\text{дм}^2$.

При интенсивности ультразвука 2—3 $\text{Вт}/\text{см}^2$ и плотности тока 120—150 $\text{А}/\text{дм}^2$ скорость осаждения хрома составляет 130—140 $\text{мкм}/\text{ч}$.

На рис. 30 показана зависимость микротвердости хромовых покрытий от плотности тока и интенсивности ультразвуковых колебаний. Наибольшая твердость осадков получается при плотности тока 125—150 $\text{А}/\text{дм}^2$ при интенсивности ультразвука 3—4 $\text{Вт}/\text{см}^2$.

При использовании ультразвука для непосредственного хромирования алюминиевых сплавов поступают следующим образом. После обычной для

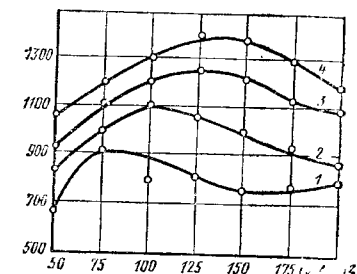


Рис. 30. Зависимость микротвердости хрома от плотности тока при $t = 60^\circ\text{C}$ и интенсивности ультразвука ($\text{Вт}/\text{см}^2$): 1 — без ультразвука; 2 — 1; 3 — 2; 4 — 3

этих сплавов подготовки детали под током погружают в электролит, в котором возбуждены ультразвуковые колебания интенсивностью 2—4 $\text{Вт}/\text{см}^2$. Начальная $i_k = 100 \div 150 \text{ А}/\text{дм}^2$. Затем в течение 5—7 мин плотность тока снижается до $60\text{—}70 \text{ А}/\text{дм}^2$ и одновременно выключается ультразвук.

Осаждению хрома на титановые сплавы предшествует операция нанесения гидридной пленки в 30—40 % оном растворе HCl или H_2SO_4 при $t = 60^\circ\text{C}$ в течение 40 мин. Затем детали после промывки загружаются в ванну при интенсивности ультразвука 4—5 $\text{Вт}/\text{см}^2$. Спустя 1,5—2 мин на деталь подается $i_k = 200 \div 210 \text{ А}/\text{дм}^2$, и электроосаждение при этих условиях ведут в течение 3—5 мин. При этом гидридный слой разрушается и на активированных участках начинает осаждаться хром. Спустя 3—5 мин ультразвук выключают, а плотность тока снижают до $55\text{—}60 \text{ А}/\text{дм}^2$.

В качестве источников ультразвуковых колебаний рекомендуются применять магнитоэстрикционные преобразователи ПМС-38, ПМС-6М и ПМС-15А18. Расположение преобразователей в ванне хромирования зависит от размеров и количества загружаемых деталей. При хромировании крупногабаритных единичных деталей преобразователи удобно располагать на боковых стенках ванны. Для хромирования мелких и средних деталей предпочтительно расположить преобразователи на дне ванны.

При хромировании в ультразвуковом поле не рекомендуется использовать

ванны со свинцовой футеровкой, поскольку Pb относится к кавитационно-нестойким материалам и разрушается под действием ультразвуковых колебаний. По этой же причине аноды из сплава Pb—Sb следует экранировать от ультразвуковых колебаний.

Многослойное хромирование. В целях сочетания в одном покрытии свойств осадков хрома, полученных при различных условиях электролиза, применяют многослойные (двухслойные) покрытия. Эти покрытия можно получить не только путем применения метода программного изменения режима электролиза (см. рис. 16).

При получении многослойных покрытий раздельным хромированием при различных условиях электролиза, при нанесении последующих слоев хрома необходимо в целях обеспечения прочного сцепления отдельных слоев соблюдать соответствующие технологические указания по нанесению хрома на хром (см. с. 124).

Износостойкое и коррозионно-стойкое покрытие получают путем осаждения молочно-беспористого осадка хрома толщиной 20—30 мкм , поверх которого наносится блестящее износостойкое покрытие толщиной 30—50 мкм . Первый слой осаждают при $t = 70^\circ\text{C}$ и $i_k = 25 \div 30 \text{ А}/\text{дм}^2$, второй при $t = 50 \div 55^\circ\text{C}$ и $i_k = 45 \div 55 \text{ А}/\text{дм}^2$.

Такое двухслойное покрытие успешно применяется для защиты деталей от износа, работающих в агрессивной среде. В частности, таким способом рекомендуется хромировать валы машин для мокрого прядения льна.

Защитно-декоративное покрытие мерительного инструмента должно быть матово-блестящим и не должно захватываться руками при многократном использовании инструмента. Среди различных способов получения такого покрытия рекомендуется способ получения двухслойного покрытия, первый слой которого осаждается из тетрахроматного электролита. Этот слой, в силу специфички указанного электролита, получается матово-шероховатым и беспористым. Поверх указанного слоя наносится тонкое покрытие (5—10 мкм) молочно-блестящего хрома.

Первый слой покрытия осаждают из тетрахроматного электролита в тече-

ние 25—30 мин при $i_k = 25 \div 30 \text{ А}/\text{дм}^2$. Второй слой — из стандартного электролита при $i_k = 15 \div 20 \text{ А}/\text{дм}^2$ и $t = 48 \div 52^\circ\text{C}$.

Легко обрабатывающее покрытие и покрытие, предотвращающее появление рисок и задиры в процессе эксплуатации, получают путем нанесения на обычное износостойкое покрытие тонкого покрытия (от 0,5 до 5 мкм) из тетрахроматного электролита. Внешнее более мягкое покрытие обеспечивает приработку в первый период эксплуатации. Толщина внешнего слоя покрытия зависит от конкретной детали и условий ее эксплуатации, в частности от величины нагрузки, допустимого зазора с сопряженной деталью и т. д.

При размерном хромировании мягкое покрытие наносят сразу же после нанесения основного слоя. В случаях, когда детали после хромирования шлифуют (механически обрабатывают) с целью обеспечения необходимых геометрических размеров и шероховатости поверхности, мягкое покрытие наносят после механической обработки.

Пористое хромирование. В целях обеспечения лучшей смачиваемости маслами, например, поверхностей цилиндров и гильз блоков двигателей внутреннего сгорания, а также поршневых колец, рекомендуется применять пористое хромирование. Пористые покрытия могут быть получены как электрохимическим, так и механическим методом.

Электрохимический метод пористого хромирования основан на том, что обычные хромовые покрытия, получаемые из стандартного электролита, в результате возникающих в них внутренних напряжений имеют характерную сетку трещин (см. с. 131). Эта сетка трещин при частичном анодном или химическом травлении превращается в сеть каналов, способных удерживать на поверхности покрытия слой смазки. На практике находит применение только способ анодного травления, т. е. операция дехромирования.

В зависимости от режима электролиза в хромовом покрытии получают мелкие, средние или крупные сетки пор (рис. 31). На диаграмме все о.к. разделены на три группы. При низких температурах и высоких плотностях

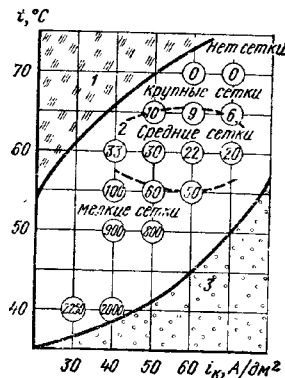


Рис. 31. Диаграмма осадков пористого хрома: 1 — бархатные; 2 — блестящие; 3 — грубошпиковатые; ○ — количество плато на 1 мм²

стях тока покрытия имеют грубую поверхность, вследствие чего эти осадки (грубошпиковатые) практически неприменимы. После анодного травления покрытий, полученных при низких плотностях тока и высоких температурах, на хrome появляется серовато-синий бархатистый налет, поэтому эти осадки называют бархатными. Сетка трещин, образующаяся в этих покрытиях, имеет каналы с характерными изломанными очертаниями. Важная особенность бархатных осадков — высокие антифрикционные качества.

Средняя часть диаграммы ограничивает область режимов получения

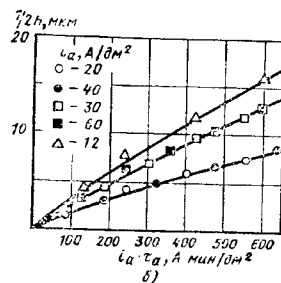
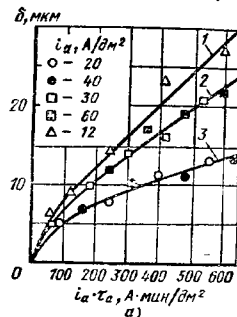


Рис. 32. Изменение толщины (б) покрытия (а) и половины ширины (1/2δ) канала (б) при анодном травлении осадков хрома, полученных при температуре (°С): 1 — 65; 2 — 60; 3 — 50

21. Режимы получения пористого хрома

Тип пористости	Пористость, плато/мм²	t, °C	i _а , А/дм²
Точечный	700—900	50±1	10—30
Канальчатый	30—30	60±1	40—60

22. Рекомендуемая интенсивность анодного травления осадков хрома различной толщины, полученных при различных температурах

δ, мм	i _а ·t _а , А·мин/дм²	Уменьшение δ, мкм, при t, °C		Средняя ширина каналов, мкм, при t, °C	
		50	60	50	60
0,1	320	10—	15—	11—	17—
0,1—0,15	400	12	16	13	18
0,15	480				

наиболее часто применяемых пористых хромовых покрытий. В частности, мелкие сетки трещин рекомендуются для получения покрытий на поршневых кольцах, средние — на цилиндрах и гильзах блоков двигателей внутреннего сгорания (табл. 21). Первый тип пористости называют точечной, поскольку после механической обработки поверхность имеет вид, изъятый мелкими оспевидными точками. Второй тип пористости получил название канальчатой.

Дехромирование, т. е. выявление сетки трещин в покрытии, превраща-

ющее их в каналы, способные удерживать смазку, проводят в электролите обычного состава, близкого к стандартному. Процесс дехромирования зависит только от количества электричества, прошедшего через хромовое покрытие, и не зависит от состава электролита, температуры и применяемой плотности тока (табл. 22). Производство i_а·t_а вызывают интенсивностью анодного травления.

На рис. 32 представлены графики, показывающие зависимость уменьшения δ хрома и травления стенки канала (0,5 ширины канала) для осадков, полученных при различной температуре электролиза, от интенсивности анодного травления.

Дехромирование вызывает некоторое снижение твердости хрома (рис. 33). Твердость пористого хрома существенно зависит от температуры электролиза. Покрытия с наиболее густой сеткой трещин (мелкие сетки) в большей степени подвержены снижению твердости. При дехромировании происходит снижение внутренних напряжений хромовых покрытий.

Износ и величина коэффициента трения пористых хромовых покрытий определяются температурой хромирования и интенсивностью анодного травления. Наиболее высокий коэффициент трения и наиболее низкая износостойкость характерны для покрытий, полученных при t = 55°C, т. е. при промежуточной температуре, находящейся между температурами получения точечной (50°C) и канальчатой (60°C) пористости.

При увеличении интенсивности анодного травления до 450 А·мин/дм² износ покрытия и коэффициент трения возрастают незначительно. При дальнейшем увеличении интенсивности анодного травления указанные характеристики покрытия резко возрастают.

Механический метод получения пористых хромовых покрытий заключается в том, что перед хромированием на поверхности детали создается специальный маслоудерживающий рельеф в виде специальных канавок или лунок (углублений). Нанесение указанного рельефа осуществляется с помощью специального режущего или колодежного инструмента.

Наиболее часто механическую пористость создают с помощью накатки

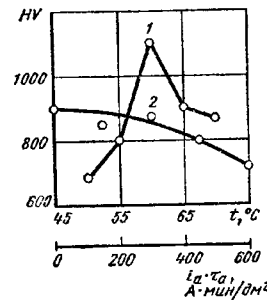


Рис. 33. Влияние температуры электролиза (1) и интенсивности анодного травления (2) на твердость пористого хрома

с целью получения углублений пирамидальной формы. Эти углубления располагаются в шахматном порядке на расстоянии 2 мм одно от другого. Размер углублений по основанию пирамиды 0,3×0,3 мм. Диагональ квадрата располагается вдоль оси цилиндра. При нанесении слоя хрома 0,07—0,08 мм глубина лунки должна быть ~0,15—0,25 мм.

Углубления на зеркале цилиндра наносятся на расстоянии 10 мм от торца, обращенного к камере сгорания, и дальше, не доходя 50 мм до края, у нижней части (юбки цилиндра). При нанесении углублений на поршневые кольца лунки имеют меньший размер: глубина 0,05—0,07 мм, основание 0,15×0,15 или 0,2×0,2 мм, шаг накатки — 1,5 мм.

После накатки должно быть проведено хонингование поверхности с целью придания ей необходимой гладкости. Хромирование ведут в обычном электролите (например, стандартном) при режиме получения износостойкого покрытия.

С целью повышения прирабатываемости пористохромированных поршневых колец в некоторых случаях рекомендуется наносить на их поверхность покрытие из мягких металлов. Так, например, для этой цели на хром наносит слой Sn (5—10 мкм) или Pb (10—20 мкм). Увеличенная толщина Pb обусловлена тем, что при свинцевании кроющая способность ниже, чем при щелочном оловянировании.

Для указанной цели рекомендовано также наносить тонкий слой электро-

литического Fe (5—7 мкм) с последующим его оксидированием в щелочном растворе.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА

Размерное хромирование. При нанесении толстых износостойких покрытий как на новые детали, так и на ранее эксплуатировавшиеся (восстановление) требуется применять специальные подвесные приспособления и аноды. Это необходимо для равномерного осаждения покрытия, ибо электролиты для хромирования обладают низкой РС.

Процесс получения равномерных по толщине хромовых покрытий, частично

или полностью исключаяющей окончательную механическую обработку деталей, получил название размерного хромирования.

Во многих случаях, например, при хромировании штампов, для размерного хромирования применяют профилированные аноды, воспроизводящие рельеф покрываемой поверхности. При завеске деталей в ванну следует учитывать, что при электролизе выделяется обильное количество газов, которые не должны скапливаться внутри детали или внутри подвески.

При хромировании внешней поверхности цилиндрических деталей в случаях, когда не применяются специаль-

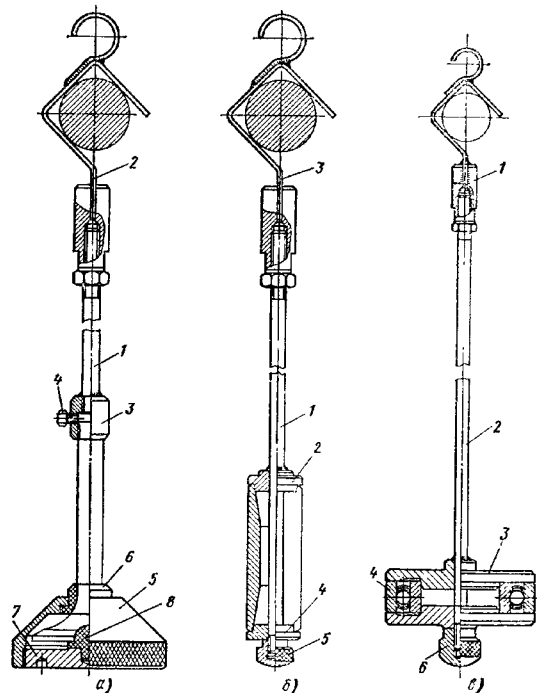
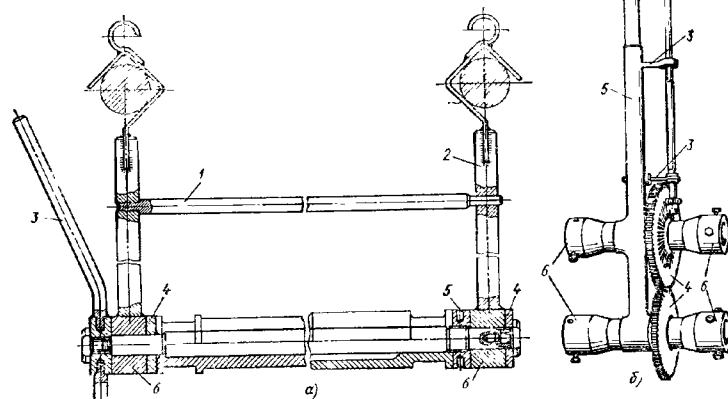


Рис. 34. Подвески для хромирования деталей в вертикальном положении: а — для хромирования шлица клапана; 1 — штанга; 2 — крючок; 3 — муфта; 4 — зажимы и винты; 5 — изолирующий колпачок; 6 — изолирующая втулка; 7 — крышка-гайка; 8 — упер; б — для хромирования поршневого пальца; 1 — штанга; 2, 4 — шайбы-экраны; 3 — крючок; 5 — гайка; в — для хромирования внешней ободки шарикоподшипника; 1 — крючок; 2 — штанга; 3 — контактный диск; 4 — уплотнительная прокладка; 5 — гайка

Рис. 35. Подвески для хромирования деталей в горизонтальном положении:

а — зашиваемая на две штанги ванна; 1 — траверса; 2 — штанга подвески; 3 — стинца ворота для периодического поворота детали; 4 — уплотнительные диски; 5 — экран; 6 — втулки подвески; б — зашиваемая на одну штангу; 1 — рукоятка для поворота; 2 — крючок; 3 — траверса; 4 — винтипастьевые зубчатые колеса; 5 — штанга; 6 — муфты для крепления деталей



ные подвесные приспособления с кольцевыми индивидуальными анодами, рекомендуется использовать круглые аноды диаметром 40—80 мм. Аноды располагают таким образом, чтобы вокруг каждой детали было не менее четырех анодов. Оптимальным межэлектродным расстоянием считается 100—150 мм. При сокращении этого расстояния до 50 мм наблюдается резкое снижение равномерности осаждения хрома. То же наблюдается при увеличении межэлектродного расстояния свыше 200—250 мм.

При вертикальном зашивании деталей в ванну нижние края деталей должны отстоять от дна более чем на 200 мм. Расстояние от поверхности электролита 100—150 мм.

На рис. 34 показаны различные типы подвесных приспособлений для хромирования внешней поверхности деталей в вертикальном положении.

С целью улучшения равномерности осаждения хрома возможно вести хромирование деталей в горизонтальном положении. При этом необязательно непрерывное вращение деталей. Пери-

одическое вращение осуществляют с помощью специального приспособления (рис. 35, а). Поворот деталей на угол 90° осуществляют перемещением рукояток-спиц, которые находятся выше уровня электролита. Поворот осуществляют до того момента, когда очередная спица выйдет из электролита. Периодичность вращения зависит от толщины нарастающего слоя следующим образом:

толщина слоя хрома, мм	До 0,1	0,1—0,2	Св. 0,2
интервал между поворотом детали на 90°, мин	10—20	20—30	30—45

Периодическое вращение деталей возможно проводить и при иной конструкции подвесного приспособления, когда одновременно осуществляется вращение нескольких деталей (рис. 35, б).

При горизонтальном положении деталей в электролите хромирование ведут с плоскими анодами, отстоящими от поверхности деталей на 100—150 мм.

При хромировании внутренней поверхности цилиндрических

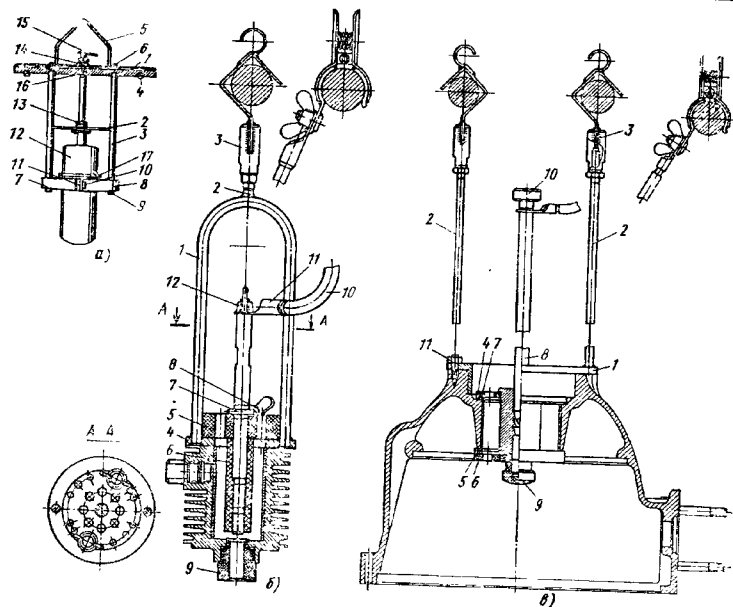


Рис. 36. Подвески для хромирования внутренней поверхности цилиндра:
 а — для гильзы цилиндра двигателя: 1 — контактная пластина; 2 — труверса; 3 — штанги подвески; 4 — упор; 5 — скоба для подвеса из ванны; 6 — гайка; 7 — хомут для крепления гильзы; 8 — ушко; 9 — гайка; 10 — болт; 11 — ушко для стягивания хомута; 12 — анод; 13 — изолирующая втулка; 14 — гайка; 15 — ушко для стягивания хомута; 16 — анод; 17 — экранирующее кольцо; 6 — для цилиндра воздушного компрессора: 1 — рама; 2 — стержень; 3 — крючок; 4 — основание; 5 — изолирующая крышка с отверстиями; кабель для контакта анода; 8, 12 — гайки барашковые; 9 — изолирующий штуцер; 10 — упорное кольцо; 2 — штанги подвески; 3 — крючок; 4, 5 — экранирующие кольца; 6, 7 — изолирующие фланцы; 8 — анод; 9—11 — гайки

Линдических деталей обязательно применение специального подвесного приспособления, обеспечивающего строго концентричное взаимное расположение хромируемой и анодной поверхностей. На рис. 36 показаны различные типы подвесок, используемых для хромирования внутренней поверхности деталей. Оптимальное межэлектродное расстояние при хромировании на указанных подвесках составляет 15—20 мм.

Особенности хромирования внутренней поверхности следующие: меньшая поверхность анода S_a по сравнению с хромируемой поверхностью S_k , что приводит к накопле-

нию Cr^{3+} и требует периодической проработки электролита; повышенное и неравномерное по высоте сопротивление электролита в связи с газовыделением внутри в ограниченном пространстве хромируемой цилиндрической детали.

Последняя особенность процесса требует для обеспечения равномерности осаждения покрытий применять конические аноды. Конусность анодов определяют по уравнению

$$\frac{d_1 - d_2}{l} = K,$$

где d_1 и d_2 — соответственно верхний и нижний диаметры анода; l — высота хромируемого цилиндра (рис. 37).

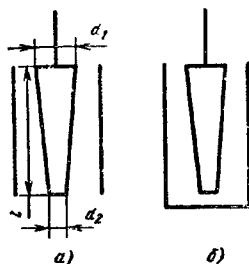


Рис. 37. Два типа хромируемых цилиндров: а — сквозной; б — глухой

В случае, когда цилиндр сквозной (рис. 37, а), коэффициент K принимают равным 1/30. При хромировании цилиндра, имеющего дно (рис. 37, б) (глухой цилиндр), $K = 1/50$.

В целях улучшения равномерности нанесения хромовых покрытий применяют экранирование краев деталей, так как на этих участках вследствие концентрации силового поля и соответствующего увеличения плотности тока, по сравнению со средней, осаждается более толстое покрытие.

Экраны обычно выполняют из стали, и они имеют вид цилиндров (внешнее хромирование) или колец (внутреннее хромирование). Экраны могут быть установлены как вплотную к детали, так и на некотором от нее расстоянии (рис. 38). Как правило, экраны должны иметь диаметр, равный диаметру детали. Экраны, установленные на некотором расстоянии от детали (рис. 38, б), могут иметь диаметр, больший (внешнее хромирование) или меньший (внутреннее хромирование), чем диаметр покрываемой детали. Экраны, отстоящие от детали, могут быть выполнены в виде колец из проволоки.

Зависимость высоты экрана h_1 от толщины необходимого покрытия (экран диаметром, равным диаметру детали, расположен вплотную к детали) приведена ниже.

Толщина слоя хрома, мм	До 0,1	0,1—0,2	Св. 0,2
Высота экрана h_1 , мм	10	20	30

Между толщиной необходимого покрытия и возможным расстоянием

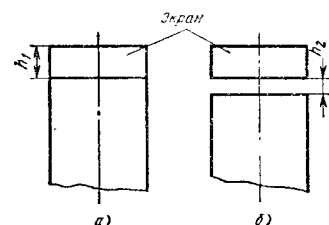


Рис. 38. Экраны, устанавливаемые вплотную к детали (а) и на расстоянии от нее (б)

между экраном и деталью h_2 существует следующая зависимость:

толщина слоя хрома, мм	До 0,05	0,05—0,1
расстояние (h_2), мм, между деталью и экраном с диаметром		
равным диаметру детали	3—4	2—3
Большим диаметром детали	7—8	5—7

Плунжеры, золотники, краны и некоторые другие детали имеют ту особенность, что их хромируемые поверхности, представляющие собой узкие пояски, разделены канавками, имеющими различную ширину (рис. 39). Для таких деталей весьма важным является сохранение острых краев указанных поясков. Это достигается либо взаимным экранированием краев поясков, либо заполнением канавок свинцом или постановкой в них специально изготовленных пружинящих полуколец (экранирование).

При хромировании деталей, имеющих поперечные канавки, не требуется применения экранов в следующих случаях:

при толщине покрытия 10—15 мкм, если ширина канавок не превышает 5—6 мм;

при толщине покрытия 20—30 мкм, если ширина канавок не превышает 3—4 мм.

В связи с высокими требованиями,



Рис. 39. Схема детали с узкими поперечными канавками (деталь типа плунжера)

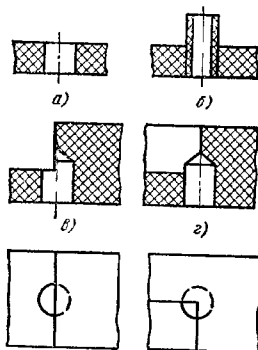


Рис. 40. Типы отверстий и трубок, имеющих различные коэффициенты сопротивления

предъявляемыми к шероховатости хромируемых в размер плунжеров, золотников и кранов, рекомендуется покрывать эти детали при максимально допустимой плотности тока.

В целях достижения необходимой эффективности применения экранов осаждающийся на их поверхности слой хрома должен периодически удаляться. В противном случае вырастающие на краях экранов дендриты вызывают ухудшение распределения тока и металла на поверхности деталей.

Для улучшения равномерности осаждения хромовых покрытий вместо ме-

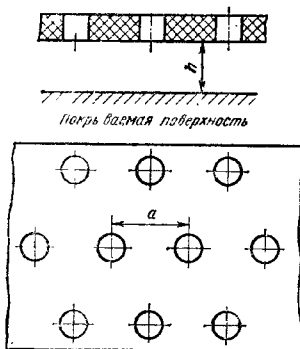


Рис. 41. Участок покрываемой поверхности и участок экрана с дозирующими отверстиями

таллических экранов могут быть применены экраны из непроводящих материалов — плексигласа, винилита и т. д.

Неметаллические приспособления используются также при хромировании сложнопрофилированных деталей при применении метода дозирования тока. Сущность этого метода * состоит в том, что деталь помещается в непроводящий закрытый экран, а ток со стороны электролита подводится по трубкам и отверстиям с заданным омическим сопротивлением. При этом диаметр дозирующих отверстий этих тоководов рассчитывается по уравнению

$$D = 2 \frac{(k_1 + k_2) + \sqrt{(k_1 + k_2)^2 + \pi R l k}}{\pi R k}$$

где D — диаметр отверстия; k_1 и k_2 — коэффициенты, учитывающие сопротивление на входе и выходе; l — длина трубки или толщина стенки, через которую проходит отверстие; k — удельная электропроводимость электролита; R — сопротивление отверстия, которое определяется из величины дозируемого тока I и расчетного напряжения U_p ($R = U_p/I$).

Расчетное напряжение — падение напряжения в дозирующих отверстиях (трубках) составляет более 50% общего напряжения на ванне. Общее напряжение на штангах ванны при применении метода дозирования тока возрастает до 16—24 В при хромировании с $i_k = 30 \div 60$ А/дм².

На рис. 40 представлены различные типы отверстий и трубок для п дзода тока. При наличии входа и выхода отверстия в плоской стенке при толщине стенки не менее диаметра отверстия (рис. 40, а) $k_1 = k_2 = 0,45$. В случае, если длина выступающего из стенки конца трубки малой толщины больше, чем один диаметр (рис. 40, б), $k_1 = 0,45$ (на выходе из плоского экрана). Для свободного конца трубки $k_2 = 0,3$. При выходе отверстия в ребро прямого угла (рис. 40, в) $k_1 = 0,45$;

* Метод изобретен В. Г. Шульгиным.

$k_2 = 0,75$. При выходе отверстия в вершину прямого угла (рис. 40, г) $k_1 = 0,45$; $k_2 = 1,5$.

В качестве примера применения метода дозирования тока можно указать на способ расположения перфорированного экрана перед хромируемой поверхностью (рис. 41), при котором неравномерность осаждения слоя не превышает 3%. Отверстия располагаются в 11 мм от поверхности; при этом расстояние между отверстиями a должно быть равно расстоянию между экраном и деталью b . При приближении экрана резко увеличивается толщина покрытия на участках, расположенных против отверстий. Наоборот, при некотором удалении экрана от поверхности детали равномерность покрытия повышается. Однако уменьшение соотношения a/b в 2 раза приводит к необходимости увеличения числа отверстий в приспособлении в 4 раза.

На рис. 42 показано приспособление для одновременного хромирования торцов и боковой поверхности цилиндрической детали. При этом кромки цилиндра экранируются угловыми выступами приспособления. Такое приспособление обеспечивает разброс при заданной толщине слоя хрома в пределах 5—10%. Метод дозирования тока успешно применим при нанесении покрытий на сложнопрофилированные детали, отдельные поверхности которых находятся на неодинаковых расстояниях от поверхности анода, а также для покрытия внутренних поверхностей и покрытия отверстий в различных деталях.

Изоляция деталей. В целях экономии электроэнергии и материалов при осаждении хрома на детали необходима изоляция мест, не подлежащих покрытию. Это следует проводить также и в том, что на тех участках поверхности, на которых достигается низкая i_k , и достаточная для виде. Из хрома, происходит большее наводороживание, чем на участках, на которых идет хромирование.

Изоляция также подлежит поверхности подвески приспособлений, за исключением участков, выполняющих роль контактов с деталью или со штангой ванны.

Для изоляции деталей используются различные лаки и эмали, стойкие в го-

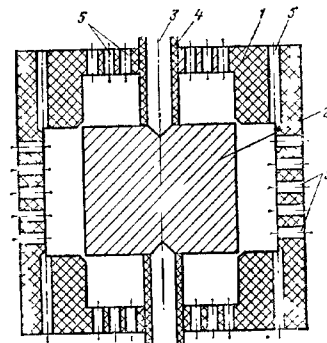


Рис. 42. Приспособление для одновременного хромирования торцов и боковой поверхности цилиндрической детали:

1 — экран; 2 — деталь; 3 — токопроводы и крепление детали; 4 — изгибы токопроводов; 5 — дурующие отверстия

рячем растворе CrO_3 . С этой целью применяют различные хлорвинилсые лаки, например ХВЛ-21, или клей ХВК-2А с добавкой 5% талька. Удобно применение различных полимерных пленок и лент — полихлорвиниловых, полиэтиленовых. При хромировании небольших поверхностей на крупногабаритных деталях используют чехлы из полимерных пленок.

Возможна защита нехромируемой поверхности тонким листовым свинцом или алюминиевой фольгой. Для изоляции подвесок помимо лаков и пленок применяют горячее нанесение различных полимерных материалов (например, винилпласт). Это осуществляется путем напыления или наваривания указанных материалов на подвесные приспособления (см. с. 89).

Предотвращение чрезмерного уноса электролита. Унос электролита с пузырьками выделяющихся газов может быть предотвращен с помощью препарата хрома, введение которого в количестве 2—3 г/л снижает потерю электролита. Препарат хрома не натянется электролитом. Препарат хрома выпускается в виде сплавных таблеток, хорошо растворяемых в электролите. В связи с тем, что присутствие в электролите хрома оказывает неблагоприятное влияние на свойства толстых покрытий (вышение внутренних напряжений, снижение

износостойкости и т. д.), этот препарат рекомендуется использовать только при защитно-декоративном хромировании.

Другим аналогичным препаратом является Хромосая, вводимый в электролит в качестве 0,15 г/л.

Эффективным методом снижения уноса электролита является применение специальных поплавок в виде шариков или цилиндров из полиэтилена, полистирола, полипропилена или других полимерных материалов.

При применении поплавок унос электролита уменьшается в 1,5—2 раза. Помимо этого, поправки являются препятствием для чрезмерного испарения, снижая его в 2,5—3 раза. Наличие поплавок на поверхности электролита ускоряет его нагрев и стабилизирует температурный режим хромирования.

Поддержание постоянного уровня электролита осуществляют путем периодического добавления раствора из ванны улавливания электролита. Это — ванна с теплым раствором непроточной воды, в которую детали должны погружаться для первичной промывки сразу же после их извлечения из ванны хромирования. Доведение уровня электролита до нормы производят до начала или после окончания рабочей смены.

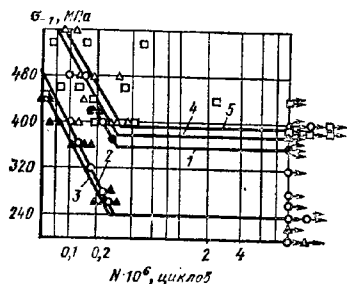


Рис. 43. Влияние отпуска на предел выносливости σ_{-1} хромированной стали 30Х1СНА (НRC 45—49):

1 — шлифование, хромирование, шлифование; 2 — шлифование, отпуск, хромирование, шлифование; 3 — шлифование, хромирование, шлифование, отпуск; 4 — шлифование, отпуск, хромирование, отпуск, шлифование; 5 — шлифование, отпуск, хромирование, отпуск, шлифование, отпуск; число циклов соответствует значениям 100000, 200000, 200000, 400000.

Электролит для хромирования не реже одного раза в месяц должен декантироваться — сливаться во вспомогательную емкость с целью удаления осадка, накапливающегося на дне ванны. Для этого проводят также периодическую фильтрацию раствора с применением кислотостойких фильтрующих материалов. По окончании рабочей смены рекомендуется с помощью магнита или специальных приспособлений извлечь из ванны случайно упавшие детали, подвески или другие металлические предметы во избежание нежелательного накопления в растворе ионов растворившихся металлов.

Окончательная обработка хромированных деталей. Термическую обработку после нанесения защитно-декоративных покрытий, как правило, не производят. После нанесения износостойких покрытий с целью обезводоруживания проводят нагрев на воздухе или в масле при температуре 200—250 °С в течение 2—2,5 ч. Однако такая термическая обработка рекомендуется лишь для тех деталей, которые в процессе эксплуатации не могут подвергнуться усталостному разрушению.

Отпуск хромированных деталей при $t = 200$ °С в течение 2 ч после шлифования приводит к еще большему (на 30 %) снижению предела выносливости σ_{-1} стали, чем это наблюдается после хромирования без термической обработки. Повышение σ_{-1} хромированных деталей может быть достигнуто проведением отпуска при 450—500 °С и проведением трехкратного отпуска при 200 °С: до хромирования, после хромирования и после окончательной механической обработки (рис. 43).

Возможность использования высокотемпературного отпуска ограничена изменением физико-механических свойств стали и покрытия. Проведение трехкратного отпуска наиболее целесообразно для большинства деталей, испытывающих в процессе эксплуатации циклические знакопеременные нагрузки.

После хромирования припуск на шлифование и хонингование не должен превышать 15—30 % толщины наносимого слоя. При толщине слоя от 0,05 до 0,1 мм припуск не должен превышать 15—20 %, а при δ более 1,0 мм — 25—30 %.

Режимы наружного шлифования кругами из электрокорунда зернистостью 25—16 твердостью SM1—C1 на керамической связке со скоростью 30—35 м/с для получения эллипной шероховатости

Ra , мкм	l_1 , мм/дв. ход	l_2 , мм/об	v_d , м/мин	Число зачистных ходов
0,08—0,16	0,005—0,010	3—6	15—30	5—30
0,16—0,32	0,010—0,015	6—10	15—30	1—5
0,32—0,63	0,010—0,020	10—15	30—60	—
0,63—1,25	0,030—0,040	20—30	30—60	—

Примечание. Принятые обозначения: l_1 — поперечная подача; l_2 — продольная подача; v_d — окружная скорость детали.

Шлифование снижает микротвердость покрытий на 4—5 % и увеличивает шероховатость (плато на 1 мкм) в 1,5—14 раз. Степень снижения микротвердости и увеличения шероховатости возрастает с увеличением снимаемого припуска. При снятии припуска от 0,01 до 0,15 мм микротвердость снижается от 5 до 25 %, а шероховатость увеличивается от 2 до 60 раз.

В табл. 23 и 24 приведены рекомендуемые режимы шлифования хромо-покрытий абразивными и алмазными кругами.

Хонингование хромированных деталей осуществляется абразивными или алмазными брусками (табл. 25 и 26). Лучшими результатами при хонинговании дает применение керосина в качестве СОЖ при ее подаче со скоростью не менее 4 л/мин.

Притирка хромированных деталей осуществляется обычными абразивными пастами. При этом введение в пасты 6—10 % HCl ускоряет притирку и повышает качество поверх-

ности. После притирки пастой, содержащей HCl, требуется тщательная промывка деталей.

При шлифовании хромированных деталей, особенно из высокопрочных сталей, возникает опасность образования под слоем хрома шлифовочных трещин. В целях исключения появления этих трещин необходимо, чтобы шлифовальный круг соответствовал следующим требованиям:

материал зерна . . . нормальный электрокорунд 13A, 14A, 15A; белый электрокорунд 22A, 23A, 24A, 25A
зернистость . . . 25—50
твердость . . . SM1—C1
структура . . . 5—12
связка . . . керамическая (К); бакелитовая (Б)

При этом должен быть выполнен следующий режим резания:

подача стола:
поперечная, мм/дв. ход 0,005—0,015
продольная, мм/об . . . 2—10
окружная скорость, м/с . . . 20—35
крута 0,2
детали, не менее 0,4
расход СОЖ, л/с, не менее 0,4

24. Режимы наружного шлифования алмазными кругами АСО 80/63Б1—100 для получения эллипной шероховатости

Ra , мкм	l_1 , мм/дв. ход	l_2 , мм/об	v_d , м/мин	$v_{кр}$, м/с	Число зачистных ходов
0,04—0,08	0,0025—0,01	2—3	10—20	23—28	3—5
0,08—0,16	0,0050—0,01	2—4	10—20	30—40	1—2
0,16—0,32	0,0050—0,01	3—5	10—50	40—50	1
0,32—1,25	0,005—0,01	3—5	10—50	50—60	1

Примечание. Принятые обозначения: $v_{кр}$ — окружная скорость круга, остальные см. в табл. 23.

25. Режимы хонингования брусками из белого электрокорунда на керамической связке зернистостью 4—5 для получения различной шероховатости

Ra, мкм	Твердость брусков	v _д , м/мин	v _п , м/мин	Расход СОЖ, л/мин
0,02—0,04	СМ1—СТ1	40—60	6—10	12—20
0,04—0,08	М1—М3 СМ1—СТ1	20—150	2—20	5—10 10—20
0,08—0,16 0,16—0,32	М1—М3 М1—М3		2— 15—20	3—10 1—3

Примечание. Принятые обозначения: v_д — скорость окружная хонинговальной головки; v_п — скорость возвратно-поступательного движения хонинговальной головки.

ОСНОВНЫЕ НЕПОЛАДКИ ПРИ ХРОМИРОВАНИИ

Помимо специфических неполадок, возможных при осаждении хрома из саморегулирующихся и тетрахроматного электролитов, приведенных на с. 136, 138 при хромировании возможны другие дефекты, общие для большинства электролитов хромирования (табл. 27).

27. Общие неполадки при хромировании

Неполадки	Причины неполадок
Отслаивание покрытия	Неудовлетворительная механическая обработка, в частности образование прихвостов при шлифовании Неудовлетворительное обезжиривание или декапирование Загрузка холодных деталей под ток
Частично покрытие поверхности деталей	В начале хромирования (с начала течения тока) Низкая плотность тока на отдельных участках поверхности из-за неправильной установки экранов, неудачного расположения анодов или взаимного экранирования соседних деталей Неудовлетворительное обезжиривание или декапирование Образование газовых мешков из-за неправильной завески деталей или неудачной конструкции подвесного приспособления
Наросты, пригар на выступающих участках и краях	Близкое расположение анодов к детали Отсутствие или неправильное экранирование Чрезмерно высокая плотность тока при данной температуре

26. Режимы хонингования алмазными брусками АСО (125/100—М20), М1—100 при v_д = 6—10 м/мин и v_п = 25—40 м/мин для получения различной шероховатости

Ra, мкм	p · 10 ⁻⁴ , МПа	Р с эо. СОЖ, л/мин
0,02—0,04	0,1—0,3	20—30
0,04—0,08 0,08—0,16	0,3—0,4	15—10
0,16—0,32 0,32—0,63	0,5—0,6 1,0—1,2	10—15

Примечание. Принятые обозначения: p — давление бруска из поверхности детали.

Удаление некачественных покрытий. Удаление некачественных покрытий осуществляют химическим или электрохимическим способом.

Химический способ состоит в растворении покрытий в 5—20%-ном растворе HCl при t = 20—70 °С. Для удаления покрытия с меди, латуни, никеля этот метод наиболее часто применяют. При удалении хрома со стали необходимо вводить в HCl

Продолжение табл. 27

Неполадки	Причины неполадок
Чрезмерное напряжение на штагах ванны	Образование плотной пленки на поверхности анодов Чрезмерно высокое содержание в электролите Cr ²⁺ и Fe ²⁺ Плохой контакт со штангой подвески или анода
Серое покрытие, вмещающее на своей поверхности мелкие черные точки	Недостаток H ₂ SO ₄ в электролите Ошибка при анализе H ₂ SO ₄ , результат которого завышен
Низкая кроющая способность электролита, осадки серые	Высокая концентрация H ₂ SO ₄ в электролите Загрязнение электролита HNO ₃
Серое покрытие на нижней части детали	Малое расстояние между нижней частью детали и дном ванны Длина анодов значительно меньше длины детали
Отсутствие покрытия вокруг отверстий	Не произведена заделка отверстий специально изготовленными пробками или свинцом
Темные осадки, превращение осадков хрома, растворенные свинцовые футеровки	Присутствие HNO ₃ в электролите
Быстрое накопление Cr ²⁺ в электролите	Чрезмерно высокая анодная плотность тока по сравнению с катодной
Чрезмерное дендритообразование на поверхности толстых хромовых покрытий	Низкая температура электролиза при данной плотности тока Отсутствие Cr ²⁺ в электролите при содержании H ₂ SO ₄ на предельно высоком уровне
Появление рисок и надкоров на пористом хромовом покрытии в процессе эксплуатации	Не соблюден температурный режим хромирования Для выявления пор применен недостаточный интенсивности анодного травления
Неудовлетворительный осадок хрома на верхней части детали	Малое расстояние верхней плоскости детали от уровня электролита
Низкая скорость осаждения хрома по сравнению с расчетной	Ошибка при расчете поверхности детали Плохой контакт подвески со штангой или детали с подвеской Чрезмерно массивные экраны Слишком высокое содержание CrO ₃ Наличие в электролите следов HCl или HNO ₃ Чрезмерно высокая температура при данной плотности тока

ингибиторы, так как возможно растравливание и наводороживание стали. Скорость растворения хрома в растворе HCl в зависимости от ее концентрации и температуры колеблется в пределах 100—200 мкм/ч.

После удаления хрома со стальных деталей необходимо проводить обезводороживание в течение 2—2,5 ч при $t = 200 \div 250$ °C.

Электрохимический способ более безопасен по сравнению с химическим. Он особенно эффективен при снятии толстых хромовых покрытий со стальных деталей. Раствор для снятия покрытий содержит 100—150 г/л NaOH или KOH. Обработку ведут на аноде, используя в качестве катодов стальные пластины. Температура $t = 20 \div 35$ °C, анодная плотность тока $i_a =$

$= 5 \div 20$ А/дм². Опасно присутствие в растворе хлоридов, способных вызвать растравливание и потемнение стали.

При удалении хрома с никеля концентрация щелочи должна быть 40—50 г/л, $at = 18 \div 20$ °C.

Для удаления покрытий с цинковых отливок рекомендуется раствор следующего состава (г/л):

Na₂S 30

NaOH 20

Режим работы: $t = 20 \div 25$ °C; $i_a =$

$= 2 \div 1$ А/дм².

Снятие хрома со стальных деталей может быть осуществлено при $i_a =$ $= 15 \div 20$ А/дм² в отработанном электролите хромирования.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Цинковые покрытия применяются для защиты от коррозии стальных деталей:

эксплуатирующихся в наружной атмосфере различных климатических районов, в атмосфере промышленных районов (загрязненной SO₂), в закрытых помещениях с умеренной влажностью или загрязненных газами и продуктами сгорания (детали машин, крепежные детали, листы, проволока, детали ширпотреба и др.);

соприкасающихся с пресной водой при температуре не выше 60—70 °C (водопроводные трубы, питательные резервуары, предметы домашнего обихода);

эксплуатирующихся при температурах до 300 °C;

находящихся в эксплуатации в контакте с топливами, содержащими сернистые соединения, и маслами (бензобаки, бензино- и маслопроводы и др.).

Для повышения коррозионной стойкости Zn покрытия подвергают хромированию или фосфатированию. Хромированные или фосфатированные Zn покрытия имеют удовлетворительную коррозионную стойкость при контакте деталей с топливом, содержащим сернистые соединения.

Покрытия Zn для деталей, находящихся внутри изделий при затрудненном обмене воздуха между внутренним пространством и внешней средой и наличии в замкнутом пространстве органических материалов, которые при старении выделяют летучие агрессивные вещества, рекомендуется применять с дополнительной защитой и лакокрасочными покрытиями.

Цинкование не следует применять для деталей, эксплуатирующихся в условиях морской атмосферы и в тропиках. Цинковые покрытия на деталях, эксплуатирующихся в тропиках, могут применяться при условии допол-

нительной защиты (окраска или периодически возобновляемая смазка).

Цинк принадлежит к электроотрицательной группе металлов; его стандартный потенциал минус 0,763 В.

Загрязненный примесями других металлов Zn сравнительно легко растворяется в кислотах и щелочах. Химически чистый Zn растворяется в них медленно вследствие того, что водород, который при этой реакции должен выделяться, имеет на Zn высокое перенапряжение.

Реагирует Zn также с H₂S и сернистыми соединениями, образуя сернистый цинк. В сухом воздухе Zn почти не изменяется. Во влажном воздухе и в воде, содержащей CO₂ и O₂, он покрывается пленкой, состоящей из ZnCO₃, которая защищает металл от дальнейшего разрушения.

В условиях тропиков цинковые покрытия нестойки. Особо значительна скорость коррозии Zn в атмосфере промышленного города.

Скорость коррозии Zn (мкм за 1 год) составляет: 0,5 при чистой сухой атмосфере (пустыня); 1,0—1,5 в сельской местности умеренного климата; до 5 при чистой влажной атмосфере тропиков; 6—8 в городе с атмосферой, загрязненной газами (CO₂, SO₂, H₂S); до 20 в городе с особо загрязненной атмосферой; 4—20 в атмосфере при- моря.

Большое влияние на скорость коррозии Zn оказывает величина pH среды. В интервале pH 7—12 скорость коррозии Zn минимальна; она возрастает при отклонении от указанных значений.

Образующиеся в процессе коррозии Zn продукты, частично заполняя поры в покрытии, несколько уменьшают скорость коррозии. Защитное действие Zn сохраняется не только при наличии пор, но и при других дефектах покрытия (царапины, завоины).

Анодный характер защиты стали цинковым покрытием нарушается при температуре выше 70 °С. Защитное действие Zn покрытия резко ослабляется также в атмосфере, содержащей продукты органического происхождения, например, синтетические смолы, олифу, хлорированные углеводороды. Защитные свойства Zn покрытия определяются его толщиной и равномерностью осаждения. Покрытия Zn хорошо выдерживают изгибы и развальцовку. Пайка оцинкованных деталей мягкими припоями производится с применением активных флюоров (ZnCl₂ и Zn(BF₄)₂), контактная сварка же осуществляется с затруднением.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ И СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Zn

Цинкование производят в простых (кислых, сернокислых, хлористых, борфтористоводородных) и сложных комплексных (цианистых, цинкатных, пирофосфатных, аммиакатных, аммонокомплексных с различными органическими аддендами и др.) электролитах. Качество осадков и скорость их осаждения зависят от природы и состава электролитов, которые в значительной степени определяются характером и степенью изменения катодных потенциалов (рис. 1). Чем резче выражена катодная поляризация, тем более мелкозернистые и равномерные

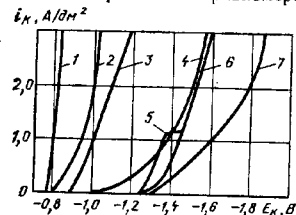


Рис. 1. Катодная поляризация в электролитах цинкования (без перемешивания):
1 — сернокислый (1,5 н. ZnSO₄, 0,3 н. Al₂(SO₄)₃, 0,3 н. Na₂SO₄) при pH 4,5;
2 — состав электролита № 1 (см. табл. 2);
3 — состав электролита № 3 (см. табл. 9);
4 — состав электролита № 1 (см. табл. 7);
5 — состав электролита № 1 (см. табл. 6);
6 — состав электролита № 4 (см. табл. 6);
7 — состав электролита № 3 (см. табл. 4)

по толщине покрытия осаждают детали.

В кислых электролитах без специальных добавок катодная поляризация невелика (см. рис. 1, кривая 1), хотя осадки из кислых электролитов удовлетворительны по структуре, но менее равномерны по толщине слоя, чем из цианистых и других комплексных электролитов. Допустимая плотность тока и скорость осаждения в кислых электролитах могут быть значительно выше, чем в комплексных. Наиболее эффективными являются борфтористоводородные электролиты, так как они обладают высокими буферными свойствами.

Кислые электролиты применяют в основном для цинкования изделий простой формы (листы, ленты, проволока, стержни, пластины и т. п.). Осаждение цинка из цианистых электролитов происходит при высокой катодной поляризации, особенно при большом содержании свободного CN⁻ (см. рис. 1, кривая 7). Осадки из цианистых электролитов получаются очень мелкозернистыми и более равномерными по толщине, чем из кислых электролитов без специальных добавок.

В цианистых электролитах выход металла по току ниже, чем в кислых электролитах, он снижается при повышенной плотности тока (особенно резко при большом содержании свободного CN⁻), что способствует улучшению равномерности распределения металла на катоде. Допустимая плотность тока в цианистых электролитах, как правило, ниже, чем в кислых.

Цианистые электролиты применяют в промышленности для нанесения покрытий на детали различной формы — простых и сложных по конфигурации.

В цианистых электролитах (без специальных добавок) происходит значительное наводороживание стальных деталей, что приводит к резкому ухудшению их механических свойств после цинкования: уменьшается пластичность, увеличивается склонность стали к хрупкому разрушению. Поэтому не допускается электролитическое цинкование в цианистых электролитах деталей, изготовленных из сталей с пределом прочности 1400 МПа и более.

Щелочные нецианистые, т. е. цинкатные, электролиты в отличие от цианистых нетоксичны и более просты

устойчивы по составу, чем цианистые. Катодная поляризация в цианистых электролитах без специальных добавок ПАВ выражается сравнительно небольшой величиной (рис. 1, кривая 5) и мало зависит от концентрации Zn и щелочи. Выход металла по току в интервале допустимых плотностей тока практически не изменяется и равен приблизительно 95—98 %.

В пирофосфатных электролитах стационарные потенциалы и потенциалы выделения Zn на катоде имеют более отрицательные значения (см. рис. 1, кривая 4), чем в кислых электролитах. Повышенная катодная поляризуемость и снижение выхода Zn по току при увеличении плотности тока в этих электролитах обуславливают более равномерное распределение металла по катодной поверхности. Качество осадков в большой степени зависит также от pH, концентрации свободного K₄P₂O₇·3H₂O или Na₂P₂O₇·10H₂O и температуры.

В аммиакатных электролитах Zn присутствует в виде аммиачного комплексного катиона Zn(NH₃)_n²⁺ (где n = 1-4 в зависимости от концентрации аммиака). Константы нестойкости K_n равны: K_{n=1} = 4,26·10⁻³, K_{n=2} = 1,54 × 10⁻⁵, K_{n=3} = 4,87·10⁻⁸, K_{n=4} = 3,46·10⁻¹⁰. Восстановление этих ионов протекает при более отрицательном потенциале, чем восстановление простых гидратированных ионов, но с повышенным плотностью тока катодный потенциал изменяется не так резко (см. рис. 1, кривая 3), как в цианистых и пирофосфатных электролитах, —

наклон поляризационных кривых менее значителен. Рассеивающая способность аммиакатных электролитов выше, чем простых кислых (без специальных добавок), но уступает рассеивающей способности цианистых. Аноды в аммиакатных электролитах растворяются в интервале рабочих плотностей тока (равным катодным) с высоким выходом по току.

К комплексным электролитам с органическими аддендами относятся этилендиаминовые, моноэтаноламиновые, триэтаноламиновые, полиэтиленполиаминовые, гликолевые, трилонатные и др.

Для сравнительной оценки рассеивающей способности некоторых электролитов их можно расположить в следующий ряд по мере убывания величины РС: цианистые (t ~ 25 °С) → цинкатный с добавкой ЭПИ или ПЭПА → пирофосфатный при pH 8,3 и t = 50 °С → цинкатный с добавкой Sn при 50 °С → аммиакатный при pH ≈ 6,8 и t = 20 °С → аммиакатный с добавкой диспергатора НФ при pH ≈ 4,5 и t = 20 °С → полиэтиленполиаминовый при t = 25 °С → борфтористоводородный с добавками тиокарбамида и ОП-10 при t = 25 °С → сернокислый с добавкой декстрина при t = 25 °С → сернокислый без декстрина при t = 25 °С.

Скорость осаждения Zn в зависимости от катодной плотности тока и выхода по току приведена в табл. 1.

Некачественное покрытие Zn получается в растворе HCl и H₂SO₄ (50—100 г/л) при t = 18—25 °С с последующей тщательной промывкой и нейтрализацией остатков кислоты.

1. Скорость осаждения Zn (мкм/ч) в зависимости от i_k и ВТ

i_k , А/дм ²	ВТ, %						
	70	75	80	8	90	95	100
1	12	12,9	13,8	14,6	15,5	16,4	17,2
2	24	25,8	27,6	29,2	31,0	32,8	34,4
3	36	38,7	41,4	43,8	46,5	49,2	51,6
4	48	51,6	55,2	58,4	62,0	65,6	68,8
5	60	64,5	69,0	73,0	77,5	82,0	86,0
6	72	77,4	82,6	87,8	93,0	98,1	103,2
7	84	90,3	96,1	102,3	108,3	114,8	120,4
8	96	103,2	110,4	116,8	124,0	131,2	137,6
9	108	114,1	123,9	131,7	139,5	147,6	151,8
10	1	0	139	146,0	153,0	164,0	172,0

Кислые электролиты. К кислым электролитам относятся сернокислые, хлористые и борфтористоводородные электролиты.

Основные компоненты — цинковые соли $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnCl_2$ и $Zn(BF_4)_2$. Растворимость $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ в воде велика (при 25 °C до 4,5 и). Его применяют в средних концентрациях (от 150 до 300 г/л). Хлористый цинк применяют реже, так как эту соль труднее получить в чистом виде, а высокое содержание ионов Cl^- в растворе вызывает разрушение анодов и коррозию цинковых покрытий.

Концентрация Zn выбирается в зависимости от требуемой скорости процесса. Чем больше концентрация Zn в растворе, тем выше допустимая плотность тока, но тем менее равномерны по толщине осадки Zn .

Применяются следующие соли щелочных металлов: $(NH_4)_2SO_4$, $NaCl$, NH_4Cl , $Na_2SO_4 \times X 10H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$.

Сернокислые и хлористые соли щелочных металлов вводят для повышения электропроводимости. Некоторые добавки солей увеличивают также катодную поляризацию. Соль $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ играет роль буфера и может находиться в растворе при условии, если pH не превышает 4,5. Соль $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ до концентрации 30 г/л повышает катодную поляризацию. При этом осадки Zn приобретают более мелкозернистую структуру и красивый внешний вид с блестящим серебристым оттенком. Такое действие связано с образованием $Al(OH)_3$, играющего роль коагюлянта.

Кислотность электролитов оказывает влияние на катодный процесс при электроосаждении Zn . Практически применяют электролиты цинкования с pH 4—5, так как при большой кислотности электролита выход по току на катоде сильно снижается вследствие выделения H_2 , выход по току на аноде возрастает за счет химического растворения Zn . Кроме того, ухудшается качество катодного осадка.

Добавки — органические вещества, вводимые в кислые электролиты цинкования, улучшают структуру, внешний вид покрытий и рав-

номерность распределения его на атодной поверхности.

При цинковании с высокими плотностями тока (при цинковании проволоки, ленты и листов) органические вещества к электролиту не добавляются. В этом случае следует избегать как введения в электролит солей Na и K , так как в их присутствии выделение $Zn(OH)_2$ происходит интенсивнее.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) являются и блескообразователями. К ним относятся: 2,6(2,7) г-фталиндисульфокислота, тиокарбамид, полиакриламид, морфин, пиперидин и столярный клей, органические вещества на основе соединений алифатического и ароматического ряда.

Все добавки (коллоиды и ПАВ) ухудшают качество осадка при повышенной температуре электролита. Поэтому в присутствии добавок в кислом электролите надо поддерживать комнатную температуру (18—25 °C). При электролизе с $i_K \geq 5$ А/дм² в электролитах, не содержащих органические добавки (при цинковании проволоки, ленты, листов), температуру повышают до 50 °C. Плотности тока на катоде в непрерывных электролитах не выше 2—3 А/дм².

Значительно увеличиваются допустимые плотности тока (до 20—50 А/дм²) и улучшается декоративный вид осадков Zn при электролизе с применением ультразвука. Катодные выходы по току колеблются в пределах 95—100 % в зависимости от кислотности, температуры и плотности тока.

Составы и режимы работы кислых электролитов приведены в табл. 2 и 3.

Вредными примесями в кислых электролитах являются: соли более электроположительных, чем Zn , металлов [Cu (0,01 г/л), As (0,001—0,005 г/л), Sb (0,001—0,01 г/л), Ag, Bi, Cd, Sn и др.]; в присутствии солей этих металлов в электролите на катоде образуются губчатые осадки темно-серого, иногда черного цвета, особенно при высоких pH, вследствие выделения этих металлов на предельном токе диффузии их ионов; H_2O_2 , азотокислые соли.

Аноды для цинкования в кислых электролитах изготавливают, как правило, из чистого электроли-

2. Составы кислых электролитов цинкования (г/л), применяемых в СССР, и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита				
	1	2	3	4	5
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	200—300	250—300	450—700	—	—
$ZnCl_2$	—	—	—	250—300	60—120
$Zn(BF_4)_2$	—	—	—	—	—
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	30—50	30—40	25—30	—	—
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	50—100	80—100	—	—	—
KCl	—	—	—	—	150—230
NH_4BF_4	—	—	—	25—30	—
H_2BO_3	—	—	—	15—30	15—30
Декстрин	8—10	1—2	—	—	—
Тиомочевина	—	—	—	4—5	—
Блескообразователь БЦУ	—	1,0	—	—	—
Блескообразователь-закрепитель	—	1,5—2,0	—	—	—
У-2	—	—	—	1,5—2,0	—
ОС-20	—	—	—	—	30—70
Лимеда НЦ-10	—	—	—	—	2,5—5,0
Лимеда НЦ-20	—	—	—	—	—
i_K , А/дм ²	1—6	2,0—4,5	10—300	до 4—5	0,5—3,0
i_A , °C	15—25	15—25	40—50	15—25	18—30
pH	3,5—4,5	3,0—4,0	3,5—4,5	3,0—4,5	4,5—5,5

Примечания: 1. В электролитах № 1, 2 и 3 допускается замена $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ на эквивалентное количество $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. При $i_K > 2$ А/дм² электролиты следует перемешивать сжатым воздухом, очищенным от пыли и масла, и фильтровать непрерывно или периодически.

2. Электролит № 2 рекомендуется применять для получения блестящих Zn покрытий на деталях простой конфигурации.

3. Электролит № 3 рекомендуется применять при интенсивном перемешивании сжатым воздухом и непрерывном перетекании (с фильтрованием) для цинкования листов, движущихся непрерывно, проволоки и ленты.

Чем меньше диаметр проволоки и ширина ленты, тем больше допустимая плотность тока.

i_K , А/дм ²	Размер, мм
листы . . . до 10	—
проволока . . . от 50 до 300	диаметр 1,0—0,3
лента . . . от 10 до 100	ширина 100—10

4. В электролите № 4 при температуре 30—40 °C допускается повышение плотности тока до 10 А/дм².

5. Электролит № 5 рекомендуется применять для получения блестящих Zn покрытий на деталях сложного профиля.

тического Zn (99,8—99,9 % Zn), который может содержать менее 0,03 % Pb , 0,02 % Cd , 0,002 % Cu , 0,07 % Fe и 0,001 % Sn . Во всех кислых электролитах Zn аноды растворяются с высоким выходом по току, который при pH 1—2 составляет более 100 % вследствие коррозии. Во избежание загрязнения электролита анодным шламом Zn аноды следует заключать в чехлы из фильтровальной ткани или хлорина. Рекомендуется применять Zn , содержащий 0,05—0,20 % Mg и

0,25—1 % Ca . Аноды из такого Zn в меньшей степени образуют шламы и растворяются с малым выходом по току, благодаря чему состав электролита более устойчивый. Получили распространение литые аноды разных конфигураций (например, в виде шариков, цилиндров), которые загружают в сетчатые корзины из Ti . Применение таких анодов позволяет полностью использовать металл и сократить его расход по сравнению с пластинчатыми анодами.

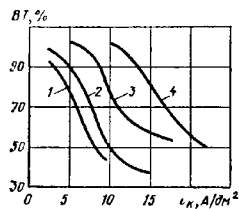


Рис. 3. Влияние плотности тока на катодный выход цинка по току в цианистом электролите, содержащем (г/л) $35Zn_{мет}$, $90NaCN_{общ}$, $75NaOH_{общ}$ при соотношении $C_{NaCN} : C_{Zn} = 2,6$ при различной температуре, °С:
1 — 30; 2 — 40; 3 — 50; 4 — 60

Органические вещества добавляют к цианистому цинковому электролиту главным образом для получения блестящих осадков.

Блескообразующее действие большинства применяемых добавок уменьшается или совсем исчезает при $t > 30^\circ C$.

Составы и режимы работы цианистых электролитов приведены в табл. 4 и 5.

Вредные примеси — это небольшие количества Cu , Pb , As , Sb , Sn , Ni в цианистом электролите, снижающие либо устраняющие блеск осадков. Примеси Cl^{2+} (>1 мг/л) вызывают значительное снижение выхода металла по току и отслаивание осадка. Вредной примесью являются также соли Mn .

Вредное действие примесей многих металлов устраняется химическим осаждением из раствора в виде сульфидов серосодержащими соединениями (на-

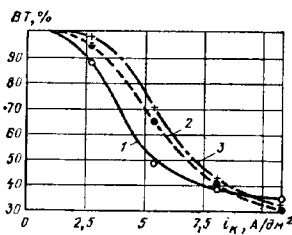


Рис. 4. Влияние концентрации $Zn_{мет}$ (г/л) на катодный выход цинка по току при соотношении $C_{NaCN} : C_{Zn} = 2,7$, содержании 75 г/л $NaOH_{общ}$ и температуре $30^\circ C$:
1 — 32; 2 — 40; 3 — 48

пример, Na_2S), цинковой пылью и восстановителями (фенилгидразин, альдегиды). Медь легче удаляется цинковой пылью, так как сульфиды меди хорошо растворимы в цианистом электролите. После добавления к электролиту $5-10$ г/л цинковой пыли раствор следует выдержать в течение 24 ч при $45^\circ C$, а затем проработать при комнатной температуре постоянным током при $i_k = 5-9$ А/дм² в течение $0,5-2$ ч на свинцовых катодах и отфильтровать.

Щелочные нецианистые (цинкитые) электролиты. Основными компонентами цинкитых электролитов являются комплексная соль цинка $Na_2Zn(OH)_4$ или $K_2Zn(OH)_4$ и свободная щелочь $NaOH$ или KOH . В цинкитом растворе цинк находится в виде комплексных ионов $Zn(OH)_4^{2-}$, а на катоде восстанавливаются преимущественно частицы $Zn(OH)_2$ и $Zn(OH)_3$.

В отсутствие специальных добавок из этих электролитов выделяются губчатые осадки Zn даже при малых плотностях тока — ниже предельного тока диффузии ионов Zn . Добавление к цинкитому электролиту $1-3$ г/л полиэтиленполиамина (ПЭПА) или полиэтиленимина (ПЭИ) позволяет получать при достаточно высоких i_k компактные осадки Zn .

Катодная поляризация в цинкитых электролитах (без добавления органических ПАВ) имеет характер преимущественно концентрационной поляризации, поэтому допустимый верхний предел плотности тока возрастает с повышением концентрации Zn , температуры и скорости перемешивания раствора (рис. 5).

При перемешивании электролита сжатым воздухом допустимый предел катодной плотности тока возрастает в $1,5-2$ раза.

Наибольшее влияние на равномерность распределения металла на катоде оказывает концентрация Zn в электролите, при повышении которой рассеивающая способность ухудшается.

Концентрация свободной щелочи, необходимой для устойчивости комплексной соли Zn и нормального растворения Zn анодов, должна быть тем больше, чем выше концентрация Zn . Отношение общей концентрации ще-

4. Составы цианистых электролитов цинкования (г/л), применяемых в СССР, и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ZnO	10—18	40—45	40—45	4—10	40	30—40	40—45	40	40—45	40—45
$NaCN$	20—30	80—90	80—85	15—40	75—85	90—100	75—85	90	80—90	80—90
$NaOH$	50—70	70—80	10—60	10—24	75—85	70—80	70—85	70	75—89	70—91
Na_2S	0,5—5	0,1—0,3	—	—	—	2—4	0,5—5	—	0,1—0,3	0,1—0,3
Глицерин	—	—	—	—	—	—	—	3	—	—
Na_2CO_3	—	—	—	—	—	—	—	3	—	—
$N_2H_4 \cdot 2H_2O$	—	—	—	—	—	—	—	6	—	—
Триэтиламин	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Блескообразователь БЦУ	—	—	—	—	1 мл/л	—	—	—	—	—
Циклопексан	—	—	—	—	0,5—10	—	—	—	—	—
Блескообразователь БЦ-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Блескообразователь БЦ-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
i_k , А/дм ²	0,5—2	1—6	1,5—2,0	0,5—2	2—20	5—6	2—2,5	3—5	До 6,0	0,5—2,0
t , °С	15—40	18—35	15—20	38—40	18—25	До 30	15—25	20—25	18—35	18—35
$t_k : t_a : c$	—	—	—	—	—	10 : 1	—	—	—	—

Примечания: 1. Электролиты № 2, 5, 9 и 10 рекомендуются для получения блестящих Zn покрытий, электролит № 10 — для цинкования деталей в колоколах и барабанах.
2. Корректирование электролитов № 9 и № 10 блестящеобразующей добавкой рекомендуется проводить после пропускания через 1 л электролита количества электричества, равного $2-4$ А·ч.
Катодный и анодный токи по току при $i_k = 5-20$ А/дм² снижаются с 73 до 43 %. Во всех случаях верхние пределы катодной плотности тока соответствуют наибольшему значению температуры и концентрации Zn .

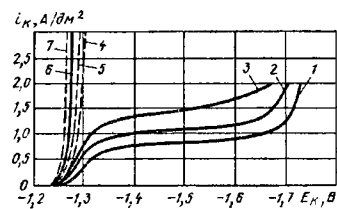


Рис. 5. Катодные поляризационные кривые в цинковом электролите, содержащем $0,06 \pm 0,43$ н. $Zn + 1,4 \pm 1,5$ н. $NaOH$ свобод + $0,2 \pm 0,4$ н. Na_2CO_3 , при $50^\circ C$ и различной концентрации цианка: 1. $4 - 0,06$ н.; 2. $5 - 0,12$ н.; 3. $7 - 0,24$ н.; 4. $6 - 0,43$ н.; 1, 3, 6, 2 — без перемешивания; 4, 5, 7 — с перемешиванием

лочи к концентрации Zn (в г-экв/л) составляет примерно 9—10.

В качестве блескообразующих добавок к цинковому электролиту предложены ароматические альдегиды, поливиниловые спирты, полиалкиламина, алкиламина и продукты конденсации аминов с эпихлоргидрином или с окисью этилена, продукт взаимодействия этилендиамина с эпихлоргидрином (50 %-ный водный раствор).

Вредное влияние на катодный процесс в цинковом электролите оказывают нитраты, бихроматы, H_2O_2 , в присутствии которых снижается выход металла по току и ухудшается равномерность распределения металла по катодной поверхности.

Анодная поляризация в цинковых электролитах до определенной плотности тока сравнительно невелика и мало меняется при изменении состава электролита. При увеличении плот-

ности тока наступает пассивирование анода — потенциал резко смещается в сторону положительных значений.

Аноды для цинкования в цинковых электролитах можно изготовлять из технического Zn , содержащего до 1% примесей Sn и до 0,5—1% Pb . Не рекомендуется применение анодов, содержащих Al .

Составы и режимы работы цинковых электролитов приведены в табл. 6.

Пирофосфатные электролиты. Их с одними компонентами для приготовления пирофосфатных электролитов могут быть $ZnSO_4 \times 7H_2O$, $Zn(OH)_2$ или ZnO и пирофосфорнокислые соли Na , K и аммония. Пирофосфаты кальция и аммония лучше растворяются в воде, чем $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$, из них можно готовить более концентрированные растворы, обладающие и большей электропроводимостью. Однако эти соли менее доступны из-за ограниченного их производства.

При введении $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ в раствор $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$ или $Na_4P_2O_7 \times 10H_2O$ образуется сначала осадок $Zn_3P_2O_7$, который затем растворяется в избытке пирофосфата щелочной металла с образованием комплексной соли $K_2Zn(P_2O_7)_2$.

Процесс электроосаждения Zn из пирофосфатных электролитов протекает при повышенной катодной поляризации, которая обусловлена как диффузионными ограничениями, так и торможением электродной реакции.

Положительное влияние на качество катодных осадков и кинетику катодного процесса в пирофосфатных элект-

6. Составы цинковых электролитов цинкования (г/л) и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита						
	1	2	3	4	5	6	7
ZnO	10	15	15	10	10	25—35	10—17
$NaOH$ общий	80	60	150	100	100	80—100	90—120
$SnCl_4$	1	—	—	—	—	—	—
Триэтанолламин (ТЭА), мл/л	—	30	—	—	—	20—30	—
Моноэтанолламин, мл/л	—	—	—	—	—	60—80	—
Полиэпоксиламин (ПЭА), мл/л	—	1,5	—	—	—	—	—
п-Диметиламинобензальдегид (ДМАБА)	—	0,4	—	—	—	—	—
Полиэтиленполиамин (ПЭПА)	—	—	3	—	—	—	—
Трилон Б	—	—	10	—	5	—	—
Вератровый альдегид	—	—	—	—	0,05	—	—
Фурфурол, мл/л	—	—	1	—	—	—	—
Блескообразователь НБЦ-О, мл/л	—	—	—	—	—	—	9—11
Блескообразователь НБЦ-К, мл/л	—	—	—	—	—	—	4—6
Полиэтиленмин (ПЭИ)	—	—	—	1	1—2	—	—
i_k , А/дм ²	До 1,2	1—4	0,5—3	1—5	0,5—10	2—5 без перемешивания; 2—10 с перемешиванием	1—4
i_a , А/дм ²	До 1,5	1—2,5	1—3	6—7	—	—	1—2
t , °C	50	18—25	18—25	50	20—50	18—23	20—30

Примечания: 1. В электролитах № 4 и 5 анодный выход по току заметно снижается, начиная с плотности тока 4—5 А/дм². При этом поверхность анода покрывается пассивирующей пленкой черного цвета. Так как катодный выход по току при $i_k \leq 4$ А/дм² ниже, чем анодный, то для поддержания постоянства состава электролита можно вести электролиз при анодной плотности тока примерно в 1,5—2 раза выше катодной.

2. В электролите № 5 при повышении плотности тока от 0,5 до 10 А/дм² катодный выход Zn по току снижается при $20^\circ C$ от 75 до 34%, при $50^\circ C$ — от 85 до 55%.

3. Покрытия из электролита № 6 получают блестящими, с малыми внутренними напряжениями, с повышенной эластичностью и прочностью сцепления с основой.

4. В электролите № 7 осаждаются блестящие покрытия. Блескообразователь НБЦ-О вводит только при приготовлении электролита. Корректирование электролита по мере ослабления блеска покрытия производится добавлением блескообразователя НБЦ-К.

5. Составы цинковых электролитов цинкования (г/л), применяемых за рубежом, и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита						
	1	2	3	4	5	6	7
$Zn(CN)_2$	40	90	40	—	60	—	—
ZnO	—	—	—	20	—	43	60
$NaCN$	23	37	45	60	43	77	130
$NaOH$	53	90	60	77	80	38	100
$NaCl$	—	—	—	23	—	—	—
i_k , А/дм ²	1—2	3	0,5—1,0	0,4—0,8	1—9	1—9	1—10
t , °C	0—50	0—6	18—25	20—2	23—3	23—37	20—4

ролита оказывают органические вещества. В присутствии этих добавок повышается допустимый верхний предел плотности тока.

Лучше по качеству осадки Zn получаются при температуре около $50^\circ C$. Блестящие осадки образуются в присутствии декстрина и фурфурола при $30—35^\circ C$ и плотности тока 1—5 А/дм². При повышении температуры электролита блеск исчезает. Чем ниже концентрация Zn и температура электролита, тем меньше допустимая плотность тока на катоде.

Цинковые аноды плохо растворяются в пирофосфатных электролитах

вследствие пассивирования, которое проявляется тем сильнее, чем выше анодная плотность тока, ниже температура и концентрация свободного P_2O_5 .

Для депассивации анодов и улучшения их растворения к пирофосфатному электролиту рекомендуют добавлять сегнетову соль, щавелевокислый натрий, $Na_2C_2H_3O_7$, $(NH_4)_2C_2H_3O_7$, $(NH_4)_2HPO_4$ и NH_4Cl .

Составы и режимы работы пирофосфатных электролитов приведены в табл. 7 и 8.

Аммиачные электролиты. Такой электролит цинкования получают

7. Составы пирофосфатных электролитов цинкования (г/л), применяемых в СССР, и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита				
	1	2	3	4	5
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	50—60	60—70	93	36	50—70
K ₄ P ₂ O ₇ ·3H ₂ O	—	300—330	363	145	—
Na ₂ P ₂ O ₇ ·10H ₂ O	180—200	—	—	—	190—200
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	—	—	—	50	—
(NH ₄) ₂ C ₂ H ₃ O ₇	—	—	—	—	20—30
(NH ₄) ₂ HPO ₄	16—20	45—55	—	—	—
NH ₄ Cl	—	—	~80	—	10
Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O	—	—	—	—	0,5—1,0
Декстрин	3—5	—	~2	10	0,75—1,0
Столярный клей	—	—	—	—	—
Сульфониловая кислота	—	0,1—0,5	—	—	—
Тиомочевина	—	—	—	—	0,10—0,15
<i>i</i> _к , А/дм ²	1—3	2—5	До 5	0,3—0,75	1,5—2,0
<i>i</i> _а , А/дм ²	—	0,5—1,0	—	—	≤0,8
<i>t</i> , °С	50—55	20—50	45—50	18—20	40
pH	8,0—8,3	8,5—9,0	7,5—8,5	11,2—11,5	9,0—10,0
ВТ, %	95—75	92—83	93—85	70—60	—

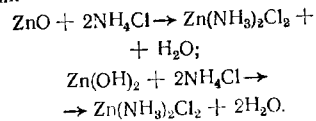
Примечания: 1. Добавление к электролиту № 1—3 мл/л фурфурола способствует образованию на катоде зеркально-блестящих осадков Zn при 30—35 °С и *i*_к = 1—5 А/дм². Для предупреждения образования пittingа на блестящей поверхности Zn в электролит рекомендуют вводить 0,15 г/л лаурилсульфата натрия.
2. Из электролита № 2 осаждаются блестящие осадки Zn.
3. В электролите № 3 осаждение Zn производится при перемешивании. При 20 °С плотность тока до 2 А/дм².
4. Электролит № 4 рекомендуется применять для цинкования мелких деталей во вращающихся барабанах и колоколах.

8. Составы пирофосфатных электролитов цинкования (г/л), применяемых за рубежом, и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита			
	1	2	3	4
Zn ₂ P ₂ O ₇ ·3H ₂ O	75	—	65	—
Zn	30	21,7	25	22—30
K ₄ P ₂ O ₇ ·3H ₂ O	300	—	360	260—360
Na ₂ P ₂ O ₇ ·10H ₂ O	—	169,6	—	—
K ₂ C ₂ F ₆ O ₇ ·H ₂ O	15	—	—	—
(NH ₄) ₂ C ₂ H ₃ O ₇	—	15	—	—
MoO ₃	—	5	—	—
Отношение P ₂ O ₇ /Zn	6,8	4	9	11—13
<i>i</i> _к , А/дм ²	1,1—3,2	4,7	1,5—5,0	0,2—1,0
<i>i</i> _а , А/дм ²	1,6—3,2	4,7	—	1,5—3,5
<i>t</i> , °С	55	55	38—50	43—52
pH	10,0—10,5	8,5	11,0—11,6	10,9—11,6

Примечание. Электролит № 4 применяется для цинкования деталей в барабанах и колоколах.

растворенном ZnO или Zn(OH)₂ в избытке NH₄Cl или (NH₄)₂SO₄ по реакции



Содержание Zn в насыщенном растворе NH₄Cl зависит от pH среды. Минимальная растворимость ZnO (~14 г/л) соответствует нейтральной области в пределах pH 6,3—7,0. При более высоком и более низком значениях pH растворимость резко возрастает (рис. 6).

При введении ZnO в насыщенный раствор (NH₄)₂SO₄ образуются соответствующие комплексные соединения типа Zn(NH₄)₂SO₄, растворимость которых при pH > 7 также резко возрастает. При уменьшении pH растворимость такой комплексной соли, наоборот, снижается почти до нуля, и выпадает осадок труднорастворимой соли ZnSO₄·(NH₄)₂SO₄·H₂O. Подобные соединения образуются также и при взаимодействии ZnO с CH₃COONH₄.

При увеличении концентрации NH₄Cl [а также (NH₄)₂SO₄] поляризуемость катода и рассеивающая способность при низких плотностях тока в щелочной области несколько возрастают. Благоприятное влияние NH₄Cl на рассеивающую способность сказывается также вследствие увеличения электропроводности. Аммиачные электролиты обладают хорошими буферными свойствами.

Цинковые аноды при pH 6,6—8,2 и *i*_а > 0,8 А/дм² пассивируются, покрываясь пленками соли и окислов, состоящими из Zn(NH₄)₂Cl₂ и ZnCl₂·4Zn(OH)₂. Наилучшими депассиваторами в аммиачно-уротропиновом электролите является CH₃COONH₄ (80—100 г/л).

С целью улучшения структуры осадков в аммиачные электролиты вводят ПАВ. Температура аммиачных электролитов должна быть 18—40 °С. Катодная и анодная плотности тока составляют 1,5—4 А/дм² в зависимости от концентрации Zn, pH и температуры электролита. Аноды готовят из чистого Zn. Выходы по

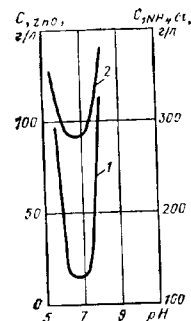


Рис. 6. Растворимость оксида цинка в насыщенном растворе хлористого аммония (1) и растворимость NH₄Cl (2) в зависимости от pH

току на катоде и аноде в рабочем интервале плотностей тока равны 90—100 %. Составы и режимы работы аммиачных электролитов приведены в табл. 9.

Электролиты на основе аминокислотных соединений Zn. К этой группе электролитов относятся растворы солей Zn, содержащие комплексы трилон Б, этилендиамин, моноэтанолламин, триэтилоламин, глицерол (аминоуксусная кислота), полиэтиленполиамин и др.

Этилендиаминный электролит имеет следующий состав (г/л):

ZnO	30
NH ₄ Cl	180
(NH ₄) ₂ SO ₄	до 30
C ₄ SO ₄ ·8/3H ₂ O	2
этилендиамин (20 %-ный раствор)	150 мл/л
желатина или столярный клей	1,0—1,5

Моноэтанолламинный электролит имеет следующий состав (г/л):

ZnO	30
NH ₄ Cl	180
CdCl ₂ ·2,5H ₂ O	2
MEA (40 %-ный раствор)	160 мл/л
желатина или столярный клей	1,0—1,5

Кадмий добавляют к электролитам в виде соответствующих аминокислотных комплексов для улучшения растворения анодов. Выделяясь контактно на Zn, Cd образует с Zn микрогальванические пары, ускоряющие ионизацию Zn.

Триэтаноламиновый электролит имеет следующий состав (г/л):

ZnO	30
NH ₄ Cl	180
ТЭА (75 %-ый раствор)	250 мл
желатина или столярный клей	1,0-1,5
pH	8,0-8,8

Добавление Cd к триэтаноламиновому электролиту не требуется, так как Zn аноды хорошо в нем растворяются.

Режим осаждения для указанных типов электролитов: $t = 17 \pm \pm 25^\circ\text{C}$; $i_k = 1,5 \pm 2,0 \text{ А/дм}^2$; $i_a = 1 \text{ А/дм}^2$

Полиэтиленполиаминовый электролит содержит цинк в виде прочных комплексных ионов типа ZnTetra²⁺.

Удовлетворительные по качеству осадки можно получить из этого электролита в присутствии NH₄Cl или (NH₄)₂SO₄ (100-200 г/л) при pH 8-9 и температуре 20 °C.

В ЦНИИ чаще предложен полиэтиленполиаминовый (ПЭПА) электролит следующего состава (г/л):

ZnSO ₄ ·7H ₂ O	120
NH ₄ Cl	200

9. Составы аммикатных электролитов цинкования (г/л) и режимы осаждения

Компоненты электролита и режимы	№ электролита							
	1	2	3	4	5	6	7	8
ZnO	—	25-30	14	32,5	16	15	—	—
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	80-100	—	—	—	—	—	70-100	—
ZnCl ₂	—	—	—	—	—	20	—	10-120
NH ₄ Cl	160-200	0-20	—	—	300	250	0-250	180-220
CH ₃ COONH ₄	—	80-100	—	—	—	—	1-10	—
NH ₄ CNS	—	10	—	—	—	—	—	—
H ₂ BO ₃	—	—	20	—	—	20	—	—
Клей столярный	1-2	—	1	—	—	—	—	—
Уротропин	—	—	—	—	—	—	—	—
Диспергатор ПФ (серт А или Б), мл	—	0-1	—	—	—	—	0-100	—
ОС-20	—	—	—	—	—	—	—	—
Ликонда ZnSR-A, мл	—	1-5	—	—	—	—	—	30-40
Ликонда ZnSR-B, мл	—	—	—	—	—	—	—	3-7
i_k , А/дм ² , не более	0,8-1,5	1-3	1,5	2	1	1,	1-	0,8-6,0
t , °C	15-20	20-35	25-30	20-40	~20	25	18-25	18-25
pH	5,8-6,5	7,5-8,2	6,8-7,0	6,5-8,0	7,8-8,2	6,5	3,5-5,0	4,7-6,0

Примечания: 1. Электролиты № 1-7 применяются для осаждения матов и покрытий, № 8 - блестящих.
2. Корректор электролита по блескообразующим добавкам производится Ликондой ZnSR-C.

ПЭПА 90 м
Режим осаждения: $t = 17 \pm 25^\circ\text{C}$
 $i_k = 1-1,0 \text{ А/д}$; pH 7,95

Осаждение сплавов. Сплав Zn — улучшает паяемость деталей в большей степени, чем Zn покрытие, и слегка повышает их коррозионную стойкость. Его широко применяют для покрытия деталей в радиотехнической и электронной промышленности. Основной состав электролита следующий (г/л):

ZnO	20-30
NaOH	100-120
станиат натрия	0,4-0,6
Режим осаждения: $t = 25 \pm \pm 30^\circ\text{C}$; $i_k = 1 \pm 1,5 \text{ А/дм}^2$; аноды из Zn с присадкой 0,2-0,3 Sn.	

Сплав Zn-Ni. Легирование Zn покрытием Ni способствует повышению коррозионной стойкости при сохранении их потенциала по отношению к защищаемому металлу, например, стали. Наиболее коррозионно-стойкими являются покрытия Zn-Ni, содержащие 25-28 % Ni. Микротвердость покрытий Zn-Ni при 98 % Zn составила:

115-125, а при 72-87 % Zn — соответственно 400-450. В большинстве случаев их получают из цинкостойкого или аммикатного электролита.

Цианистый электролит позволяет осаждать покрытия Zn-Ni, содержащие 5-10 % Ni. Состав электролита следующий (г/л):

Zn (в виде металла)	3-5
Ni (в виде металла)	0,15-0,75
NaCN (общий)	85-100
NaOH (общий)	60-70
Режим осаждения: $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$; $i_k = 1 \pm 0,3 \text{ А/дм}^2$; аноды из Zn; ET = 80-95 %.	

С повышением концентрации Ni от 0,7 до 5,9 г/л увеличивается содержание Ni в сплаве до 5 %; покрытия осаждаются блестящие со светло-желтым оттенком. При концентрации Ni > 6 г/л получаются губчатые осадки, хотя и увеличивается содержание Ni в сплаве.

Аммикатный электролит позволяет получать качественные покрытия сплавом Zn-Ni на деталях более простой конфигурации. Состав электролита следующий (г/л):

ZnO	10-15
NH ₄ Cl, 6H ₂ O	35-40

10. Неполадки при цинковании

Неполадка	Причина неполадок	Способ устранения
Матовое покрытие при осветлении в HNO ₃ темнеет	Цианистые электролиты Загрязнение электролита Pb, Sn (0,05 г/л) и (1,0 г/л) или Ni Недостаток щелочи в электролите Загрязнение раствора для осветления (азотной кислотой) Sn или попадание в него цинкостойкого электролита	Добавить в электролит сернистый натрий (2-4 г/л), проработать электролит Добавить щелочь
Обильное выделение водорода на деталях	Набыток цианида и недостаток Zn в электролите Загрязнение электролита хлоридными солями (1-2 г/л)	Сменить раствор для осветления Откорректировать электролит
Пузыри в покрытии	Плохая подготовка поверхности металла; пористость основного металла; наличие дефектов в основном материале вследствие сильной газотворки металла при обработке давлением Высокая начальная плотность тока	Заменить электролит Улучшить подготовку поверхности
	Слишком медленное плавание в анодном растворе Загрязнение электролита органическими и неорганическими примесями	Снизить плотность тока Соблюдать режим подготовки: нанести процинк после травления проработать ток электролитом и отфлюорировать; в случае загрязнения хромовыми солями замочить электролит

NH ₄ Cl	200-250
H ₂ BO ₃	20-25
Режим осаждения: $t = 30 \pm \pm 40^\circ\text{C}$; $i_k = 0,5 \pm 2,0 \text{ А/дм}^2$; pH = 8,5-9,0; аноды из Zn; ET = 83-96 %.	

При изменении концентрации Ni (при прочих равных условиях электролиза) от 10 до 95 г/л увеличивается содержание Ni в сплаве от 13 до 22 %, и покрытия получают матовыми. Увеличение плотности тока от 0,5 до 3,0 А/дм² не влияет на состав сплава и выход по току. С повышением температуры электролита до 60 °C резко увеличивается содержание Ni в сплаве (от 21 % при 20 °C до 67 % при 60 °C и $i_k = 0,5 \text{ А/дм}^2$). На катоде осаждаются темные покрытия. При добавлении в электролит аммиака до pH 9 покрытия становятся светлыми.

НЕПОЛАДКИ ПРИ ЦИНКОВАНИИ

Неполадки при цинковании в цианистых, сернокислых, хлористоаммонийных, сульфатоаммонийных и цинкатых электролитах, причины их появления и способы устранения приведены в табл. 10.

Продолжение табл.

Неполадки	Причина неполадок	Способ устранения
Появление на анодах пасивной пленки	Недостаточное содержание цианида и щелочи в электролите	Откорректировать электролит, очистить аноды стальной щеткой
Быстрое истощение Zn в электролите	Высокая анодная плотность тока	Снизить анодную плотность тока
Покрытие хрупкое	Загрязнение электролита органическими соединениями	Проработать электролит током
Покрытие очень пористое, аноды плохо растворяются; на стенках ванны и верхних частях анодов белый рыхлый налет	Накопление карбонатов в электролите	Осадить карбонаты окисью С при или вымораживанием при -5°C , откорректировать электролит
Углубленные участки деталей плохо покрываются Zn	Ухудшение рассеивающей способности электролита:	
	высокая концентрация Zn	Снизить концентрацию Zn, изменить Zn аноды с альтами
	низкая концентрация цианидов	Добавить цианид
	высокая температура электролита	Снизить температуру электролита
Накопление Zn в электролите	Избыток цианида и едкой щелочи в электролите, химическое растворение анодов в щелочи	Наряду с Zn анодами применять нерастворимые стальные аноды; соотношение поверхности анодов устанавливается опытным путем в зависимости от количества избыточного Zn
Сернистые электролиты		
Покрытие темное, глубокое, рыхлое	Загрязнение электролита соединениями Sn (св. 0,08 г/л), Pb и Sb (св. 0,05 г/л), Fe (св. 0,6 г/л), As (св. 0,005 г/л), азотнокислыми солями, хромовыми и марганцевыми солями, органическими соединениями	Очистить электролит от загрязнений следующим способом: от Sn, As, Sb, Pb — проработкой электролита постоянным током при напряжении не выше 2 В; загрязнения осаждаются на катод; от Fe — химическим способом. Нагреть раствор до кипения, добавить надсернистый натрий или калий (0,3—1, 1 л) или H_2O_2 (0,5 мл/л) для окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} , затем раствор нейтрализовать разбавленным раствором NaOH, двууглекислой соды или ZnCO_3 при непрерывном перемешивании до помутнения; от органических соединений — добавкой H_2O_2 и проработкой током; желатину и клей можно осадить раствором танина (0,1—0,2 г/л). Затем электролит отфильтровать
	Слишком низкая кислотность электролит; слишком высокая плотность тока	Откорректировать кислотность электролита; снизить плотность тока
Темные пятна на покрытии, особенно при низких плотностях тока	Использование недоброкачественного декстрина	Проработать электролит током высокой плотности при повышенной кислотности (рН 2—3) с перемешиванием сжатым воздухом или добавкой окислителей (H_2O_2 , надсернистые соли)
Ослабление сцепки покрытия в электродите бл с ящего цинкования	Повышенная температура рН < 2,5; низкая катодная плотность тока; недостаток блескообразователя	Снизить температуру, повысить плотность тока, откорректировать рН, добавить блескообразователя

Продолжение табл. 10

Неполадки	Причина неполадок	Способ устранения
Покрытие шероховатое	Чрезмерная плотность тока Слишком низкая концентрация Zn Загрязнение электролита механическими примесями	Снизить плотность тока Откорректировать электролит Очистить электролит
Покрытие хрупкое	Повышенное содержание органических добавок	Добавить H_2O_2 и проработать током; клей осадить раствором танина (0,1—0,2 г/л); затем электролит отфильтровать Откорректировать рН
Отслаивание покрытия	Повышенная кислотность Плохая подготовка поверхности	Улучшить подготовку поверхности
Пятнистость и коррозийность покрытия	Загрязнение электролита Загрязнение электролита	Очистить электролит способами, описанными выше
Неравномерное покрытие, отсутствие покрытия даже на малоглубоких участках	Низкая рассеивающая способность электролита Неправильное расположение деталей на подвеске	Добавить $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и декстрин Правильно смонтировать детали
Хлопьевидные сгустки в электролите	Образование грибков при длительном бездействии электролита с декстрином	Профильтровать электролит, проработать током при рН 2—3, плотности тока 3—5 А/дм ² и перемешивании сжатым воздухом
Хлористоаммонийные электролиты		
Значительное газовыделение	Повышенная кислотность или катодная плотность тока	Довести рН до нормы, снизить плотность тока
В электролите и на аноде выделяется кристаллический осадок солей; иногда наблюдается пассивация анодов	Повышенная кислотность	Довести рН до нормы
Покрытие крупнокристаллическое; электролит не пенится	Недостаток клея	Добавить 1 г/л клея
При нормальной величине рН аноды пассивируются	Повышенная анодная плотность тока	Увеличить площадь анодов
При нормальной величине рН в электролите выкристаллизовываются соли	Повышенная концентрация солей	После анализа откорректировать электролит
Покрытие серого цвета; низкая рассеивающая способность электролита	Недостаток NH_4Cl	После анализа откорректировать электролит
Покрытие темно-серого цвета; на краях и острых углах деталей покрытие осаждается в виде «губки»	Загрязнение электролита солями Sn (св. 0,2 г/л), Fe (св. 1 г/л)	Удалить Fe подщелачиванием электролита с последующей фильтрацией. Проработать электролит при плотности тока 0,2—0,3 А/дм ² до устранения дефекта
Полосчатые покрытия в электролитах с добавками Ликонда ZnSR	Недостаточное перемешивание; количество Ликонда ZnSR-B выше нормы по отношению к ZnSR-A	Увеличить перемешивание электролита; откорректировать электролит добавкой ZnSR-C
Покрытие темное	Пониженная кислотность	Добавить химически чистую H_2SO_4 или HCl до необходимого значения рН

Т о д и н т .

Неполадки	Причина неполадок	по ст р е с н и т .
Покрытие шероховатое	Электролит загрязнен механическими примесями После длительной эксплуатации в электролите накапливается избыток солей Zn	Профильтровать электролит После оттаивания электролит декантировать в рабочую ванну, разбавить электролит до содержания Zn по норме Для уменьшения роста концентрации Zn в электролите необходимо часть Zn удалить на проварку (пробы)
Детали плохо покрываются на глубину	Высокая температура электролита	Температуру электролита снизить до 20—30 °С
Сульфатноаммонийные электролиты		
Покрытие темное, губчатое; зеркало ванны покрывается белой пеной; сильное газовыделение	Высокая плотность тока	низкая плотность тока
Низкая кроющая способность, на сложнoproфилированных деталях в углублениях осажается темное губчатое покрытие или покрытие отсутствует	Недостаточная концентрация диспергатора	добавить в электролит диспергатор
При нормальном содержании компонентов иногда осажается губчатое покрытие	Электролит долгое время не использовался	Проработать электролит при плотности тока 1 А/дм ² на производных катодах
Цинковые электролиты		
Покрытие темное, губчатое	Наличие Sn ²⁺ Низкое содержание Sn Низкая концентрация Zn Повышенная катодная плотность тока Низкая температура электролита Электролит не проработан	Добавить H ₂ O, Увеличить содержание Sn Увеличить концентрацию Zn Снизить катодную плотность тока Повысить температуру электролита Проработать электролит
Темные непокрытые участки	Экранирование деталей и сравнительно большое расстояние между ними при слабом токе	Изменить отступки при склеивании, обпенивание, но же не дет
Отсутствие покрытия по всей поверхности детали при низких плотностях тока	Наличие окислителей в электролите (H ₂ O ₂ , соляная кислота и др.)	Проработать электролит постоянным током в течение 4—6 часов, затем заменить электролит
Пассивирование анодов, сопровождаемое выделением кислорода	Недостаток NaOH Высокое значение анодной плотности тока	Добавить NaOH Повысить анодную плотность тока до нормального значения
Покрытие светлое, мелкокристаллическое, пористое	Загрязнение электролита шлаком и другими механическими примесями	Отфильтровать электролит химическим путем

ПРИГОТОВЛЕНИЕ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Цианистый электролит. Растворить отдельно в минимальном количестве воды NaCN(KCN) и NaOH(KOH). Окись цинка развести в небольшом количестве воды, довести до кашеобразного состояния и при помешивании постепенно добавлять в раствор NaCN. После растворения основной массы ZnO добавить раствор NaOH, все тщательно перемешать и отфильтровать. К отфильтрованному чистому раствору добавить в остальное расчетное количество воды Сернистый натрий Na₂S из расчета 0,5 г/л растворить в небольшом количестве воды и последним ввести в электролит. Блескообразующие добавки вводят в электролит после его проработки током до получения светлых осадков Zn. Всю операцию приготовления электролита проводить при соответствующей вентиляции ванны.

Можно замесить ZnO свежесозданном Zn(OH)₂, полученным из ZnSO₄·7H₂O и промытым двукратной декантацией.

При применении KCN вместо NaCN сделать соответствующий стехиометрический перерасчет.

Сернистый электролит. Компоненты электролита растворить в воде (H₂BO₃ в горячей воде) в отдельных емкостях, после чего все растворы декантировать или фильтровать в рабочую ванну, которую затем долить водой до требуемого объема.

Декантин растворить в небольшом количестве холодной воды; полученный мутный раствор добавить в ванну и электролит подогреть до температуры 70 °С при непрерывном перемешивании. После подогрева электролит становится прозрачным. Приготовленные электролиты проработать в течение нескольких часов на производных катодах при $i_k = 0,7 \div 1,0$ А/дм², после чего вес и блескообразующие добавки.

Хлористоаммонийный электролит. Такой электролит следует готовить в виннипластвых ваннах.

В полнине расчетного объема горячей воды с температурой 70—80 °С (желательно применять конденсат, допускается использовать водопроводную воду после ее опробования) растворить NH₄Cl, затем ввести ZnO, рас-

творенный предварительно в минимальном количестве воды, и тщательно перемешать. Борную кислоту растворить отдельно в горячей воде и затем ввести в ванну. После растворения всех компонентов раствор декантировать или фильтровать в рабочую ванну.

Столярный клей предварительно залить холодной водой на сутки, затем нагреть до 60—80 °С до полного растворения его и ввести в отфильтрованный электролит. Полученный раствор долить водой до рабочего объема, проверить pH и проработать при $i_k = 0,25 \div 0,50$ А/дм² до получения светлых гладких осадков Zn. Время проработки электролита зависит от чистоты химикатов (около 0,5—1,0 А·ч на 1 л электролита). В электролиты блестящего цинкования блескообразующие добавки вводят после проработки электролита.

Сульфатноаммонийный электролит. Такой электролит следует готовить в виннипластвых ваннах.

В половине расчетного объема горячей воды с температурой 70—80 °С (желательно применять конденсат, допускается использовать водопроводную воду после ее опробования) растворить NH₄Cl, затем ввести ZnSO₄·7H₂O, растворенный предварительно в минимальном количестве воды, и тщательно перемешать. Далее ввести в ванну при комнатной температуре отдельно растворенный CH₃COONH₄. После растворения всех компонентов раствор декантировать или фильтровать в рабочую ванну.

Ввести в ванну раствор диспергатора, долить водой до рабочего объема, проверить pH и проработать при $i_k = 0,25 \div 0,50$ А/дм² до получения светлых гладких осадков Zn. Время проработки электролита зависит от чистоты химикатов (около 0,5—1,0 А·ч на 1 л электролита).

Пиррофосфатный электролит. Пиррофосфат калия и ZnSO₄·7H₂O растворить отдельно в подогретой до 80 °С воде. При перемешивании в раствор K₄P₂O₇·3H₂O влить раствор ZnSO₄·7H₂O. Образовавшийся при сливании растворов творожистый осадок Zn₃P₂O₇ при интенсивном перемешивании растворить в избытке K₄P₂O₇·3H₂O и охладить полученный раствор до комнатной температуры. Образовавшийся кристаллический осадок

K_2SO_4 отфильтровать (или декантировать раствор в рабочую ванну), а осадок удалить. Отдельно в подогретой до $80^\circ C$ воде растворить расчетное количество NH_4Cl и влить в рабочую ванну. Декстрин растворить в небольшом количестве теплой воды и ввести в ванну. Ватем ванну долить водой до рабочего уровня и откорректировать pH раствора. Приготовленный электролит проработки током не требует.

Цинкатный электролит. Необходимое количество $NaOH$ растворяют в небольшом объеме (около 0,1 рабочего объема ванны) воды и подогревают до температуры $90-100^\circ C$, после чего при непрерывном помешивании вводится ZnO до полного его растворения. Окись цинка может быть заменена

свежесажленным $Zn(OH)_2$. Затем раствор фильтруют через щелочестойкий фильтр в рабочую ванну. В последнюю очередь вводят добавочные и блескообразующие вещества.

Этилендиаминовый (моноэтаноламиновый) электролит. Растворить NH_4Cl в половинном от расчетного объема воды при $70-90^\circ C$, полученный раствор приливают небольшими порциями к ZnO , предварительно смоченной водой, при непрерывном перемешивании. После охлаждения раствора до $35-40^\circ C$ к нему добавляют этилендиамин или моноэтаноламин и заранее приготовленный раствор желатина или клея. Приготовленные электролиты прорабатывают перед цинкованием постоянным током из расчета $1-5 A \cdot ч/л$.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Кадмиевые покрытия применяются для защиты от коррозии деталей: из высокопрочных и пружинных сталей; сталей, работающих при температуре до $250^\circ C$ и эксплуатируемых в условиях воздействия морской воды; сложнопрофилированных и деталей, эксплуатируемых в условиях тропического климата.

Кадмирование применяется также для защиты стальных и медных деталей в целях предупреждения контактной коррозии алюминиевых и магниевых сплавов.

Для повышения коррозионной стойкости покрытия Cd подвергают хромированию или фосфатированию.

Покрытие Cd не следует наносить на детали, работающие в атмосфере промышленных районов, в контакте с топливами, содержащими сернистые соединения, в атмосфере, содержащей летучие агрессивные вещества, выделяющиеся из органических веществ (при высыхании олифы, масляных лаков и т. п.).

Кадмий — пластичный металл сербристо-белого цвета, легко поддается вальцовке, штамповке и протяжке. По своим химическим свойствам Cd весьма близок к Zn , но в отличие от него Cd нерастворим в щелочах. Стандартный потенциал Cd равен $-0,403 V$.

Близость потенциалов Fe и Cd приводит к тому, что в различных условиях эксплуатации характер защиты стали от коррозии кадмированием может быть электрохимическим, подобно Zn , или механическим, аналогично Sn , Ni и другим металлам.

В растворах, содержащих хлориды (морская вода), Cd является анодом по отношению к Fe . Cd покрытие в условиях воздействия солевых брызг,

тумана даст более эффективную защиту от коррозии, чем цинковое. Этому способствует и большая химическая устойчивость Cd по сравнению с Zn . Кадмий очень быстро разрушается при контакте с изделиями, содержащими олифу, различные смазочные материалы, а также с пластмассовыми деталями, выделяющими газообразные продукты в результате неолонной полимеризации.

Электролиты для кадмирования можно разделить на простые кислые и сложные комплексные, которые по природе аниона соли Cd и комплексобразующего лиганда подобны электролитам цинкования. Поведение этих электролитов характеризуется поляризационными кривыми, приведенными на рис. 1.

В цианистом (и особенно пирофосфатном) электролите Cd осаждается на катоде при более высокой поляризации, чем из сернокислого электролита без специальных добавок. В присутствии добавок можно получить более равномерные по толщине покрытия, чему способствует также снижение выхода металла по току при увеличении катодной плотности тока, особенно заметное при малом содержании Cd . Электролиты, содержащие эффективные добавки ПАВ (кривая 2),

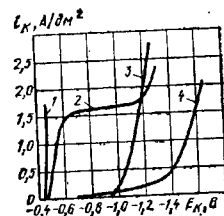


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые в различных электролитах кадмирования: 1 — сернокислый; 2 — сернокислый с ПАВ; 3 — цианистый; 4 — пирофосфатный

1. Скорость осаждения Cd (мкм/ч) в зависимости от i_k и ВГ

i_k , А/дм ²	ВГ, %					
	75	80	85	90	95	100
1	18,2	19,4	20,6	21,8	23,1	24,2
2	36,4	38,8	41,2	43,6	46,2	48,4
3	54,6	58,3	61,8	65,4	69,3	72,6
4	72,8	77,6	82,5	87,2	92,4	96,8
5	91,0	97,0	103,0	109	115,5	121,0
6	109,2	116,6	124,0	130,8	138,6	145,2
7	127,4	136,0	144,6	152,6	161,7	169,4
8	145,6	155,4	165,2	174,4	184,8	193,6
9	163,8	174,8	185,8	196,2	207,9	217,8
10	182,0	194,0	206,0	218,0	231,0	242,0

могут заменять токсичные цианистые электролиты.

Скорость осаждения Cd в зависимости от катодной плотности тока и выхода по току приведена в табл. 1.

Удаление некачественного Cd покрытия производится в одном из растворов следующего состава (г/л):

1. NH₄NO₃ 100—200
2. CrO₃ 200—250
H₂SO₄ 5—15
Режим обработки: $i = 18-25^\circ\text{C}$;
продолжительность обработки до полного удаления Cd.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ КАДМИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ И СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Cd

Кислые электролиты. К кислым электролитам кадмирания относят серноокислые, борфтористоводородные,

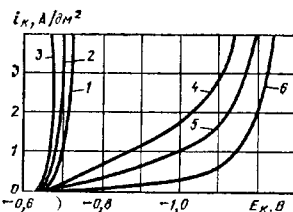


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые в процессе электроосаждения кадмия из борфтористоводородного электролита, содержащего 143 г/л Cd(BF₄)₂ и 35 г/л HBF₄ без ПАВ (1—3) и с добавками 2 г/л ДЦУ + 2 г/л ОС-20 (4—6), при различной температуре, электролита (°С): 1, 6 — 20; 2, 5 — 40; 3, 4 — 50

галогенидные, кремнефтористоводородные, перхлоратные, фенол- и фенол-дисульфоновые электролиты.

Природа аниона солей Cd в растворах без специальных добавок оказывает большое влияние на катодную и анодную поляризацию, выход металла по току и структуру осадков. Так, в зависимости от природы аниона катодная и анодная поляризация Cd возрастает (при $i_k = 1$ А/дм²) от 10 до 50 мВ в следующем ряду: Cl⁻ < Br⁻ < SO₄²⁻ < BF₄⁻ < ClO₄⁻.

Все кислые электролиты кадмирания без добавок органических ПАВ дают крупнозернистые осадки Cd на катоде. Одновременное присутствие некоторых ПАВ оказывает более сильное действие на катодную поляризацию и структуру осадков Cd, чем отдельные вещества, что объясняется образованием более плотных адсорбционных слоев на границе раздела металл—раствор.

Значительно повышается катодная поляризация и улучшается качество осадков Cd после добавления к серноокислому электролиту 0,1—0,5 г/л ПАВ типа БГУ совместно с желатиной. В борфтористоводородном электролите, так же как и в серноокислом, совместное воздействие нескольких добавок ПАВ даст лучшие результаты, чем одной из них.

Значительное торможение катодного процесса с образованием мелкокристаллических светлых осадков Cd на катоде наблюдалось при добавлении к борфтористоводородному электролиту 2 г/л ОС-20 и 2 г/л ДЦУ (рис. 2). Из рис. 3 видно, что хорошими буферными свойствами в области pH

4,2—4,5 обладает электролит, содержащий Al₂(SO₄)₃·18H₂O.

Аноды для кадмирания в кислых электролитах изготавливают из чистого электролитического Cd. Во всех электролитах Cd аноды растворяются с высоким (~100%) выходом по току.

Режим работы (температура и плотность тока) примерно такой же, как в кислых Zn электролитах.

В табл. 2 приведены составы кислых электролитов кадмирания и режимы осаждения.

Цианистые электролиты. Основными компонентами кадмиевых электролитов являются комплексная цианистая соль кадмия Na₂Cd(CN)₄ или K₂Cd(CN)₄, свободный цианид и Na₂CO₃ или K₂CO₃. Исходными веществами для

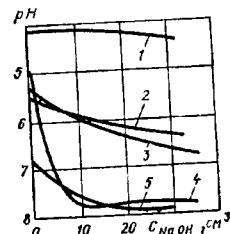


Рис. 3. Буферные свойства электролитов серноокислого кадмия (концентрация NaOH 0,2 и.):

1 — CdSO₄ + Al₂(SO₄)₃; 2 — CdSO₄ + H₂BO₃ + NaCl; 3 — CdSO₄ + H₂BO₃; 4 — CdSO₄; 5 — CdSO₄ + CH₃COONa

2. Составы кислых электролитов кадмирания (г/л) и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита						
	1	2	3	4	5	6	7
CdSO ₄ ·8/3 H ₂ O	60—65	—	—	50—75	350—380	—	—
Cd(BF ₄) ₂	—	—	—	—	—	143	200—220
CdO	—	15—30	—	—	—	—	—
CdCl ₂	—	—	40—50	—	—	—	—
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	25—30	—	—	—	—	—	10—45
HF	—	48—75	—	—	—	—	—
H ₂ SO ₄	—	—	—	—	20	—	—
H ₂ BO ₃	—	—	—	—	—	—	—
(NH ₄) ₂ SO ₄	30—35	—	—	—	—	42	25—40
NH ₄ BF ₄	—	—	200—280	—	—	—	—
NH ₄ Cl	—	—	30—4	—	—	—	—
NaCl	—	—	—	4—6	—	—	—
Снигавол ДС-10	—	15—40	—	—	—	—	—
Лимеда БК-10, мл/л	—	—	—	—	1,0	—	—
Клей мездровый	9,5—0,7	—	1—2	3—5	—	—	1—2
Закрепитель ДЦУ	—	—	—	—	—	1,0	—
Аллагамин	—	—	7—10	—	—	—	—
Тимочевина	—	—	—	—	—	5,0	—
Желатина	—	—	—	—	—	—	—
i_k , А/дм ²	0,5—1,0	1—4	0,8—1,2	1—2,5	30—150	До 3	2—3
t , °С	15—25	15—22	20—40	18—25	20—40	20	20
pH	3,5—3,5	1,0	4—4,5	0,5—1,5	3—4	4—1,0	3,2—3,6

Примечания: 1. В электролитах № 3 и 6 светлые покрытия осаждаются лишь при $i_k = 1,0-1,2$ А/дм², причем во втором из них распределение металла очень неравномерное.
2. В электролите № 4 плотность тока может быть увеличена до 7 А/дм² при перемешивании. Применяется для кадмирания сложнопрофилированных деталей.
3. Электролит № 5 применяется для кадмирания проволоки при нитесливном перемешивании.
4. Электролит № 1 применяется для нанесения Cd покрытия на мелкие детали в колодах и брабандах.
5. Электролиты № 2, 4, 7 применяются для блестящего кадмирания.

получения растворов солей Cd служат CdO, Cd(OH)₂ и CdCO₃. При взаимодействии цианида с исходными компонентами наряду с цианидом кадмия Na₂Cd(CN)₂ образуется NaOH или Na₂CO₃.

Чем выше концентрация Cd, тем выше допустимая плотность тока и выход металла по току. Концентрация свободного цианида, необходимого для обеспечения устойчивости комплексной соли Cd, улучшения структуры и равномерности по толщине осадка, повышения анодной поляризации и повышения растворимости Cd анодов, не должна быть меньше содержания связанного цианида. При покрытии деталей сложной конфигурации рекомендуют поддерживать более высокую концентрацию свободного NaCN.

Выход по току при повышении содержания Cd в растворе от 15 до 30 г/л при постоянной концентрации свободного цианида возрастает, и наводороживание значительно уменьшается. Изменение концентрации NaCN (свободного и общего) при том же содержании Cd незначительно влияет на выход металла по току и на содержание водорода в стали. Таким образом, наибольшее влияние на выход по току и наводороживание стали в цианистых электролитах кадмирования (Cd 15—30 г/л) оказывает изменение концентрации Cd, а не цианида.

Щелочь (NaOH или KOH), образующаяся при приготовлении электролита из CdO или Cd(OH)₂ в эквивалентном количестве, способствует повышению электропроводимости раствора. В цианистом электролите всегда присутствуют карбонаты, которые при содержании 0,2—0,7 н. оказывают положительное влияние на качество осадков: они становятся более светлыми и мелкозернистыми.

Помимо указанных основных компонентов, в цианистые кадмиевые электролиты добавляют иногда другие соли и поверхностно-активные органические вещества для улучшения структуры покрытия и придания ему блеска, например, соли никеля (0,1—0,2 г/л Ni) или Со.

В ИХХТ АН Литовской ССР разработаны цианистые электролиты кадмирования с наиболее эффективными блескообразующими добавками БК-2,

успешно используемые на автомобильных заводах.

При нанесении кадмиевых покрытий на высокопрочные стали роль блескообразователей отрицательна. Блеще покрытия вследствие низкой водородопроницаемости препятствуют удалению водорода из стали при обезвоживании (прогрев до 200 °С), что приводит к дополнительному наводороживанию и увеличению водородной хрупкости стальных деталей за счет диффузии водорода из покрытия в сталь.

Электроосаждение Cd совместно с Ti из цианистых растворов резко уменьшает наводороживание стали. При электролитическом нанесении Cd покрытия из такого электролита, содержащего 0,3—0,8 г/л Ti, последний осаждается на катоде совместно с Cd в количестве 0,01—0,5%. Наводороживание стали в цианисто-кадмиевых электролитах значительно (в 1,5 раза и более) ниже, чем в нагреваемых.

Повышение температуры старения значительно ускоряет обезвоживание стальных образцов с покрытием Cd—Ti, и при 200 °С H₂ может быть полностью удален из стали за 1—2 ч.

К вредным примесям цианистого электролита кадмирования относятся примерно те же металлы, что и для цинкования. Содержание до 0,15 г/л шестивалентных соединений Cr не влияет на катодный выход металла по току, но вызывает появление цианистых осадков на катоде.

Загрязнение электролита некоторыми органическими веществами способствует образованию темных неравномерных и пористых осадков. Для удаления этих загрязнений холодный электролит обрабатывают в отдельном резервуаре активированным углем (2 г/л); перед обработкой к электролиту добавляют 1 мл/л 30%-ной H₂O₂.

Аноды изготавливают из чистого электролитического Cd (не менее 99,9% Cd). Анодная плотность тока не должна быть выше 2 А/дм².

Составы цианистых электролитов кадмирования и условия электролиза приведены в табл. 3.

При кадмирровании сталей (когда необходимо избежать наводороживания и крупного разрушения деталей) рекомендуют готовить электролиты на основе только кадмиевых соединений

2. Составы цианистых электролитов кадмирования режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита		
	1	2	3
CdO	35—45	28—40	15—40
NaCN	90—133	140—200	—
KCN	—	—	100—10
NaOH	20—30	—	—
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	40—50	—	—
NiSO ₄ ·7H ₂ O	1—2	—	10—30
(NH ₄) ₂ SO ₄	8—12	—	1—5
Декстрин	—	—	0,3—0,8
Метатитанат калия (в пересчете на Ti)	—	15—20	—
Лимеда БК-2С, мл/л	—	—	—
i_k , А/дм ²	0,5—1,0	2,0—3,0	1,0—2,5
t_k , °С	15—25	18—30	18—25

Примечания: 1. В электролите № 1 при применении реверсирования $i_k = 1,0—2,0$ А/дм².
2. Электролит № 2 применяется для блестящего кадмирования.
3. В электролите № 3 осаждается Cd покрытия, легированные Ti.
4. БК-2С применяется только при приготовлении электролита; корректировка электролита производится добавкой БК-2.

(KCN, KOH, K₂SO₄) и добавлять к ним 0,3—0,8 г/л метатитаната калия (считая на металлический Ti).

Аммиачные электролиты. Из аммиачных электролитов кадмирования применяют главным образом растворы CdO или Cd(OH)₂ в концентрированном растворе (NH₄)₂SO₄. Образующаяся при этом комплексная соль [Cd(NH₃)_n]SO₄ или [Cd(NH₃)_n(H₂O)_m]SO₄ растворяется в воде значительно лучше, чем [Cd(NH₃)_n(H₂O)_m]Cl₂ и позволяет работать при более высоких плотностях тока.

Поляризуемость катода, рассеивающая способность электролита и структура осадков зависят от pH. При pH < 6 катодная поляризация очень мала, осадки имеют крупнокристаллическую структуру, и распределение металла такое же, что и в кислых электролитах без органических добавок. Аноды изготавливают из чистого электролитического Cd; анодная плотность тока примерно равна катодной или несколько ниже ее (в отсутствие хлоридов).

Состав и режимы работы аммиачных электролитов кадмирования приведены в табл. 4.

Пирофосфатные электролиты. Исходными компонентами для приготовления пирофосфатных электролитов кад-

мирования являются соединения CdO или Cd(OH)₂, CdSO₄·8/3H₂O, Cd₂P₂O₇·2H₂O и K₄P₂O₇·3H₂O. Растворимость Cd₂P₂O₇·2H₂O в растворах пирофосфорнокислых солей щелочных металлов незначительна (особенно в растворе Na₄P₂O₇·10H₂O). Она несколько увеличивается при повышении концентрации K₄P₂O₇, однако для получения пирофосфатного электролита кадмирования (без добавок других комплексобразующих веществ) необходимо брать 15—20-кратный избыток K₄P₂O₇ по отношению к CdSO₄.

Электроосаждение Cd из пирофосфатного электролита протекает при значительном смещении катодного потенциала в сторону отрицательных значений (рис. 4). Поляризационные кривые, полученные без вращения и при вращении катода с частотой 330 и 1200 об/мин, показывают, что осаждение Cd из пирофосфатного электролита при $i_k > 0,5$ А/дм² сопровождается в основном концентрационной поляризацией, обусловленной, по-видимому, недостаточной скоростью отвода пирофосфатных ионов (P₂O₇⁴⁻) от поверхности катода.

При повышении плотности тока выход металла по току снижается (рис. 5), что способствует равномерному рас-

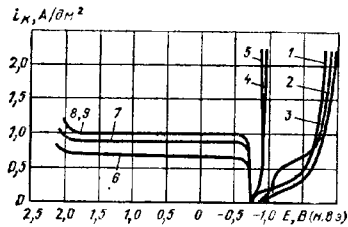


Рис. 4. Катодные (1-5) и анодные (6-9) поляризационные кривые в пиррофосфатном электролите кадмирования, содержащем 192 г/л $K_2P_2O_7 \cdot 3H_2O$, при pH 8, температура 50 °С и различной концентрации $CdSO_4 \cdot 8/3 H_2O$ г/л: 1, 2, 4 — 9-9,2; 3 — 22; 1 — без трилона Б; 2, 3, 5 — с добавкой 36,2 г/л трилона Б; 4, 6 — для катода при частоте вращения 330 и 1200 об/мин; 7, 8 — с добавкой K_2HPO_4 (1, 3 и)

пределению металла по катодной поляризации.

Кадмирование проводится в пиррофосфатном электролите следующего состава (г/л):

$CdSO_4 \cdot 8/3 H_2O$ 9,2
 $K_2P_2O_7 \cdot 3H_2O$ 192
 Режим осаждения: $t = 50^\circ C$;
 $i_k = 0,2 \pm 2,0$ А/дм²; $i_a = 0,2 \pm 0,4$ А/дм².

4. Составы аммиачных электролитов кадмирования (г/л) и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита			
	1	2	3	4
$CdSO_4 \cdot 8/3 H_2O$	—	40—60	40—60	—
CdO	—	—	—	30—40
$CaCl_2$	40—50	—	—	—
$(NH_4)_2SO_4$	—	240—250	140—160	250—300
NH_4Cl	200—280	—	—	—
$NaCl$	30—40	—	—	—
H_2BO_3	—	—	25—30	20—30
Диспергатор НФ-А, мл/л	—	50—100	—	—
Уротропин	—	15—20	—	—
Клей столярный мездровый	1—2	—	—	2
Тиомочевина	7—10	—	—	—
СС-20	—	0,7—1,2	—	—
Добавка ДХТИ 203-А, мл/л	—	—	20—30	—
Добавка ДХТИ 203-В, мл/л	—	—	30—50	—
i_k , А/дм ²	0,8—1,0	0,8—1,2	1—3	0,7—1,0
t , °С	18—25	18—25	15—30	18—25
pH	4,0—4,5	4,0—5,5	2—3	5,0—6,8

Примечания: 1. Электролит № 1 применяется для кадмирования деталей и высокопрочных и пружинных сталей.
 2. Электролит № 2 характеризуется высокой РС и стабильностью. Покрытия осаждаются полублестящие.
 3. Электролит № 3 применяется для блестящего кадмирования.

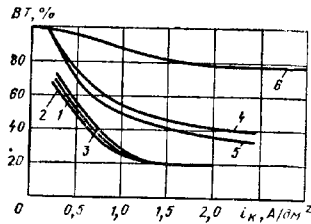


Рис. 5. Зависимость катодного выхода по току от плотности тока в пиррофосфатном электролите кадмирования, содержащем 192 г/л $K_2P_2O_7 \cdot 3H_2O$, при pH ≈ 8 и различном содержании $CdSO_4 \cdot 8/3 H_2O$ (г/л): 1—3 — 4,6; 4, 5 — 9,2; 6 — 22; 1—4 — без трилона Б; 5, 6 — с добавкой 37,2 г/л трилона Б; 1—2 — при 20 °С; 3—6 — при 50 °С

Применяется также пиррофосфатный электролит следующего состава (г/л):

$CdSO_4 \cdot 8/3 H_2O$ 18—20
 $K_2P_2O_7 \cdot 3H_2O$ 190—200
 трилон Б 35—38
 Режим осаждения: $t = 50^\circ C$;
 i_k до 2,0 А/дм²; i_a до 0,4 А/дм².

Электролиты с органическими и смешанными лигандами комплексов кадмия. Трилонатные электр.

тролиты. Состав комплексов Cd с трилоном зависит от pH раствора. При pH ≤ 3 в электролите преобладают водородные комплексы кадмия $CdHY^+$, при pH $> 3,0$ — нормальные CdY^{2+} и при pH > 10 возможно образование $[Cd(OH)_xY](2-x)^+$. В кислых электролитах (при pH 3—4) при малой катодной поляризации разряжаются в основном простые ионы Cd, образующиеся в результате диссоциации $CdHY^+ \rightleftharpoons Cd^{2+} + HY^+$ и $CdY^{2+} + H^+ \rightleftharpoons Cd^{2+} + HY^+$.

Светлые мелкокристаллические осадки Cd осаждаются из электролита следующего состава (г/л):

$CdSO_4 \cdot 8/3 H_2O$ 75—80
 трилон Б 120—130
 KOH 35—40
 Режим осаждения: $t = 18 \pm 25^\circ C$;
 $i_k = 1,0 \pm 2,5$ А/дм²; $i_a = 0,7 \pm 1,0$ А/дм²;
 pH 6,5—7,5

Хорошие по качеству осадка Cd получены из электролитов следующего состава (г/л):

1. CdO 32
 трилон Б 280
 NaCl 58
 NaOH 58
2. $CdSO_4 \cdot 8/3 H_2O$ 64
 трилон Б 112
 NaOH 40
 Режим осаждения: $t = 18 \pm 25^\circ C$;
 $i_k = 10$ А/дм²; pH 11. Выход по току при увеличении $i_k > 5$ А/дм² резко снижается и составляет 87, 75, 45 и 35 % соответственно при i_k , равных 1; 5; 10 и 15 А/дм².

Гликоколовый электролит содержит кадмий в виде прочного комплексного соединения с α -аминоуксусной кислотой (гликоколом). Качество осадков кадмия, получаемого из этого электролита, в значительной степени зависит от pH раствора. Электролит имеет следующий состав (г/л):

CdO 40
 гликокол 110
 NaCl 58
 тиомочевина 2,5
 клей столярный 18—25
 Режим осаждения: $t = 20 \pm 35^\circ C$;
 i_k до 1 А/дм²; pH 7—8; BT = 98 \pm 100 %.

Осаждение сплавов. Сплав Cd—Ni. Наибольшее применение нашел электролит следующего состава (г/л):

сульфат кадмия 15—20
 сульфат никеля 115—125
 глицоль 60—75

желатина 1,5—2,0
 нафталиндисульфокислота 2,0—2,5
 Режим осаждения: $t = 40 \pm 45^\circ C$;
 pH 3,2—3,6; $i_k = 0,5 \pm 1,5$ А/дм²; аноды — из кадмия; в осадках содержится 5—20 % Ni.

Сплав Cd—Sn. Покрытия сплавом Cd—Sn улучшают свинцовость и паяемость деталей. Их применяют для защиты от коррозии крепежных деталей из стали и меди, а также изделий, работающих в условиях морского и тропического климата. Для осаждения сплава Cd—Sn, содержащего 20—50 % Sn, применяют электролит следующего состава (г/л):

$Cd(HF_2)_2$ 240—250
 NH_4BF_4 50—60
 HBF_4 50—70
 H_2BO_3 18—20
 $Sn(BF_4)_2$ 30—30
 клей столярный 1—2
 Режим осаждения: $t = 20 \pm 30^\circ C$;
 $i_k = 1,5 \pm 2$ А/дм²; аноды — из сплава Cd—Sn.

Перемешивание приводит к обогащению сплава Sn, как и при увеличении концентрации Sn в электролите. Так, при содержании $Sn(BF_4)_2 = 30 \pm 40$ г/л в осадках содержится 60—80 % Sn.

Сплав Cd—In. Покрытия сплавом Cd—In применяют в радиотехнике и электронике для улучшения паяемости деталей, а также для защиты их от коррозии в условиях морского и тропического климата. Покрытия сплавом Cd—In, содержащие более 50 % In, получают из сульфатного электролита. Но покрытия сплавом Cd—In, богатые In, обладают меньшей коррозионной стойкостью.

Полиэтилениполиаминный электролит позволяет получить коррозионно-стойкие покрытия, особенно в средах, содержащих продукты окисления смазочных масел и органические кислоты. Оптимальным для осаждения сплава Cd—In является электролит следующего состава (г/л):

$CdSO_4 \cdot 8/3 H_2O$ 25—50
 $IN_2(SO_4)_3$ 10—15
 полиэтилениолиамин 100—100
 $(NH_4)_2SO_4$ 80—140
 Режим осаждения: $t = 20^\circ C$;

перемешивание при частоте вращения мешалки, равной 200 об/мин; $i_k = 2 \pm 4$ А/дм²; pH 9,6—9,8, BT = 87 \pm 88 %; анод — из Cd. При этом получают светло-серебристые покрытия, содержащие 10—25 % In и имеющие мелкокристаллическую структуру.

5. Неполадки при кадмировании

Неполадки	Причина неполадок	Способ устранения
Цианистые электролиты		
Пригары	Высокая плотность тока, небольшое расстояние между анодом и катодом	Понижить плотность тока, увеличить расстояние между катодом и анодом
Покрытие темное	Низкая плотность тока, нарушен состав электролита	Установить необходимую плотность тока, проверить состав электролита (химическим анализом)
Покрытие шероховатое	Электролит загрязнен взвешенными частицами	Профильтровать электролит
Вздутие покрытия и пузырки	Плохая подготовка поверхности, завышена плотность тока	Более тщательно провести обезжиривание и активацию, понизить плотность тока
Пятна на поверхности кадмия	Детали очень пористы, плотность тока завышена	Погрузить детали перед нанесением покрытия на 3—5 с в водный раствор кислоты виннокислого калия (4 г на 1 л воды) при комнатной температуре, понизить плотность тока
Отслаивание покрытия	Детали недостаточно обезжирены и слабо активированы	Более тщательно проводить операции обезжиривания и активации
Питтинг покрытия	Плохая подготовка поверхности Загрязнение электролита органическими соединениями (некачественными добавками)	Улучшить подготовку Разбавить электролит водой и откорректировать по новым компонентам, проработать электролит
Непокрытые углубленные участки поверхности	Слишком низкая температура электролита при высокой плотности тока Недостаточная рассеивающая способность электролита: высокая концентрация кадмия, низкая концентрация цианистого натрия, высокая температура электролита	Подогреть электролит до 30—35 °С или снизить плотность тока Снизить концентрацию Сd, заменить Сd аноды угловыми, добавить NaCN, снизить температуру электролита
Крупные кристаллы и дендриты	Загрязнен электролит или низкая плотность тока и высокая температура	Повысить плотность тока, устранить загрязненность электролита, понизить температуру, если электрод подогрелся, увеличить содержание свободного цианида. Проработать электролит, добавить щелочь
Покрытие хрупкое	Электролит загрязнен органическими веществами, в электролите не хватает щелочи	Увеличить содержание (остаточная аноды в электролите после кадмирования) повысить содержание NaCN, понизить плотность тока и едкого натра в электролите; уменьшить анодную плотность тока.
Низкий выход кадмия по току при обильном выделении водорода	Недостаточное содержание Сd в электролите, мало содержание NaOH при избытке NaCN	Проработать электролит и плотности тока (0,3—0,5 А/дм ²)
Пассивирование анодов (темная пленка на анод)	Недостаточное содержание свободного цианида и едкого натрия; высокая анодная плотность тока	Проработать электролит и плотности тока (0,3—0,5 А/дм ²)
Покрытие пятнистое, аноды чернеют	Накопление в электролите примесей свинца, олова, сурьмы (св. 0,05 г/л каждого) или мышьяка (0,005 г/л)	Проработать электролит и плотности тока (0,3—0,5 А/дм ²)
Сернистые электролиты		
Появление на анодах белого налета	Наличие свинца в анодах	Раз в смену чистить аноды и выгружать их из ванны после окончания кадмирования

Продолжение табл. 5

Неполадки	Причина неполадок	Способ устранения
Покрытие темное губчатое	Повышенная плотность тока, наличие примесей	Снизить плотность тока; проработать электролит под током
Блестящие полосы на покрытиях	Избыточное содержание в электролите Ni, Co, попадающих в ванну с деталями или исходными реактивами	Проработать электролит под током
Хлористоаммонийные электролиты		
Покрытие темное	Разложение тиомочевны при растворении в горячей воде Повышенное значение pH электролита	Добавить тиомочевину в соответствии с данными анализа Донести кислотность раствора до pH 2—3 и проработать электролит
Пригары	Высокая плотность тока, небольшое расстояние между анодом и катодом, низкая кислотность электролита	Понижить плотность тока, увеличить расстояние между анодом и катодом, откорректировать электролит химически чистой HCl
Покрытие шероховатое	Высокая плотность тока, электролит загрязнен механическими примесями	Снизить плотность тока, профильтровать электролит
Сульфатоаммонийные электролиты		
Покрытие темное	Недостаточное содержание ОС-20, низкая температура электролита	Повысить содержание ОС-20, повысить температуру электролита выше 25 °С
Покрытие темное в углубленных деталях	Недостаточное содержание уротропина Низкое содержание диспергирующей способности электролита	Повысить содержание уротропина в электролите Увеличить содержание диспергатора НФ в электролите
Покрытие грубокристаллическое	Повышенное значение pH электролита (pH > 6), высокая катодная плотность тока	Донести кислотность электролита до pH 4,0—5,5, снизить катодную плотность тока до 0,8—1,2 А/дм ²
Покрытие темное губчатое	Пониженное значение pH электролита (pH < 4), недостаточное содержание ОС-20 Накопление в электролите примесей Pb, Sn, Sb, As (св. 0,02 г/л каждого) или Ni, Fe (св. 0,5 г/л каждого)	Донести кислотность электролита до pH 4,0—5,5, увеличить содержание ОС-20 Проработать электролит при плотности тока 0,3—0,5 А/дм ²

НЕПОЛАДКИ ПРИ КАДМИРОВАНИИ

Неполадки при кадмировании, причины их появления и способы устранения приведены в табл. 5.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Цианистый электролит. В разных емкостях растворить в минимальном количестве воды NaCN(KCN), NaOH, Na₂SO₄ · 10H₂O(NH₄)₂SO₄ и NiSO₄ · X · 7H₂O. Для растворения допускаются применять водопроводную воду (после опробования). Окись кадмия развести в небольшом количестве воды,

довести до кашеобразного состояния и при помешивании постепенно добавлять в раствор NaCN. После растворения основной массы СdO добавить раствор NaOH и затем сернистые соли, все тщательно перемешать, дать отстояться и отфильтровать (через стеклянную вату). К отфильтрованному чистому раствору добавить остальное расчетное количество воды. Последним ввести декстрин. Всю операцию приготовления электролита проводить при соответствующей вентиляции ванны (бортовой отсос).

Окись кадмия можно заменить свежесожженным Cd(OH)₂, полученным из CdSO₄ · 8 · 3H₂O или CdCl₂ и промытым

двукратной декантацией. Допускается применение $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ без осаждения щелочью $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

Блескообразующие добавки вводят в электролит после его проработки током до получения светлых осадков Cd.

Сернокислый электролит. Соли растворить в теплой воде в отдельных емкостях.

В рабочую ванну, заполненную до половины объема водой, осторожно влить H_2SO_4 и затем $\text{CaSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Вспомогательное вещество ОС-20 (или другие) тщательно растворить в теплой воде и в этот раствор при перемешивании добавить электролит до полного растворения масляных комочков. Раствор ввести в рабочую ванну при перемешивании, которую затем долить водой до требуемого объема. Электролит проработать несколько часов при $i_{\text{к}} = 0,7 \div 1,0 \text{ А/дм}^2$, после чего ввести добавки.

Хлористоаммонийный электролит. Электролит готовить в виннипластовых ваннах растворением солей.

В половине расчетного объема теплой воды с температурой до 50°C (желательно применять конденсат, допускается использовать водопроводную воду после ее опробования) растворить NH_4Cl и затем при перемешивании в той же ванне растворить CdCl_2 , NaCl и тиомочевину.

Столярный клей предварительно залить холодной водой на сутки, затем при перемешивании нагреть до $40\text{--}60^\circ\text{C}$ (до полного растворения клея) и ввести в отфильтрованный электролит при непрерывном помешивании. Приготовленный электролит долить водой до требуемого объема и при необходимости откорректировать кислотность 25%-ным раствором NH_4OH или HCl .

При отсутствии CdCl_2 можно использовать CdO и HCl . Приготовление раствора CdCl_2 проводить в отдельной виннипластовой ванне. Для получения 100 л хлористоаммонийного электролита кадмирования в ванну емкостью 50 л залить 5 л HCl (плотность 1,19) и добавить 35 л воды. В полученный раствор HCl ввести 2,8 кг CdO . Раствор перемешать до полного растворения CdO . Затем нейтрализовать избыток HCl 25%-ным раствором NH_4OH до pH 4,0—4,5.

Полученный раствор CdCl_2 отфильт-

ровать, перелить в ванну кадмирования, затем добавить теплую воду растворить NH_4Cl , NaCl и тиомочевину. Последним добавить столярный клей, приготовленный, как указано выше.

Электролит проработать при $i_{\text{к}} = 0,25 \div 0,50 \text{ А/дм}^2$ до получения светлых гладких мелкокристаллических осадков Cd. Время проработки электролита зависит от чистоты химикатов (около 0,5—1,0 А·ч на 1 л).

Сульфатноаммонийный электролит. Каждый из компонентов электролита взвесить в соответствии с заданным составом и объемом ванны. Соли растворить в теплой воде в отдельных емкостях. Растворы солей $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ декантировать в рабочую ванну, затем ввести растворенные в воде диспергаторы НФ и уротропин.

Вспомогательное вещество ОС-20 или другие добавки тщательно растворить в теплой воде и в этот раствор при перемешивании добавить электролит до полного растворения масляных комочков. Раствор ввести в рабочую ванну при перемешивании, которую затем долить водой до требуемого объема.

Полученный электролит подкислить H_2SO_4 до pH 4,0—5,5.

Электролит проработать при $i_{\text{к}} = 0,25 \div 0,50 \text{ А/дм}^2$ до получения светлых гладких мелкокристаллических осадков Cd. Время проработки зависит от чистоты химикатов (около 0,5—1,0 А·ч на 1 л электролита). В электролиты блестящего кадмирования блескообразующие добавки вводят после проработки электролита.

Электролиты кадмирования контролировать в зависимости от загрузки ванны, но не реже двух раз в месяц. При этом проводить химический анализ электролита на содержание основных компонентов и вредных примесей, pH электролитов проверять ежедневно. Электролиты кадмирования корректировать с учетом данных химического анализа добавлением компонентов до требуемой концентрации. Кислотность корректировать 3—5%-ным раствором HCl или H_2SO_4 в зависимости от состава электролита и pH 3—5%-ным раствором NH_4OH и NaOH .

Электролиты хлористоаммонийные проверять на склонность стали к коррозионному растрескиванию и наводороживанию по ГОСТ 190211—76.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Электролитическое железнение применяют в основном для повышения поверхностной твердости и сопротивления механическому изношению деталей: в полиграфической промышленности для осталивания печатных форм, изготовления методом гальванопластики толстых печатных форм и восстановления изношенных деталей машин.

Для железнения применяют растворы сернокислый, хлористый и борфтористоводородной солей Fe^{2+} .

Железо в обычной атмосфере быстро ржавеет, т. е. покрывается бурым налетом гидратированного оксида железа. При прокаливании в воздухе Fe окисляется, превращаясь в Fe_2O_3 или Fe_3O_4 , FeO . В водных растворах железо образует два вида ионов различной валентности $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$, которым соответствуют два вида окислов FeO и Fe_2O_3 и два вида гидратов окислов $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Потенциал Fe, измеренный по н. в. э., равен $-0,440 \text{ В}$. Поэтому Fe легко растворяется в разведенных кислотах, образуя в растворе ионы Fe^{2+} .

Осадки электролитического Fe по своим свойствам и строению отличаются от Fe, полученного в обычном металлургическом процессе. Изменение свойств электролитического Fe обусловлено прежде всего особенностью катодного процесса его получения.

Покртия на деталях, полученные в процессе осаждения Fe при высоких температурах, малых плотностях тока и высокой концентрации электролита, имеют гладкую бархатистую поверхность красного серебристо-солоного цвета, темнеющую после непродолжительного пребывания на воздухе. С повышением плотности тока бархатистость осадка уменьшается, сменяется слабым блеском, и при достаточно большой плотности тока покрытие становится блестящим. Вместе с тем

увеличивается твердость и сопротивление разрыву и уменьшается вязкость.

В хлористых железных электролитах различной концентрации соли Fe (200—600 г/л) при изменении температуры ($25\text{--}100^\circ\text{C}$) и плотности тока ($2\text{--}140 \text{ А/дм}^2$) осаждаются покрытия в широком диапазоне микротвердости 135—647.

Зависимость микротвердости от температуры нагрева осадков Fe приведена на рис. 1.

Изменение пористости электролитического Fe (число площадок (плато) на 1 мм^2) в зависимости от плотности тока и температуры показано ниже.

$t, ^\circ\text{C}$	80	80	80	80
$i_{\text{к}}, \text{А/дм}^2$	20	40	60	70
Число площадок на 1 мм^2	4	30	41	46
$t, ^\circ\text{C}$	80	60	70	60
$i_{\text{к}}, \text{А/дм}^2$	80	40	40	40
Число площадок на 1 мм^2	52	162	64	9,5

Пористость электролитического Fe наиболее быстро (в 7,5 раза) растет при изменении плотности тока от 20 до 40 А/дм^2 . Дальнейшее повышение плотности тока характеризуется более медленным увеличением числа площадок. Температура электролита оказывает резкое (по сравнению с вли-

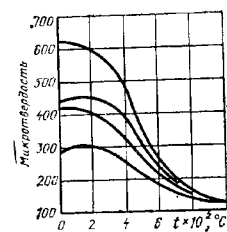


Рис. 1. Влияние нагрева на микротвердость электролитического железа (значения температуры соответствуют 200, 400, 600 $^\circ\text{C}$)

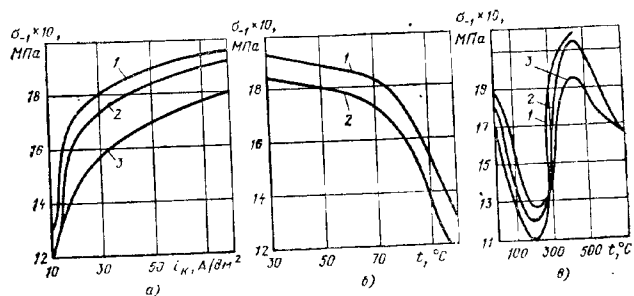


Рис. 2. Влияние различных факторов на сопротивление усталости стальных образцов (концентрация хлористого железа в электролите 300 г/л): а — плотности тока i_k ($t = 80^\circ\text{C}$); б — температуры электролита ($i_k = 20 \text{ А/дм}^2$); в — температура обработки ($t = 80^\circ\text{C}$, $i_k = 40 \text{ А/дм}^2$); 1 — нормализованная сталь 35, $\delta = 0,5 \text{ мм}$; 2 — нормализованная сталь 45; $\delta = 0,3 \text{ мм}$; 3 — сталь 45, закаленная нагревом ТВЧ, $\delta = 0,3 \text{ мм}$; а и б — значения σ , соответствуют 120; 140; 160; 180 МПа; в — 110, 130, 150, 170 МПа

янием плотности тока) влияние на пористость осадка. Структура осадка Fe, полученного из электролитов различного состава, показала, что повышение концентрации соли Fe в электролите сопровождается уменьшением пористости.

Влияние покрытия на сопротивление усталости приведено на рис. 2.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ЖЕЛЕЗНЫХ ПОКРЫТИЙ И СПЛАВОВ

Хлористые электролиты. Такие электролиты обеспечивают получение плотных мелкозернистых осадков толщиной до 1,0—1,5 мм (твердые) и до 3—5 мм (мягкие) с высокими механическими свойствами и износостойкостью.

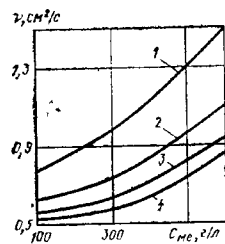


Рис. 3. Изменение кинематической вязкости ν от концентрации $C_{\text{ме}}$ при различных температурах электролита, $^\circ\text{C}$: 1 — 40; 2 — 60; 3 — 75; 4 — 80

стью, близкой к износостойкости закаленной стали.

Электролиты допускают применение высоких плотностей тока. Процесс осаждения Fe в них протекает с достаточным выходом по току и большой производительностью (до 0,4—0,5 мм/ч и более). Изменение плотности тока в значительных пределах (20—100 А/дм²) сопровождается незначительными (1,5—2,0 %) колебаниями выхода по току, что позволяет точно определять длительность процесса.

Важными характеристиками электролита являются: концентрация хлористого железа ($C_{\text{ме}}$), плотность ρ , кинематическая вязкость ν , удельная электропроводность κ .

Между плотностью электролита и концентрацией хлористого железа существует прямо пропорциональная зависимость (значения плотности получены при температуре раствора 15,5 $^\circ\text{C}$); ρ изменяется от 1,06 до 1,40 г/см³ при изменении концентрации от 106 до 686 г/л.

На вязкость электролита оказывают влияние концентрация $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и температура раствора (рис. 3).

С повышением концентрации $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ до 400 г/л величина удельной электропроводности возрастает и приобретает максимальное значение при указанной концентрации (рис. 4). Дальнейшее повышение концентрации сопровождается снижением электропроводности.

1. Скорость осаждения Fe (мм/ч) в зависимости от i_k и VT

i_k , А/дм ²	VT, %				i_k , А/дм ²	VT, °			
	80	85	90	95		80	85	90	95
1	10,6	11,3	12,6	12,7	20	21,2	26	240	253,6
3	31,8	33,9	36,0	38,0	30	31,8	33,9	360	380,1
5	53,0	55,5	60,1	63,6	40	42,4	45,2	60	507,2
10	106,0	113,0	120,2	127,2	50	53,0	56	60	65,0

Скорость осаждения Fe определяют по табл. 1.

В практике к настоящему времени получили распространение четыре типа хлористых электролитов, различия по концентрации соли железа: I — малоконцентрированный (200—220 г/л); II — среднеконцентрированный (400—450 г/л); III — высококонцентрированный (600—680 г/л); IV — среднеконцентрированный оптимальной концентрации (300—350 г/л) (псевдостационарный).

Малоконцентрированный электролит (тип I) получил широкое применение для восстановления деталей твердым Fe на авторемонтных заводах. При температуре 60—80 $^\circ\text{C}$ и плотности тока 30—50 А/дм² в электролите получают плотные и гладкие покрытия высокой твердости $HV = 450\text{--}650$, толщиной 0,8—1,5 мм. Толщина покрытий ограничивается появлением на поверхности осадков шероховатости и дендритов, которые возникают тем быстрее, чем выше плотность тока и чем ниже температура электролита. Толщина осаждаемого металла может быть значительно увеличена повторным нанесением покрытия на детали после предварительной механической обработки покрытия.

Среднеконцентрированный электролит (тип II) рекомендуется для восстановления деталей, имеющих более высокое изнашивание и сравнительно невысокую твердость. Этот электролит обеспечивает получение гладких плотных покрытий толщиной до 2 мм и твердостью $HV = 250\text{--}450$.

Электролит начинают применять для восстановления железом посадочных поверхностей под подшипники в корпусных деталях.

Высококонцентрированный электролит (тип III) при высокой температуре

(75—95 $^\circ\text{C}$) и невысокой плотности тока обеспечивает получение мягких (твердость $HV = 120\text{--}200$) и вязких покрытий толщиной 2—3 мм и более. В этом электролите могут быть получены и твердые покрытия (до $HV = 600$), но более шероховатые, чем покрытия, полученные из электролитов с меньшей концентрацией Fe.

Электролит типа IV обладает по сравнению с другими существующими преимуществами и рекомендуется для широкого применения.

Процесс осаждения железа в кислых хлористых электролитах осуществляется с применением растворимых анодов, изготовляемых из низкоуглеродистых сталей.

Растворение анодов происходит химическим и электрохимическим путем. При малой плотности тока растворение анодов происходит с большой скоростью, и при $i_k = 5 \text{ А/дм}^2$ анодный выход достигает 144—208 %. С увеличением плотности тока до 20 А/дм² анодный выход по току снижается и при дальнейшем увеличении плотности тока почти не изменяется.

Осаждение Fe из малоконцентрированных хлористых электролитов с применением растворимых анодов

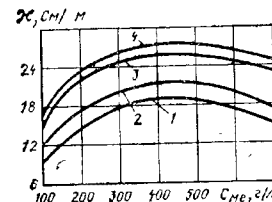


Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности κ от концентрации $C_{\text{ме}}$ при различных температурах электролита, $^\circ\text{C}$: 1—40; 2—60; 3—75; 4—80

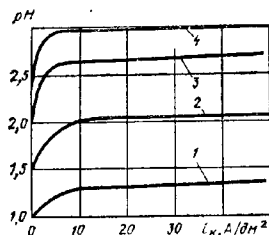


Рис. 5. Изменение pH в прикатодном слое от плотности тока i_k при различной начальной концентрации HCl (г/л) в электролите: 1 — 1,0; 2 — 1,5; 3 — 2,0; 4 — 2,25

сопровождается избыточным растворением анодов и накоплением Fe в электролите. При достаточно высоких плотностях тока скорость растворения стальных анодов (Ст3) превышает скорость осаждения Fe на катоде примерно на 15–20%. Это увеличение концентрации хлористого Fe в некоторой степени компенсируется потерями электролита во время работы ванны.

В электролите с содержанием $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 300–350 г/л анодные и катодные выходы Fe по току почти одинаковы, и концентрация Fe в электролите сохраняется почти неизменной.

Кислотность электролита, характеризующая величину pH, является одним из важнейших параметров катодного процесса электроосаждения Fe. При недостаточной кислотности электролит становится мутным из-за выпадения $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в виде хлопьев. Увеличение кислотности электролита снижает выход Fe по току. По этой причине кислотность электролита желательно поддерживать на минимальном уровне.

В условиях высоких (применяемых на практике) плотностей тока скорость восстановления ионов H^+ настолько большая, что их убыль из прикатодного слоя не успевает восполниться за счет притока из электролита. В результате кислотность электролита вблизи катода становится гораздо меньшей, чем в общем объеме электролита, т. е. происходит защелачивание прикатодного слоя, при котором возможно образование нерастворимой гидроксиды железа (явление гидратообразования).

Влияние плотности тока на изменение pH в прикатодном слое в электролите с концентрацией $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 300 г/л при различной начальной концентрации HCl и $t = 75^\circ\text{C}$ показано на рис. 5. При электроосаждении Fe из горячих хлористых электролитов pH в прикатодном слое увеличивается на 0,36–0,72.

Большое влияние на величину pH гидратообразования оказывает присутствие в электролите ионов Fe^{3+} . В присутствии восстанавливающего агента, например, металлического Fe, ион Fe^{3+} реагирует с ним, стремясь к наиболее устойчивой степени окисления, т. е. к двувалентному состоянию $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$.

Склонность электролита к окислению $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ тем больше, чем выше температура и меньше кислотность электролита. Поэтому в нем необходимо поддерживать определенный избыток свободной кислоты.

Основным критерием при определении верхнего предела концентрации HCl является катодный выход Fe по току. Концентрация HCl более 3 г/л резко снижает выход Fe по току. Поэтому концентрацию HCl, равную 3 г/л, следует считать верхним допустимым пределом. Нижний предел концентрации HCl — 1,1 г/л.

Максимальную рассеивающую способность (72,3%) имеет электролит с концентрацией $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 400 г/л. Повышение температуры с 45 до 70°C сопровождается повышенном рассеивающей способности примерно в 1,5 раза.

Увеличение плотности тока и повышение температуры электролита также заметно улучшает рассеивающую способность электролита.

Перед железнением в хлористых электролитах проводят электрохимическую активацию на аноде в растворе следующего состава (г/л):

H_2SO_4	365
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	10–25
Режим обработки: $t = 15 \pm 30^\circ\text{C}$	
$i_a = 6 \pm 70$ А/дм ² ; продолжительность обработки 2–3 мин; катоды из Pb или стали 08Х18Н10Т.	

После активации детали тщательно промывают в воде до полного удаления остатков кислоты, мокрыми загружают в ванну, выдерживают без тока 10–180 с в зависимости от размера детали. В начале электролиза $i_k = 1 \pm$

± 5 А/дм², а затем в течение 5–10 мин увеличивают i_k до расчетного значения.

Сернокислые и борфтористоводородные электролиты. Для железнения применяют электролиты следующего состава (г/л):

1. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	200–250
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	1–4
K_2SO_4	100–150
Режим осаждения: $t = 20 \pm 60^\circ\text{C}$;	
$i_k = 3 \pm 10$ А/дм ² ; pH 2,5–3,0; ВТ = 98%.	
2. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	420
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	100
Режим осаждения: $t = 20 \pm 70^\circ\text{C}$;	
$i_k = 3 \pm 12$ А/дм ² ; pH 2,5–3,0; ВТ = 70–90%. Верхний предел допустимой плотности тока соответствует верхнему значению температуры электролита	

Из борфтористоводородных электролитов применяют электролит следующего состава (г/л):

$\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$	300
HBF_4	1–2
H_2BO_3	18
Режим осаждения: $t = 20 \pm 60^\circ\text{C}$;	
$i_k = 2 \pm 12$ А/дм ² ; pH 3,2–3,0; ВТ = 60–97%. Верхний предел допустимой плотности тока соответствует верхнему значению температуры электролита	

Перед железнением в сернокислых и борфтористоводородных электролитах проводят электрохимическую активацию на аноде в растворе следующего состава (г/л):

H_2SO_4	350–365
Режим обработки: $t = 15 \pm 30^\circ\text{C}$;	
плотность тока для углеродистой стали 40–60 А/дм ² ; для чугуна — 15–20 А/дм ² ; продолжительность обработки до 1 мин.	

Обработка после активации аналогична обработке деталей после активации при железнении в хлористых электролитах.

Кроме указанных электролитов, применяются также электролиты с добавками сернокислого марганца, органических веществ, а также растворы солей железа на основе органических соединений (фенолсульфоновый, сульфосалициловый, глицератный и др.).

Аноды. Процесс осаждения твердого Fe осуществляют обычно с растворимыми анодами. Для уменьшения загрязнения электролита анодным шламом применяют аноды из низкоуглеродистой стали с малым содержанием примесей. Для изготовления анодов применяют стали марок 10, 20, Ст2 и Ст3. Следует избегать при изготов-

лении анодов сталей с повышенным содержанием кремния и хрома

Общее количество анодов при заweighивании в ванну определяют так, чтобы площадь анодов S_a была в 1,5–2 раза больше площади катодов S_k (покрываемых поверхностей)

Размеры анодов должны соответствовать контурам деталей. Применение анодов, выходящих своими размерами за пределы контура деталей, приводит к усилению образованию дендритов на концевых участках деталей.

При восстановлении твердым железом цилиндрических наружных поверхностей применяют стержневые аноды, изготовленные из прутка. Однако применение круглых анодов вызывает нарушение заданного режима электролиза, так как стальные электроды в процессе работы быстро растворяются, что сопровождается уменьшением их диаметра и полезной площади, т. е. нарушается отношение $S_a : S_k$. Поэтому целесообразно использовать плоские стальные аноды толщиной 6–10 и шириной 40–50 мм.

Для уменьшения загрязнения электролита анодным шламом аноды во время работы ванны следует помещать в чехлы из кислотостойкой ткани (стеклянной, асбестовой, шерстяной). По окончании электролиза чехлы надо тщательно промывать. Аноды должны размещаться в чехлах свободно. Можно делать широкие чехлы для нескольких анодов. Для работы в горячих кислых растворах $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ рекомендуется делать чехлы из стеклянной ткани ТCF-9П, срок службы которых равен 2,5–3 мес.

После изготовления мешки необходимо прокипятить в воде 2–3 ч, а затем прополоскать горячей водой для удаления замазливателя, пропитывающего ткань.

Электролиты для осаждения сплавов на основе железа. Для осаждения гальванических сплавов Fe—Cr применяют электролит следующего состава (г/л):

сульфат хрома (III)	160
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	30–50
NH_4Cl , COOH	150
CrO_3	0,5
Режим осаждения: $t = 20^\circ\text{C}$;	
pH 2,3; $i_k = 7 \pm 12$ А/дм ² ; ВТ = 20 ± 26%;	
анод из стали 12Х17.	

Готовый электролит следует прокипятить и проработать в течение 3—5 дней, так как образование комплекса хрома с гликолом требует определенного времени.

С увеличением концентрации $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ содержание хрома в сплаве увеличивается от 4 до 22 %, а выход по току падает.

С увеличением $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при тех же условиях электролиза содержание железа в сплаве увеличивается от 60 до 90 %. Выход по току возрастает до 44 %, но качество покрытий ухудшается. При содержании железа в сплаве, равном 85—90 %, покрытие темнеет на воздухе и при толщинах 15—20 мкм отслаивается от основы. Нанлучший состав сплава Fe—Cr обеспечивается при 25—35 % Cr.

Сплав Fe—Cr—Ni, содержащий 8—17 % Cr и 13—20 % Ni (остальное Fe), осаждают из электролита следующего состава (г/л):

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	50—60
сульфатхрома (III)	250—280
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100—110
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	150—180
мочевина	25
H_2O_2	25

Режим осаждения: $t = 50^\circ\text{C}$; pH 2,1; $i_K = 0,4 \pm 0,1 \text{ А/дм}^2$; аноды на платине; ВТ = 15 ± 25 %.

Хлоридный электролит используют для осаждения сплава Fe—Cr—Ni (7—20 % Cr, 5—30 % Ni, остальное Fe). Электролит имеет следующий состав (г/л):

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	20—40
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	160—180
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25—70
$\text{H}_2\text{N}_2\text{CO}$	200

Режим осаждения: $t = 20 \pm 30^\circ\text{C}$; pH 2,0; $i_K = 10 \pm 30 \text{ А/дм}^2$; ВТ = 30 ± 40 %; аноды на платине.

Сплав Fe—P перспективен для восстановления и повышения износостойкости деталей машин. Осаждение таких покрытий ведут в электролите следующего состава (г/л):

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	150—180
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10—15
HCl	до pH 0,8

Режим осаждения: $t = 50^\circ\text{C}$; $i_K = 30 \pm 50 \text{ А/дм}^2$; аноды на стали или платине; СП = 0,2 ± 0,3 мм/ч. Электролит позволяет получать качественные покрытия толщиной до 1 мм. Содержание P в сплаве 8—10 %. Микротвердость покрытий Fe—P составляет 600—800.

Термообработка покрытий Fe—P при 350 °C в течение 1 ч приводит к повы-

шению микротвердости до 1800. Температура ниже 300 °C не влияет на микротвердость. При $t > 700^\circ\text{C}$ твердость также практически не изменяется. Термообработанные покрытия хорошо противостоят схватыванию и задирам в условиях трения без смазочного материала и обладают высокой износостойкостью.

НЕПОЛАДКИ ПРИ ЖЕЛЕЗНЕНИИ

Неполадки при железнении в хлоридных электролитах, причины их появления и способы устранения приведены в табл. 2.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ХЛОРИСТЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Хлоридный электролит. Исходными материалами для приготовления электролита являются $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и HCl.

В производственных условиях из-за дефицитности и быстрой окисляемости $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ электролит готовят травлением (до насыщения) в HCl стружкой низкоуглеродистой стали.

Для приготовления электролита применяют дистиллированную воду, очищенную или кипяченую, или каким-либо другим способом. Для приготовления 1 л электролита с содержанием С граммов $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ необходимо иметь: количество стружки $x_1 = 0,281C$ и количество HCl $x_2 = 36,7C/a$, где a — процентное содержание (по массе) HCl в кислоте, применяемой для травления.

Количество материалов, необходимое для получения электролитов различной концентрации и рассчитанное по указанным формулам, приведено в табл. 3.

Для приготовления электролита рекомендуется: взять стружку низкоуглеродистой стали (Ст2, 10 или 20) на 10—20 % больше, чем это необходимо по расчету (для компенсации потерь при травлении). Стружка должна быть чистой, без ржавчины и окалины, нельзя применять стружку легированных сталей;

обезжирить стружку в 10 %-ном растворе NaOH при $t = 60 \pm 70^\circ\text{C}$ и промыть после обезжиривания в течение 30 мин;

залить в кислотостойкую ванну HCl, разбавить ее водой (50 % объема

2. Неполадки при железнении и способы их устранения

Неполадки	Причина неполадок	Способ устранения
Бугристый осадок с неровностями округлой формы	Чрезмерно высокая плотность тока; высокая шероховатость поверхности перед покрытием	Снизить плотность тока, уменьшить шероховатость при механической обработке
Шероховатый осадок с неровностями игольчатой формы	Загрязнение электролита анодным шлаком, избыток Fe^{2+} в электролите (окисленный электролит)	Фильтровать электролит, восстановить его проработкой током
Разрывы и отслаивание осадка (при мягком покрытии)	Плохое обезжиривание; неправильный режим электрохимической подготовки	Улучшить обезжиривание деталей, обеспечить правильный режим электрохимической подготовки
Шелушение осадка (при твердом покрытии)	Чрезмерно большие размеры анодов и неправильное их расположение; неудовлетворительная экранировка и защита детали	Правильно выбрать размеры и расположить аноды; ринировку и защиту детали при заливании в ванну
Затеки, частичное отслаивание на концах детали и неоскрытые участки	Плохая промывка после анодного травления, плохая очистка деталей от масляных загрязнений и ржавчины	Тщательно очистить и промыть детали после анодного травления
Слоистость покрытия	Перемены тока; резкое колебание кислотности и температуры при электролизе	Не допускать перемены тока; поддерживать кислотность и температуру электролита в оптимальных пределах
Затеки и частичное отслаивание осадка на границе изоляции	Недостаточная продолжительность сушки и плохое качество изоляционного материала	Увеличить время и температуру сушки (если это допустимо) изоляции; заменить изоляционный материал более качественным
«Сажистый» осадок	Несоответствие между кислотностью электролита и параметрами режима	Повысить кислотность электролита
Продольные борозды	Малая кислотность	Повысить кислотность электролита
Места, защищенные изоляцией, обрастают дендритами	Недостаточная толщина изоляционной пленки; неудовлетворительное качество изоляции	Увеличить количество слоев изоляционного материала или его толщину; сменить изоляцию
Детали полностью или частично не покрываются железом	Нарушен контакт в анодной или катодной цепи; неправильная полярность ванны; аноды покрыты толстым слоем шлака; мала плотность тока	Проверить и обеспечить надежный контакт; переменить полюсы на ванне; очистить и промыть аноды; увеличить плотность тока
Питтинг или продольные полосы-борозды на поверхности осадка	Чрезмерно большая анодная плотность тока; отработанные аноды	Увеличить площадь анодов или заменить их
Толщина покрытия меньше расчетной; без дендритов на кромках и выступах, с дендритами на выступах и кромках	Уточка тока при электропроточных стенках; чрезмерно высокая кислотность электролита	Удалить детали и аноды от стенок и дна ванны не менее чем на 50 мм; проверить и откорректировать кислотность
с дендритообразованием на слое изоляции	Недостаточное экранирование этих участков	Применить дополнительные катоды или обеспечить лучшее экранирование
Неравномерность толщины осадка на поверхности детали	Недостаточная толщина или качество изоляционной пленки	Увеличить количество слоев изоляционного материала или заменить его лучшим
	Неправильное расположение деталей относительно стенок или дна ванны; неправильное расположение анодов относительно деталей и друг друга	Проверить и выдержать расстояние от стенок в 50 мм; обеспечить правильное расположение деталей и анодов; изменить количество подвесок и экранирующих приспособлений
	Неудачная конструкция подвесок или экранирующих приспособлений	

3. Материалы для приготовления электролитов

Концентрация $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, г/л	Fe	Необходимое количество, HCl, г/л, плотность						
		1,14	1,15	1,16	1,17	1,18	1,19	1,20
200	36,2	266	248	232	220	208	196	186
300	84,3	399	372	346	330	312	294	282
400	112,4	532	496	464	440	416	392	376
500	140,4	665	620	580	550	520	490	480
600	168,6	798	744	695	660	624	588	564

кислоты), включить вентиляцию и подогреть раствор до температуры не более 30—40 °С. Количество кислоты следует брать на 10—15 % больше расчетного для компенсации потерь при травлении (унос с испарениями вентиляцией);

загрузить в раствор кислоты приготовленную стружку в несколько приемов и травить до прекращения выделения пузырьков водорода. В конце травления в ванне должен быть избыток стружки. При комнатной температуре процесс травления продолжается 1—3 дня, а при нагревании до 40—50 °С заканчивается за 5—6 ч; перекачать электролит в отстойный бак на 12—18 ч для отстаивания и добавить небольшое количество HCl (0,2—0,3 г/л);

перелить электролит из отстойного бака через фильтр в ванну осаждения железа, долить водой до заданного уровня, проверить ареометром плотность. После приготовления электролит необходимо проработать при высокой объемной плотности тока (~2 А/л) в течение 3—5 ч и при повышенной кислотности (2—3 г/л).

Хлористый электролит можно готовить также восстановлением хлорного железа до хлористого.

Растворяется $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной или очищенной каким-либо способом воде. Раствор имеет светло-коричневый цвет. В него добавляют HCl в количестве 10—15 г/л, подогревают до 80—90 °С и прорабатывают током (10—15 А/дм²) в течение 30—40 ч при соотношении $S_a : S_k = 1 : 2$. Проработкой Fe^{3+} восстанавливается до Fe^{2+} водородом, интенсивно выделяющимся на катоде. После прора-

ботки током электролит приобретает светло-зеленый цвет.

Потребное количество $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (А), необходимого для приготовления 1 л раствора $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ заданной концентрации (В), следует определять по следующей формуле:

$$A = 1,36B,$$

где 1,36 — коэффициент, учитывающий процентное содержание Fe в соединениях хлористого и хлорного железа.

Свежеприготовленный электролит при нормальной концентрации HCl 0,8—1,5 г/л имеет светло-зеленый цвет. На воздухе он окисляется и желтеет вследствие образования в нем Fe^{3+} . Осадки Fe в таком электролите получаются некачественные.

Каждому значению pH электролита соответствует определенное значение концентрации HCl, которую определяют по табл. 4.

4. Зависимость pH от концентрации HCl (г/л)

pH	Концентрация HCl в электролите с содержанием $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, г/л			
	210	313	441	580
0,1	—	—	3,85	1,50
0,2	—	7,85	3,06	0,85
0,3	9,26	4,00	2,00	0,40
0,6	6,25	2,25	1,30	0,33
0,8	3,50	1,30	0,75	0,31
1,0	1,90	0,80	0,50	0,27
1,2	1,25	0,55	0,35	0,25
1,4	0,90	0,35	0,29	0,23
1,6	0,65	0,25	—	0,20
1,8	0,45	—	—	0,17
2,1	0,30	—	—	0,15

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ
О ПРОЦЕССЕ ОЛОВЯНИРОВАНИЯ

Олово—серебристо-белый, мягкий металл плотностью 7,28 г/см³, плавящийся при температуре 232 °С. Оно отличается значительной химической стойкостью; окисляется под действием влажного воздуха, слабо реагирует с разбавленными растворами H_2SO_4 , HCl и HNO_3 , не растворяется в крепкой HNO_3 . Концентрированные растворы щелочей при нагревании растворяют Sn с образованием станнатов. Сернистые соединения на Sn почти не действуют.

Стандартный потенциал Sn—0,136 В, и по отношению к железу Sn является более электроположительным, поэтому в условиях атмосферной коррозии оно электрохимически не защищает железо от коррозии. В присутствии органических веществ, содержащихся в пищевых продуктах, потенциал Sn становится более отрицательным, и в этих условиях оно надежнее защищает сталь от коррозии.

Продукты коррозии Sn почти безвредны для человека, поэтому Sn применяется для защиты консервной тары и других изделий, связанных с хранением, приготовлением и транспортированием пищевых продуктов.

При низких температурах Sn переходит в другую модификацию, называемую серым оловом, и рассыпается в порошок. Это явление, известное под названием оловянной чумы, необходимо учитывать при использовании Sn для покрытия деталей.

Оловянные покрытия чрезвычайно пластичны и легко выдерживают вальцовку, штамповку и вытяжку. Детали, подвергнутые оловянированию, легко паяются. Однако эта способность к пайке ухудшается по мере увеличения срока хранения деталей на складе. Легко паяются с помощью бескислот-

ных флюсов лишь оловянированные детали со сроком хранения не более 10—15 сут. Через 2—3 недели хранения деталей пайка осуществляется уже с большим трудом. В целях улучшения условий пайки вместо покрытий Sn часто применяют сплавы Sn—Pb с содержанием Sn от 18 до 60 %. По аналогии с оловянно-свинцовыми припоями покрытия из сплавов олова называют также ПОС (ПОС-18, ПОС-30, ПОС-40, ПОС-60) в зависимости от количества Sn в сплаве.

Сплавы Sn лучше, чем чистое Sn, сохраняют способность к пайке после хранения. Особую стабильность проявляют сплавы олова с висмутом при содержании последнего 0,3—5 %. Сплавы Sn—Bi обеспечивают способность к пайке после годичного хранения в складских условиях.

Электрохимическое оловянирование в водном растворе позволяет наносить покрытие любой заданной толщины с незначительными потерями Sn. Электрохимическое оловянирование производится как в кислых, так и в щелочных растворах. В качестве кислых электролитов применяют растворы солей Sn на основе H_2SO_4 , HCl, HBF_4 , фенолсульфоновой кислот, в качестве щелочных — станинаты и пиррофосфаты.

В кислых электролитах Sn находится в виде Sn^{2+} . В отсутствие ПАВ из этих электролитов Sn выделяется без заметной поляризации. В связи с этим осадки, выделяющиеся из кислых растворов без специальных органических добавок, получают крупнозернистыми и уже при небольшой толщине слоя становятся рыхлыми. Плотные, компактные мелкозернистые осадки Sn с относительно равномерным распределением по толщине можно получать из кислых электролитов только в присутствии определенных органических веществ, значительно повышающих катодную поляризацию.

Допустимый верхний предел катодной плотности тока в кислом электролите выше, чем в щелочном. Выход металла по току близок к 100 %, что объясняется высоким перенапряжением водорода на Sn.

В щелочном электролите Sn присутствует в виде комплексных ионов Sn^{2+} и Sn^{4+} .

Плотные, мелкозернистые осадки на катоде получаются только при восстановлении Sn^{4+} из станинатов растворов. Процесс протекает при значительной катодной поляризации, которая возрастает при повышении концентрации Sn и температуры и при увеличении концентрации щелочи.

Щелочные электролиты удовлетворительно работают только при температуре электролиза не ниже 65—75 °С. Понижение температуры приводит к снижению выхода металла по току, пассивированию анодов и снижению качества осадка. Это обстоятельство, а также большая поляризуемость катода обеспечивают высокую рассеивающую способность станинатов электролитов.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ ОЛОВЯНИРОВАНИЯ

Кислые электролиты. Наиболее широкое применение в промышленности получил сернокислый электролит. Составы кислых электролитов оловянирования приведены в табл. 1.

Крупное достижение в области электролитического оловянирования — создание электролитов для электроосаждения блестящих Sn гальванопокрытий. Наиболее удовлетворительные результаты достигнуты при разработке сернокислых электролитов с несколькими блескообразователями.

Осадки хорошего качества получаются в тех случаях, когда в электролите одновременно присутствуют добавки двух или трех ПАВ.

Хорошим блескообразующим свойством обладают электролиты, содержащие β-нафтол, желатину и м-толуидин. Получены блестящие осадки Sn в неподвижном электролите при содержании 5—10 г л-толуидина при $i_k = 2 \div 5 \text{ А/дм}^2$ и $t = 15 \div 25 \text{ }^\circ\text{С}$. При перемешивании в электролите допустимый предел плотности тока увеличивается до 15—20 А/дм².

Добавление к электролиту частично окисленных м-толуидина и о-толуидина или анлина способствует появлению зеркального блеска осадков Sn. Было установлено, что при одновременном присутствии в электролите β-нафтола, желатины и м-толуидина резко усиливается их адсорбция в области значений потенциалов, соответствующих выделению Sn.

Блескообразующими добавками к сернокислому электролиту оловянирования могут служить также различные смолы, получаемые при сухой перегонке древесины.

Для электроосаждения блестящих оловянных покрытий необходима периодическая очистка электролитов с помощью угля и постоянная или периодическая фильтрация электролитов, поскольку в результате окисления ионов Sn^{2+} образуется шлам. Нерастворимый осадок, содержащий Sn^{4+} , является почти коллоидным, и для полной очистки электролита необходимо пользоваться специальными коагуляторами. Допустимо загрязнение электролита следующими примесями (г/л): Ni или Zn до 4, Cu до 0,3, Fe до 1,0 и Сг 0,3. При наличии примесей в указанных концентрациях покрытия теряют блеск.

Существует несколько способов приготовления сернокислого электролита оловянирования.

Наиболее простой и экономичный способ состоит в растворении в теплой воде при непрерывном перемешивании рассчитанного количества соли SnSO_4 .

К раствору SnSO_4 , чтобы предупредить гидролиз, сразу же добавляют H_2SO_4 из расчета 20—25 г/л и декантируют его в рабочую ванну, куда затем добавляют остальное количество H_2SO_4 , остальные компоненты и воду до необходимого уровня.

Фенол или крезол вводят в виде смеси со стюлярным клеем. Стюлярный клей предварительно выдерживают в воде в течение суток для набухания. Затем с него сливают воду и растворяют в горячей воде. Раствор клея смешивают с фенолом или крезолом и полученную эмульсию вливают при непрерывном перемешивании в ванну.

Электролит обрабатывают током в течение 3—4 ч при $i_k = 1 \div 1,5 \text{ А/дм}^2$.

Электролитический способ приготовления электролита предусматривает

1. Состав сернокислых электролитов оловянирования (г/л) и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	Н электролит					
	1	2	3	4	5	6
SnSO_4	20—30	54	15—54	25—50	80—100	50—70
H_2SO_4	70	100	60—100	80—100	140—160	—
Крезолсульфоновая кислота	—	—	80—100	—	—	—
о-крезол технический	—	—	1	8—10	—	—
β-нафтол	—	—	2	—	—	—
Желатина	—	2,0	—	1—2	—	—
Клей стюлярный	—	—	—	—	—	—
РС-20	2	—	—	—	—	—
Фенол технический	—	30	—	—	—	80—90
л-Фенолсульфоновая кислота	—	—	—	—	—	—
1,4-бутиндиол (35%-ный раствор), мл/л	—	—	—	25—36	—	—
Древесносмоляное масло, мл/л	—	—	—	—	8—10	—
Моющее средство «Прогресс», мл/л	—	—	—	—	5—8	—
Диоксидифенилсульфон	—	—	—	—	—	6—11
Монобутилфенилфенолмоносульфонат	—	—	—	—	—	0,4—1
i_k , °С	20—50	20—30	20	18—25	18—25	40—50
i_k , А/дм ²	0,5—2	1—3	0,5—2	2—7	2—6	20—30

* При интенсивном перемешивании.

получение SnSO_4 путем анодного растворения металлического Sn в H_2SO_4 . Для этого ванну заполняют раствором, содержащим 75—100 г/л SnSO_4 . На анодные штанги заворачивают пластины из чистого Sn, а на катодные — свинцовые или медные полосы, которые погружают в пористые керамические сосуды, являющиеся диафрагмами. Эти сосуды наполняют тем же раствором кислоты. Во время электролиза на катодах выделяется только водород, так как диафрагмы препятствуют проникновению ионов олова к катодам.

При растворении Sn поддерживают плотность тока на анодах 2—3 А/дм², а на катодах 20—30 А/дм². За каждый ампер-час в раствор переходит с анодов 2 г Sn. Для накопления в электролите 50 г/л SnSO_4 , что соответствует 28 г металлического Sn, потребуется пропустить 14 А·ч количества электричества.

После накопления в растворе необходимого количества SnSO_4 с олова в него вводят смесь ф-тола и л-крезола со стюлярным клеем, приготавливаемую, как указано выше

Корректировка электролита, на основании данных анализа, сводится к периодическому пополнению его Sn, H_2SO_4 и коллоидными добавками. Последние вводят из расчета 1 г/л фенола или крезола и 0,1 г/л клея на каждые 10 А·ч количества электричества.

Основные неполадки, которые встречаются при эксплуатации электролитов сернокислого оловянирования, и способы их устранения приведены в табл. 2.

Щелочные (стандартные) электролиты. Состав и режим работы щелочных электролитов оловянирования приведены в табл. 3.

Станинаты электролиты обычно готовят непосредственным растворением SnCl_2 в щелочи.

Другой способ приготовления заключается в том, что металлическое Sn анодно растворяется в щелочи требуемой концентрации с применением пористой диафрагмы, внутри которой находятся сальные катоды. В аниод вводят также окислители (H_2O_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), или нарду с оловянными анодами подвешивают стальные

2. Неполадки при оловянировании в кислых электролитах

Неполадки	Причина неполадок	Способ устранения
Темные покрытия	аличие в электролите меди	Проработать электролит постоянным током при $I_K = 3 \pm 4$ А/дм ²
Покрытия крупнокристаллические, по краям дендриты	Недостаток в электролите фенола или крезола и клея	Добавить вещества из расчета 1 г фенола и 0,1 г/л клея в каждый 10 А·ч/л
	Недостаток H ₂ SO ₄	Добавить H ₂ SO ₄ по основанию данных анализа
Образование в ванне нерастворимого осадка	Пассивирование анодов из-за наличия в них примесей Pb	Чаще вынимать и очищать аноды от корки и шлама или сменить аноды
	Загрязнение электролита шламом или механическими примесями	Отфильтровать электролит
Пористые осадки	Недостаток в электролите SnSO ₄ , большая катодная плотность тока	Повысить концентрацию Sn; снизить катодную плотность тока

аноды для окисления в станнат образующегося станнита.

Вредной примесью в станнатном электролите является Sn²⁺. Присутствие в электролите даже незначительного количества станнита приводит к образованию на катоде губчатого осадка, так как ионы Sn(OH)₄²⁻ восстанавливаются на катоде при небольшой поляризации и, следовательно, преимущественно перед ионами Sn(OH)₆²⁻. Поскольку концентрация ионов Sn(OH)₄²⁻ очень мала, уже вскоре после начала электролиза разряд их протекает на предельном токе диффузии. Вследствие этого на выступающих участках или по всей поверхности катода образуются микродендриты, на которых продолжает выпадать осадок в виде рыхлой массы. Кроме того,

в присутствии станнита раствор загрязняется взвесью SnO или тонкодисперсного металлического Sn в зависимости от содержания щелочи.

Чтобы Sn переходило в раствор только в виде Sn²⁺ как в период приготовления электролита, так и при эксплуатации готовой ванны, необходимо сразу же запассивировать все аноды и все время поддерживать их в таком состоянии. Запассивированные аноды имеют золотисто-желтый цвет. Для пассивирования анодов необходимо в нагретый до 70—80 °С раствор поместить 2—3 анода и дать на ванну такой ток, чтобы анодная плотность тока была равна 3—4 А/дм². При этом на анодах начинается заметное выделение кислорода, и они в течение 1—3 мин приобретают золо-

3. Составы щелочных электролитов оловянирования (г/л) и режимы осаждения

Компоненты электролита и режимы	№ электролита			
	1	2	3	4
Na ₂ Sn(OH) ₆	5—90	—	—	—
K ₂ Sn(OH) ₆	—	105	210	420
или в пересчете на Sn	20—40	40	80	160
NaOH своб.	8—10	—	—	—
KOH своб.	—	5	22	22
Уксуснокислый натрий	10—25	—	—	—
$t, ^\circ\text{C}$	60—80	66—8	80—9	80—90
$I_K, \text{А дм}^2$	0,5—2,0	3—10	5—17	15—4
ВТ, °	—	80—5	9—50	90—30

4. Неполадки при оловянировании в щелочных электролитах

Неполадки	Причина неполадок	Способ устранения
Темное покрытие	Наличие небольших количеств Sn ²⁺ в электролите	Добавить перегидрол из расчета 0,2—0,3 мл/л; проработать ванну при нормальном режиме на случайных катодах
Губчатые покрытия	Избыток щелочи	Нейтрализовать избыток щелочи уксусной кислотой
	Повышенная катодная плотность тока	Снизить катодную плотность тока
Аноды систематически чернеют, особенно по краям; содержание олова в электролите уменьшается	В электролите перешло значительное количество Sn ²⁺ в результате депассивации анодов	Запассивировать аноды и следить за тем, чтобы напряжение на ванне не понижалось ниже 3,5—4 В; добавить в электролит перегидрол из расчета 0,3—1 мл/л либо 10% раствора перекиси водорода из расчета 1—3 мл/л или проработать электролит на случайных катодах с оловянными и стальными анодами с соотношением их площадей 5 : 3
	Повышенная анодная плотность тока, в результате чего вместо растворения Sn частично идет процесс разряда анода	Недостаток щелочи
Электролит стал мутным; на дне ванны выпал осадок; на анодах появляется белый налет	Температура электролита выше 80 °С	Снизить температуру электролита и не допускать нагревания его выше 75—80 °С
Малый выход по току, обильное газовыделение	Избыток щелочи	Нейтрализовать избыток щелочи добавлением уксусной кислоты
	Недостаток олова	Повысить концентрацию Na ₂ Sn(OH) ₆ в электролите путем электролитического растворения олова или другим способом

тисто-желтый цвет. После этого их выгружают из ванны, завышивают другие аноды и пассивируют их. Когда все аноды запассивированы, их завышивают в ванну и устанавливают нормальный анодный режим (1—2 А/дм²). За 1 А·ч в раствор переходит с анодов 0,7—0,8 г Sn.

Во избежание депассивации анодов необходимо следить, чтобы напряжение на ванне было не менее 3,5—4 В.

Корректирование щелочных электролитов сводится к добавлению щелочи и Sn по данным анализа и изредка перегидроля или 10 %-ной H₂O₂. Систематически нужно доливать воду в ванну до нужного объема.

Основные неполадки, которые встречаются при эксплуатации электролитов щелочного лужения, и способы их устранения приведены в табл. 4.

Борфтористоводородные электролиты. Эти электролиты содержат оловянную соль борфтористоводородной кислоты, свободную HBF₄, H₂BO₃ или только органических ПАВ, без

которых нельзя получить осадки олова хорошего качества (табл. 5).

Борфтористоводородные электролиты используются при температуре 20—40 °С. Они позволяют применять более высокие плотности тока, чем сернокислые электролиты. Максимально допустимая плотность тока при покрытии деталей в стационарных ваннах 10—12 А/дм².

Аноды во всех случаях должны быть из чистого Sn. Анодная плотность тока примерно равна катодной. Выходы по току на катоде и на аноде при плотностях тока 4—5 А/дм² составляют 95—96 %.

Для предупреждения окисления Sn²⁺ и накопления Sn⁴⁺ в электролит № 3 рекомендуется добавлять 3—5 мл/л гидразина.

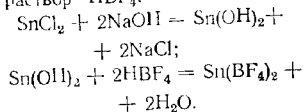
При оловянировании движущейся стальной полосы или ленты верхние допустимые пределы плотностей тока на катоде могут быть увеличены в 1,5—2 раза. Для покрытия проволоки при скорости ее движения 155 м/мин

5. Состав борфтористоводородных электролитов оловянирования (г/л) и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ элект. раствора			
	1	2	3	4
Sn(BF ₄) ₂	98—196	180—200	180—200	—00
HBF ₄ своб	40—200	45—60	45—60	50
H ₂ BO ₃ своб	10—30	25—30	5—3	25
β-нафтол	0,5—1,0	—	—	1
Желатина	1—3	—	—	6
Клей столярный	—	—5	—	—
Ингибитор П-1-А	—	—	2—3	—
t, °C	20—40	25	20—40	20—40
i _к , А/дм ²	До 13	До 10	3—10	2,5—12,5

в электролите № 1, содержащем максимальное количество компонентов и около 0,5 г/л пирокатехина, катодная плотность тока может быть увеличена до 6 А/дм².

Борфтористоводородные электролиты можно готовить растворением в борфтористоводородной кислоте Sn(OH)₂. Последний получают при взаимодействии NaOH с подкисленной HCl раствором SnCl₂, содержащим олово в таком количестве, которое соответствует его количеству в данном борфтористоводородном электролите. Полученный осадок Sn(OH)₂ отделяют от раствора NaCl, промывают и вводят в раствор HBF₄:



Галогенидные электролиты. Из галогенидных электролитов представляют интерес растворы, содержащие одновременно хлор- и фтор-ионы. В таком растворе олово образует комплексы SnF₂⁺ и SnF₂Cl₂⁺. Однако равновесный потенциал в системе Sn/Sn²⁺ резко возрастает в сторону отрицательных значений при увеличении концентрации фтор-иона и практически не зависит от концентрации хлор-иона.

В табл. 6 приведены составы рекомендуемых электролитов.

Электролит № 1 используется для оловянирования деталей простой конфигурации. По внешнему виду осадки олова при повышенной температуре

(50 °C) светло-серые; при 20 °C они темно-серые.

Электролит № 2 рекомендуют применять в отсутствие избытка HCl (рН 6) при плотности тока 1,0 А/дм² и температуре 20 °C для нанесения относительно толстых покрытий (до 30 мкм). При повышенной кислотности (рН 2,5) его целесообразно использовать для получения осадков Sn средней толщины (5—10 мкм); при переиспользовании электролита плотность тока можно увеличить до 5,0 А/дм².

Электролиты № 3 и 4 рекомендуются для покрытия непрерывно движущейся полосы или ленты слоем Sn небольшой толщины (0,5—1,5 мкм). Выход Sn по току в электролите № 4 составляет 83—90 %.

При криготолении хлорид-фторидного электролита NaF сначала растворяют при 50—60 °C в воде, затем в раствор вводят при перемешивании SnCl₂. Во избежание гидролиза SnCl₂ раствора NaF предварительно подкисляют HCl. После фильтрования к раствору добавляют HCl (до достижения требуемого рН) и остальные компоненты.

Пиррофосфатные электролиты. В растворах пиррофосфорнокислых солей натрия и калия Sn образует комплексные соединения Sn²⁺ и Sn⁴⁺. Для гальваностегии пригодны растворы, содержащие пиррофосфа олова только в виде двухвалентных комплексных ионов.

В пиррофосфатном электролите (рН 8,5), не содержащем органических добавок и ионов хлора, выделение на катоде компакты их осадков Sn д

ОЛОВЯНИРОВАНИЕ БЕЗ ВНЕШНЕГО ТОКА

определенной небольшой плотности тока происходит без заметной поляризации. При плотности тока 0,2—1 А/дм² (в зависимости от концентрации Sn²⁺) наблюдается скачок потенциала, после чего катодная поляризация практически не увеличивается с повышением плотности тока, качество осадка резко ухудшается.

Осадки Sn хорошего качества в более широком интервале допустимых плотностей тока получены из пиррофосфатных растворов, содержащих добавки декстрина, желатин, β-Нафтола, олеиновокислого натрия, виннокислых солей натрия и калия и др.

Для предотвращения окисления Sn²⁺ в пиррофосфатный электролит вводят специальные добавки — стабилизаторы. Исследования показали, что наилучшими стабилизирующими свойствами обладают добавки (г/л): пирролялола (3), гидрохинона (8), солянокислого гидразина (8), пирокатехина (3), резорцина (5).

Пиррофосфатные электролиты готовятся следующим образом. В подкисленной HCl в воде растворяют 61 г/л SnCl₂·2H₂O и к раствору добавляют 60 г/л Na₂P₂O₇·10H₂O, необходимого для образования осадка Sn₂P₂O₇. Этот осадок затем фильтруют, промывают и растворяют в оставшемся количестве Na₂P₂O₇ таким образом, чтобы в растворе был избыток его, соответствующий содержанию в электролите примерно 360—400 г/л Na₂P₂O₇·10H₂O.

Для химического оловянирования используют растворы, содержащие SnCl₂, HCl, H₂SO₄ и HBF₄, тиокарбамид, смачивающие вещества, фосфорные соединения и продукты реакции H₂PO₄ с углеводами (например, сахароза, моноза, глюкоза). Осаждение Sn производится при температуре не ниже 50 °C.

В табл. 7 приведен примерные составы растворов для химического оловянирования в режиме работы.

Растворы № 1—3 применяются для оловянирования деталей из меди и ее сплавов методом погружения; растворы № 4 и 5 рекомендуются для покрытия оловом деталей из стали и других металлов с применением контакта из цинка; раствор № 6 — для покрытия алюминия. При покрытии мелких деталей во вращающихся барабанах (например, в растворе № 4) продолжительность процесса составляет до 2—4 ч.

Для оловянирования алюминисных деталей применяют щелочной раствор, содержащий 45—70 г/л станина натрия или калия при 50—75 °C, в котором их обрабатывают (погружением) в течение 3—4 мин. Перед оловянированием детали обезжиривают в щелочном растворе, рекомендуемом для алюминия и его сплавов, промывают холодной водой, погружают в 20 %-ный раствор HNO₃ на 20—30 с и вновь промывают холодной водой.

6. Состав хлорид-фторидных электролитов (г/л) и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита			
	1	2	3	4
SnCl ₂	30—50	40—60	75	50
NaF	30—70	40—60	37,5	38
NH ₄ F	—	—	2,5	—
NaCl	—	20—40	22,5	—
HCl	2—4	0—30	12,5	3—4
Фенол	—	—	—	1
Желатина	1—2	—	—	—
ОП-10 или ОС-20	—	0,5—5	—	—
Дисульфодифталлиновая кислота	—	—	1,0	—
Роданистый аммоний	—	—	0,25	—
pH	—	6—2,5	—	—
t, °C	18—25	20—35	30—45	50—60
i _к , А/дм ²	0,5—1,0	0,5—3	До 50	25—35

7. Составы растворов (г/л) для химического оловянирования и режимы осаждения

Компоненты раствора и режим	№ электролита					
	1	2	3	4	5	6
SnCl ₂	4	8—20	5,5	20	3—4	—
Тиокарбамид	—	80—90	50	—	—	—
Na ₂ Sn(OH) ₄	—	—	—	—	—	30
NaCN	50	—	—	—	—	—
NaOH	5,6	—	—	—	—	—
HCl	—	6,5—7,5	—	—	—	—
NaCl	—	70—80	—	—	—	—
Сегнетова соль	—	—	—	10	До насыщения	—
Винная кислота	—	—	35	—	—	—
t, °C	25	50—100	60—70	80	95—100	50—60
t, мин	1—2	5	15—30	—	5—10	2—3

ОПЛАВЛЕНИЕ, ПАССИВИРОВАНИЕ, ДЕКОРАТИВНАЯ ОТДЕЛКА ОЛОВЯННЫХ ПОКРЫТИЙ

Оловянные покрытия толщиной около 1 мкм, полученные из щелочных электролитов, подвергают оплавлению для уменьшения пористости, придания поверхности декоративного вида, а также для облегчения лапки после длительного их хранения. Оплавление мелких деталей производится в горячем масле (например, в касторовом), температура кипения которого достаточно высокая (240—260 °C), или в глицерине. Для оплавления жести, ленты и проволоки производят их нагревание токами высокой частоты, т. е. используют индукционный метод. Перед оплавлением детали погружают на 1—2 с в 5—6 %-ный раствор флюса (3 мас. доля ZnCl₂ и 1 мас. доля NH₄Cl), а затем просушивают нагреванием в течение нескольких секунд при 400—600 °C.

Для пассивирования оловянных покрытий применяют химическую или электрохимическую обработку в растворах хромовой кислоты или ее соли. Так, для химического пассивирования с целью защиты от коррозии предложены растворы следующего состава (г/л):

1. CrO ₃	10
H ₂ PO ₄	50
Режим обработки: t = 85 °C, τ = 10 ± 20 мин.	

2. Na ₂ Cr ₂ O ₇	80—100
Режим обработки: t = 80 ± 95 °C, τ = 10 ± 20 мин.	

Для электрохимического пассивирования рекомендуют следующий раствор (г/л):

CrO ₃ или Na ₂ Cr ₂ O ₇	30
Режим обработки: t = 75 ± 80 °C, pH 4,0—6,5; i _к = 3 ± 5 А/дм ² .	

Для химического пассивирования покрытий оловом консервной жести предложен раствор следующего состава (г/л):

Na ₂ Cr ₂ O ₇	3
NaOH	10
Эмульгатор ОП-7	3,5
Режим обработки: t = 90 °C, τ = 15 ± 20 с. Толщина образующейся пассивной пленки не более 4—5 · 10 ⁻³ мкм.	

Более толстые (до 0,3 мкм) пленки получают при электролитическом пассивировании на аноде в электролите, содержащем (%):

NaOH	0,5
Режим обработки: t = 20 °C, i _a = 2 ± 3 А/дм ² .	

Переход Sn в пищевую среду после химического и электрохимического пассивирования уменьшается при длительном хранении мясных консервов в 2—3 раза, некоторых овощных консервов в 5—6 раз, а молочных продуктов — в 10 раз.

Декоративная отделка оловянного покрытия — получение кристаллического узора на его поверхности — за-

ключается в том, что на подготовленную обычным способом поверхность металлической основы электролитически наносится слой Sn толщиной 2—3 мкм из какого-либо электролита, дающего плотные мелкокристаллические осадки. Оловянированная деталь подвергается термической обработке в печах муфельного или шахтного типа при 250—300 °C до оплавления покрытия. Затем поверхность покрытия активируется в 5 %-ном растворе H₂SO₄ в течение 2—3 с, и деталь переносят в ванну с сернокислым электролитом оловянирования, содержащим в качестве ПАВ 1,0—1,5 г/л клея и 3—4 г/л фенола для проявления кристаллического узора. В этой ванне деталь подвергается катодной обработке при температуре 20 °C и плотности тока на катоде 0,2—0,4 А/дм² в течение 10—20 мин. После появления на поверхности узора деталь тщательно промывают в проточной воде и погружают в раствор следующего состава (г/л):

Na ₂ B ₄ O ₇	125—150
CuSO ₄	8—15
Режим обработки: t = 35 ± 40 °C, i _к = 0,1 ± 0,2 А/дм ² ; τ = 1,5 ± 2 мин. до появления равномерного бледно-розового осадка меди и при i _к = 0,005 ± 0,01 А/дм ² в последующее время до получения пленки требуемого цвета.	

УДАЛЕНИЕ ОЛОВЯННЫХ ПОКРЫТИЙ

Один из эффективных щелочных растворов, получивших наиболее широкое применение для снятия Sn со стали, имеет следующий состав (г/л):

NaOH	120
нитроароматическое соединение	30
Режим обработки: t = 80 °C.	

Из нитроароматических соединений рекомендуют нитробензойную кислоту и ее соли, в присутствии которых растворение Sn в щелочи значительно ускоряется.

Кислый раствор для удаления олова с меди и латуни имеет следующий состав (г/л):

FeCl ₃ · 6H ₂ O	75—100
CuSO ₄ · 5H ₂ O	135—160
ледяная уксусная кислота	175
Режим обработки: t = 20 ± 35 °C.	

Окислителями в этом растворе служат ионы Fe³⁺, Cu²⁺. Так как при рас-

творении олова эти ионы восстанавливаются до ионов низкой валентности, то для их окисления в раствор периодически добавляют H₂O₂ или персульфат калия.

Для электрохимического снятия олова на аноде с поверхности стали, меди и латуни применяется щелочной раствор следующего состава (г/л):

NaOH	120
Режим обработки: i = 20 ± 80 °C, напряжение 6 В.	

Олово хорошо растворяется в щелочном растворе, содержащем 0,5 н. NaNO₃, при создании гальванической пары с угольным электродом, более положительным относительно олова. Этот способ рекомендуют также для приготовления щелочного электролита без применения диафрагмы.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРОЦЕССЕ СВИНЦЕВАНИЯ

Свинец — голубовато-белый тяжелый металл, очень мягкий.

Это химически стойкий металл; разбавленная HCl и H₂SO₄ почти не действуют на Pb вследствие малой растворимости соответствующих свинцовых солей. Легко растворяется Pb в HNO₃. Органические кислоты, особенно уксусная, также растворяют Pb в присутствии кислорода воздуха. Свинец растворяется также и в щелочах, образуя плумбиты. Основные физико-химические свойства свинца следующие: плотность 11,34 г/см³; температура плавления 327 °C; микротвердость 4—7; атомная масса свинца 207,19; электрохимический эквивалент 3,865 г/(А·ч).

Стандартный потенциал свинца — 0,126 В; следовательно, в электрохимической паре с Fe он является катодом и поэтому не может служить надежным защитным покрытием. Когда пористость практически отсутствует, химическая устойчивость конструкций из свинца может быть достигнута лишь при осаждении свинцового покрытия значительной толщины. Необходимость получения толстых слоев свинцового покрытия вызывается также низкой твердостью и слабой механической прочностью свинца. Свинцеванию подвергаются детали из черных и цветных металлов с целью за-

8. Состав электролитов (г/л) для свинцевания и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита						
	1	2	3	4	5	6	7
Pb(BF ₄) ₂ в пересчете на металл	120	240	—	—	—	—	—
HBF ₄	30	60	—	—	—	—	—
H ₂ BO ₃	13,3	26,6	5—6	—	—	—	—
Столярный клей	0,2	0,2	0,5—1	0,5—	—	—	—
PbSiF ₆	—	—	80—130	—	—	—	—
H ₂ SiF ₆ (свободная)	—	—	20—30	—	—	—	—
Селитровая соль парафенолсульфоновой кислоты	—	—	—	140—	—	—	—
Фенолсульфоновая кислота	—	—	—	200	—	—	—
NaOH	—	—	—	20—40	—	—	—
Плазмбит натрия (в пересчете на металлический свинец)	—	—	—	—	180—	00	140—
Полиэтиленполиамин	—	—	—	—	200	—	180
Уксуснокислый свинец	—	—	—	—	25—48	—	—
Pb в пересчете на металл	—	—	—	—	0,5—1	—	—
Селитровая соль	—	—	—	—	—	75	—
Глицерин	—	—	—	—	—	—	50—100
Канифоль	—	—	—	—	—	50	—
Sn в виде станиата	—	—	—	—	—	6	50—10
	—	—	—	—	—	—	0,3—1,0
pH	—	—	—	—	—	—	—
i _к , А/дм ²	1,0	1,0	—	—	—	—	—
t, °C	0,5—5	0,5—7	1,5	0,5—1	0,5—8	До 1,5	0,5—2,0
	18—40	18—40	15—25	18—60	25—40	60—70	20—60

щиты оборудования от воздействия кислот и газов, а также для защиты от действия рентгеновских лучей.

Освинцованное железо характеризуется хорошей деформируемостью, допускает глубокую штамповку без отслаивания покрытия. При этом свинец играет роль смазки и этим облегчает штамповку.

В гальванотехнике свинцовые покрытия применяют для защиты подвесных приспособлений от растворения при таких анодных процессах, как электрополирование в растворах H₂SO₄, H₂Cr₂O₇ и H₃PO₄. Весьма эффективно использование свинцевания для покрытия тонких проволок и различных конструкций, служащих дополнительными анодами при хромировании пресс-форм, волоочильных фильер и т. д.

Толщина свинцовых покрытий колеблется в пределах 50—2000 мкм в зависимости от назначения покрытия. Для свинцевания в основном используют кислые электролиты. Наиболее широко применяют борфтористоводо-

родные, фенолсульфоновые и кремнефтористоводородные электролиты. В этих электролитах свинец находится в форме Pb²⁺. Известны плюмбатные электролиты, где свинец находится в форме аниона PbO₂⁻; однако практического применения эти электролиты не получили.

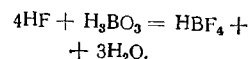
Наиболее употребительные составы электролитов и режимы свинцевания приведены в табл. 8.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ СВИНЦЕВАНИЯ

Кислые электролиты. К числу кислых электролитов свинцевания относятся борфтористоводородные, кремнефтористоводородные, бензолсульфоновые и уксуснокислые. Выделение металла на катоде из этих растворов в отсутствие ПАВ протекает при незначительной катодной поляризации; при этом образуются крупнокристаллические осадки. Плотные компактные осадки свинца получают из растворов, содержащих 0,3—1,0 г/л клея, желатина и других органических веществ, оказывающих небольшое ингибирующее действие на катодный процесс.

Для приготовления борфтористоводородного свинца необходимо на 80 г/л 100 %-ной HF кислоты взять 62 г/л H₂BO₃. При использовании технической плавиковой кислоты, концентрация которой обычно не бывает выше 40 %, следует количество HF соответственно увеличить до 200 г/л.

При взаимодействии слабых HF и H₂BO₃ получается сильная HBF₄ по реакции

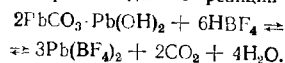


Фторборатные электролиты должны содержать в некотором избытке свободную HBF₄ и H₂BO₃. Избыток свободной HBF₄ препятствует гидролизу свинцовых солей, увеличивает электропроводимость электролита и концентрационную поляризацию, что позволяет повышать плотность тока и благоприятно сказывается на структуре осадка.

Кроме того, для большей устойчивости HBF₄ в электролит вводят определенный избыток H₂BO₃ по сравнению с тем, который требуется при взаимодействии с фтористоводородной кислотой для образования HBF₄.

Получение Pb(BF₄)₂ осуществляют следующим образом. В приготовленную при смешении H₂BO₃ и HF борфтористоводородную кислоту вводят Pb в виде основной углекислой соли, которая в свежесосажденном состоянии легко растворяется.

Растворение идет по реакции



Вместо основной углекислой соли можно применять PbO (свинцовый глет). Однако целесообразно для быстрого растворения глет перевести в азотнокислую соль действием HNO₃ и затем содовым раствором осадить из нее PbCO₃·Pb(OH)₂. Растворение свинцовых соединений в HBF₄ осуществляют непосредственно в рабочей ванне, где производится и приготовление HBF₄.

После приготовления основных компонентов ванну доливают водой до рабочего уровня и в электролит вво-

дят столярный клей, который предварительно замачивают водой для набухания.

Борфтористоводородные электролиты характеризуются сравнительно низкой рассеивающей способностью и склонны к дендритобразованию на участках, где наблюдается повышенная плотность тока. Во избежание острых кромок, углы, рекомендуется применять пониженную плотность тока. При больших толщинах покрытия (более 100 мкм) для повышения его прочности сцепления с основой необходимо поверхность покрываемых деталей предварительно подвергать упрочняющей обработке.

Борфтористоводородные электролиты отличаются высокой стабильностью, в них получают мелкокристаллические, хорошо сцепленные с основой осадки непосредственно на стали.

Режим электролиза, в частности, плотность тока, выбирают в зависимости от необходимой толщины покрытия. Для получения тонких слоев покрытий (~25 мкм) рекомендуется применять более разбавленный электролит.

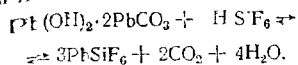
Для нанесения толстых слоев покрытий (в барабанах и на подвесках) выбирают концентрированный электролит и поддерживают более высокую плотность тока и температуру в пределах 25—40 °C; если необходимо, электролит охлаждают. Плотность тока в электролите № 1 (см. табл. 8) для тонких слоев поддерживают в пределах 0,5—5,0 А/дм²; в электролите № 2 для толстых слоев — 0,5—7 А/дм². Выход металла по току как на аноде, так и на катоде близок к 100 %. Несмотря на повышенную кислотность электролитов, выход металла по току в рабочем интервале плотностей тока составляет 100 %, что объясняется высоким перенапряжением водорода на свинце и сравнительно малой катодной поляризацией при выделении свинца.

Соотношение анодной и катодной поверхностей составляет от 0,8 : 1 до 1 : 1, i_к = 1+3 А/дм². Аноды изготовляются из чистого свинца.

Кремнефтористоводородный электролит. Кремнефтористоводородный электролит свинцевания по своим эксплуатационным качествам не имеет

особых преимуществ перед борфтористоводородным, но он более дешевый (электролит № 3 в табл. 8). Основной компонент электролита — H_2SiF_6 . Она получается при взаимном свинцевого песка и разбавленной HF.

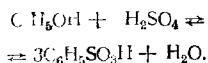
В приготовленную H_2SiF_6 загружают глет или св жеосажденный $PbCO_3$, который растворяется по реакции



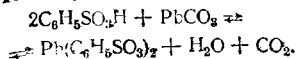
Получение $PbSiF_6$ производится обычно в раб чей ванне.

После добавления свободной H_2SiF_6 и H_2BO_3 ванну доливают водой до рабочего уровня, затем в нее вводят столбчатый клей.

Фенолсульфоновый электролит. Основным компонентом этого электролита является фенолсульфоновый свинец. Фенолсульфоновую кислоту получают в результате сульфирования фенола по реакции



Фенолсульфоновая кислота, реагируя с соединениями свинца, образует соответствующую соль



Особенностью приготовления фенолсульфоновой кислоты является соблюдение условий сульфирования, выражающихся в следующем: в чугунный или эмалированный сульфатор загружают фенол. Затем при непрерывном перемешивании температуру поднимают до 100—110°C и смесь выдерживают в течение 24 ч.

Преимуществом фенолсульфонового электролита является возможность получения из него более светлых осадков свинца, которые имеют значительно лучшую адгезию покрытия к основному металлу.

В фенолсульфоновом электролите верхний предел допустимой плотности тока несколько ниже, чем в борфтористоводородном.

Щелочные электролиты. Щелочные электролиты отличаются своей простотой, доступностью исходных про-

дуктов и менее трудоемким процессом приготовления.

В этих растворах свинец находится в виде комплексной соли — пломбита $Na_2Pb(OH)_4$ и $K_2Pb(OH)_4$, которые диссоциируют с образованием комплексного аниона $Pb(OH)_4^{2-}$.

Щелочной электролит можно приготовить двумя способами: химическим растворением свежего асденной $Pb(OH)_2$ в и ретом до 80°C раств ре KOH или NaOH и анодном растворе ни мета лического Pb в щелочном растворе с и ристой диаграммой.

Растворы солей $Na_2Pb(OH)_4$ или $K_2Pb(OH)_4$ в щелочном растворе весьма ограничена, и при охлаждении раств ра пломбит выпадает в о адок. Поэтому анодное рас ине необходимо пр изводить при подогреве электролит а до 60°C.

При электролизе чистых растворов, не содержащих специальных добавок, на катоде образуются, как правило, дендриты свинца, быстро прорастающие в глубину электролита. Подогрев уменьшает возможность дендритообразования при толщине покрытия до 15 мкм. Введение в электролит добавок Sn^{2+} (0,3—1,0 г/л) и Hg^{2+} (1—2 г/л) еще более задерживает рост дендритов. Сегнетова соль препятствует пассивации анодов, в результате чего получается более стабильный состав электролита в процессе работы.

Наибольший эффект достигается в с дением глицерина в количестве до 50 г/л, что способствует повышению растворимости свинца вследствие перехода его в глицераты.

Поэтому представляется возможность осаждения покрытия толщиной до 1200 мкм при плотности тока 0,5 А/дм² без перемешивания. Перемешивание позволяет применять плотность тока 2—3 А/дм² и получать осадки толщиной до 400—500 мкм.

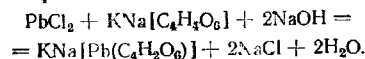
В качестве неизбежной примеси в щелочном электролите присутствуют карбонаты. Если концентрация карбонатов превышает 0,5 н., то в отсутствие глицерина и сегнетовой соли заметно тормозится растворение свинцовых анодов вследствие их пассивирования.

В электролитах с добавкой глицерина или сегнетовой соли концентрация компонентов может достигать 1,5—2,0 н. Для удаления карбонатов рас-

твор охлаждают до —5°C или обрабатывают гидроксидом кальция или бари.

Аноды готовят из свинца марки С-0 или С-1. Анодная плотность тока приблизительно равна катодной.

Щелочной электролит с сегнетовой солью (электролит № 6 в табл. 8) содержит свинец в виде комплексного аниона состава $[Pb(C_4H_2O_6)]^{2-}$. Такая соль может быть получена взаимодействием $PbCl_2$ или $Pb(CH_3COO)_2$ с раствором сегнетовой соли и щелочи:



Если в щелочной раствор сегнетовой соли ввести уксуснокислый свинец, то образуется уксуснокислый натрий (вместо NaCl), и раствор приобретает буферные свойства.

Электролит готовят путем введения хлорида или ацетата свинца в раствор, содержащий требуемое количество щелочи и сегнетовой соли. После полного растворения соли свинца к электролиту добавляют тонко измельченную канюфоль и кипятят в течение 20—30 мин. Затем раствор фильтруют через стеклоткань и разбавляют водой до нужного объема. Сегнетова соль может быть заменена эквивалентным количеством виннокислого натрия или калия.

Существенным недостатком щелочного электролита является отсутствие хорошего сцепления покрытия со сталью. Для получения прочного сцепления необходимо давать подслои Cu или Ni толщиной 0,2—0,5 мкм.

УДАЛЕНИЕ СВИНЦОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Удаление некачественных свинцовых покрытий можно производить химическим или электрохимическим способом. Для удаления покрытия с поверхности стали, меди и ее сплавов рекомендуется погружать детали в раствор следующего состава.

ледяная уксусная кислота	21 об. доли, %
H_2O_2	30 мл доли, %

Скорость растворения свинца в этом растворе составляет 200—300 мкм/ч.

8*

9. Неполадки при свинцевании

Неполадки	Причина неполадки
Крупнокристаллический осадок по всей поверхности	Недостаточная температура; пониженное содержание свободной кислоты
Образование шлама и фтористого свинца	Недостаточное количество борной кислоты при составлении электролита
Плохое сцепление покрытия с основой	Наводороживание деталей в процессе травления и обезжиривания; Недостаточная очистка поверхности металла
Неравномерность осадка на отдельных участках поверхности детали	Результат плохой рассеивающей способности электролита
Паросты на краях деталей; значительное газовыделение на катоде во время работы	Высокая катодная плотность тока; Избыток свободной кислоты

Наиболее простой электрохимический способ заключается в анодном растворении свинца в 10%-ном растворе щелочи при температуре 60—70°C и анодной плотности тока 1—3 А/дм². В этот раствор рекомендуется добавлять глицерин или сегнетовую соль, назначение которых указано выше при рассмотрении катодного осаждения свинца.

Основные неполадки, наблюдаемые при свинцевании, приведены в табл. 9.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ Sn—Pb

Для получения свинцово-оловянных покрытий разработаны фторборатные, сульфаматные, фенолсульфоновые и пирофосфатные электролиты. Производственное применение пока нашли борфтористоводородные и фенолсульфоновые электролиты.

Самыми распространенными электролитами для электроосаждения сплавов с различным содержанием Sn являются борфтористоводородные с добавкой клея, желатин и пептона. Для электроосаждения сплавов с содержанием олова 30—60% рекомендо-

дуются электролит следующего состава (г/л):

Pb (в пересчете на металл)	40—50
Sn (в пересчете на металл)	40—50
HBF ₄	40—75
H ₂ BO ₃	25—35
Клей	3—5
Режим осаждения:	$i = 18 \pm$
$t = 25^\circ\text{C}$; $t_{\text{K}} = 0,8 \pm 1,0 \text{ A/дм}^2$;	$i_{\text{a}} =$
$= 1,0 \text{ A/дм}^2$.	

Наличие в электролитах H₂BO₃ препятствует гидролизу солей Pb(BF₄)₂ и Sn(BF₄)₂, который вызывает потери ионов металлов, загрязняет электролит взвешенными частицами и способствует уносу из электролита органических добавок. Состав осаждаемых покрытий находится в тесной зависимости от количества Sn, Pb и количества клея в электролите (табл. 10). Приведенные данные получены при катодной плотности тока 3,0 A/дм² и перемешивании электролита. Температура раствора 20°C. Соотношение S_a : S_K = 2 : 1. Толщина покрытий составляла 8—10 мкм. Повышение плотности тока увеличивает содержание Sn в катодном осадке. При постоянном отношении концентрации ионов свинца и олова в случае увеличения суммарной концентрации обоих металлов в электролите содержание Sn в осадке снижается.

В последнее время более распространенными являются электролиты с добавкой пептона. Эти электролиты разработаны в основном для электроосаждения покрытия ПОС-60. В произ-

10. Зависимость содержания компонентов в сплаве от состава электролитов

Содержание в покрытии, %		Состав электролита, г/л				
Sn	Pb	Sn	Pb	HBF ₄ своб.	H ₂ BO ₃	Клей
6	95	5	90	40	25	0,5
7	93	7	90	40	25	0,5
10	90	10	90	40	25	0,5
15	85	15	80	40	25	1,0
25	75	25	65	40	25	1,5
40	60	40	44	40	25	3,0
50	50	50	35	40	25	4,0
60	40	60	25	40	25	5,0

водстве применяется электролит следующего состава (г/л):

Sn (в пересчете на металл)	52
Pb (в пересчете на металл)	30
HBF ₄	120
H ₂ BO ₃	25
пептон	5

Более ранние рецептуры содержат резорцин, и электролит имеет следующий состав (г/л):

Sn(BF ₄) ₂	20—150
Pb(BF ₄) ₂	10—110
H ₂ BO ₃	4—30
HBF ₄	95—460
пептон	3,5—4,0
резорцин или гидроксон	1,0

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРОЦЕССЕ СЕРЕБРЕНИЯ

Серебро — мягкий и сравнительно легко истирающийся металл снежно-белого цвета. Из всех металлов он обладает наилучшей тепло- и электропроводностью, полируемостью и отражательной способностью.

Осаждение серебра осуществляется исключительно из комплексных электролитов. Наиболее распространены цианистые, осаждение из которых сопровождается значительной катодной поляризацией. Электроосаждение из других неядовитых электролитов интенсифицирует процесс, однако качество покрытий получается ниже, чем из цианистых электролитов.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ СЕРЕБРЕНИЯ

Цианистые электролиты серебрения. Основными компонентами этих электролитов являются комплексная соль KAg(CN)₂ и свободный KCN. В растворе комплексная соль серебра диссоциирована главным образом на комплексные анионы Ag(CN)₂⁻ и Ag(CN)₃²⁻. Образование этих прочных комплексных анионов резко сдвигает равновесный потенциал серебра в область отрицательных значений.

Так как диссоциация комплексных цианидных анионов по уравнению Ag(CN)₂⁻ ⇌ Ag⁺ + 2CN⁻ незначительна и выражается константой нестойкости K_н = 8 · 10⁻²², концентрация простых катионов в растворе исчезающе мала. Вследствие этого электрохимическое выделение серебра происходит в результате непосредственного разряда адсорбированных поверхностно катодом комплексных анионов Ag(CN)₂⁻. При повышенных плотностях тока происходит также разряд ионов Ag(CN)₃²⁻.

На рис. 1 го азаны к ивие осаждения серебра из цианистых электролитов различных составов. В зоне потенци-

циалов, положительнее —0,45 В (зона I), разряд ионов серебра происходит с затруднением, но равномерно по поверхности катода с получением гладких полублестящих осадков мелкозернистой структуры. При более отрицательных потенциалах (зона II) связь анионов CN⁻ с поверхностью серебра из-за изменения электростатических сил уменьшается, и становится возможной адсорбция случайных примесей, присутствующих в растворе. Вследствие этого осадок растет неравномерно. При потенциалах, отрицательнее —0,7 В (зона III), качество осадков резко ухудшается из-за появления рыхлых шишковатых наростов. Покрытия пригодны к практическому применению после обработки цити ми. А после достижения предельного тока диффузия разряжающихся ионов выделяются только гучатые осадки.

Катодный выход по току в электролитах без ионов NO₂⁻ составляет 96—99%, в присутствии их понижается до 60—90% вследствие восстановления NO₂⁻ до NH₄⁺ и гидроксидов.

Повышение температуры и перемешивание электролита снижает катодную поляризацию. В связи с этим допустимая плотность тока и, следовательно, скорость процесса могут быть соответственно увеличены.

Плотность тока вытратит в зависимости от состава электролита и режима электролиза. Чем больше концентрация серебра и карбонатов в электролите (чем меньше концентрация свободных цианидов), тем выше температура и потенциал перемены вана, тем большей может быть вытраты ка одна плотность тока.

Электролиты № 1, 2 (табл. 1) применяются для предварительного серебрения с целью увеличения прочностисцепления с основным металлом.

Для приготовления электролитов № 1—3 отдельного раствора от обсоленной воде расчетные количества

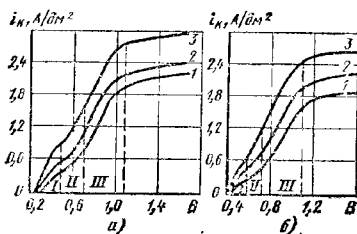


Рис. 1. Поляризационные кривые осаждения серебра из цианидных электролитов состава (г/л):

а — 29 Ag, 32 NaCN_{общ}, 21 Na₂CO₃; б — 29 Ag, 50 NaCN_{общ} и 21 Na₂CO₃ при температуре (°С): 1 — 25; 2 — 32; 3 — 40

AgNO₃ (в затемненном помещении) и цианистого калия. Затем при перемешивании в последний вводят раствор AgNO₃. В большинстве случаев K₂CO₃ в электролит не вводят.

При приготовлении электролита № 4 (для блестящего серебрения) производят химическую очистку раствора KCN. Для этого в него добавляют 1—2 мл/л 30 %-ной H₂O₂ и через 12 ч вводят 1—2 г/л активного угля. Не

позднее чем через 2 ч раствор фильтруют и при перемешивании вводят в него раствор AgNO₃ при отключенной, как указано ранее.

Селен растворяют отдельно в растворе, содержащем 100—200 г KCN в расчете на 79 г, и прибавляют к электролиту.

Диспергатор НФ сначала уваривают, а затем сухой остаток просушивают в течение 30 мин при температуре, не превышающей 90 °С. Навеску высушенного диспергатора НФ размельчают, растворяют в горячей воде и вводят в электролит.

Этамп ДС добавляют в виде 50 %-ного водного раствора.

В качестве анодов в электролитах основного серебрения применяют чистое серебро (99,95—99,98 %). Для предотвращения загрязнения электролита шламом их помещают в чехлы из бязитина или хлорной ткани. При длительных перерывах в работе аноды из ванны извлекают, очищают от шлама и хранят в сухом состоянии. Для предварительного серебрения используют аноды из Ni или графитовые, помещенные в керамическую диафрагму.

1. Составы электролитов серебрения (г/л) и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита					
	1	2	3	4	5	6
AgNO ₃ (в пересчете на металл)	1—3	0,5—1,5	10—30	35—40	—	25—30
KCN (свободный)	70—90	70—90	20—40	140—160	—	—
KAg(CN) ₂ (в пересчете на серебро)	—	—	—	—	40—50	—
KCN _с	—	—	—	—	200—250	120—150
K ₂ CO ₃	20—30	—	20—30	—	20—40	25—30
Селен металлический	—	—	—	0,03—0,05	—	—
Диспергатор НФБ (в пересчете на сухое вещество)	—	—	—	0,08—0,125	—	—
Этамп ДС	—	—	—	0,4	—	—
K ₄ Fe(CN) ₆ ·3H ₂ O (свободный)	—	—	—	—	—	50—60
pH	—	—	—	—	9—10	—
t, °С	18—30	18—30	18—30	18—30	18—30	18—30
i _к , А/дм ²	~2,0	8—12	0,3—1,5	1—1,5	1—2	0,3—0,5
t _{ос} , ч	1; 1—2; 1	1; 1—2; 1	1; 1—2; 1	1; 1—2; 1	1; 1—2; 1	1; 1—2; 1
S _{об} , мм/мин	Продолжительность обработки сотки 1—3 мин	Продолжительность обработки ботки 20—40 с	0,15—0,75	0,5—0,75	0,5—1,0	0,15—0,25

Нецианистые электролиты серебрения. Из нецианистых (без свободного цианида) электролитов серебрения наибольшее промышленное распространение получили дицианоаргентатнороданистый и железистосниродистороданистый электролиты (соответственно № 5 и 6 в табл. 1). Они стабильны в работе и обеспечивают получение матовых покрытий с мелкокристаллической структурой при обработке деталей как на подвесках, так и насыпью. Наличие в их составе свободного роданида вместо цианида позволяет снизить их вредность, а в дицианоаргентатнороданистом электролите значительно повысить рабочую плотность тока (с перемешиванием электролита — до 2 А/дм²).

Применение реверсирования тока с соотношением периодов (с) $\tau_k : \tau_a = 10 : 1$ улучшает качество покрытия, а присутствие в нем анионов NO₂ улучшает качество электролита.

Получение качественных осадков обеспечивают и йодистые электролиты. Они не требуют частой корректировки и предварительного серебрения, являются безвредными, простыми по составу.

Для приготовления дицианоаргентатнороданистого электролита расчетное количество дицианоаргента (в виде готовой соли) растворяют в обесцвешенной воде. Затем добавляют расчетное количество KCNS, растворенное в воде. Полученный раствор фильтруют, добавляют воду до заданного объема и раствором углекислого калия доводят pH до 9—10.

Для приготовления железистосниродистороданистого электролита к раствору, содержащему AgNO₃, приливают раствор K₄Fe(CN)₆·3H₂O (количества компонентов берут в соответствии с расчетом). После образования белого осадка железистосниродистороданистого серебра добавляют раствор K₂CO₃ и нагревают до кипения. При появлении коричневой окраски в раствор медленно при перемешивании добавляют 30 %-ную H₂O₂ из расчета 50—60 мл/л и кипятят в течение 1,0—1,5 ч. В процессе кипячения комплекс [Fe(CN)₆]⁴⁻ разрушается с образованием комплекса серебра Ag(CN)₂ и Fe(OH)₃. Осадок последнего отфильтровывают на беззольном фильтре с красной полосой, промывают несколько раз горячей во-

дой и проверяют на отсутствие серебра. Затем в фильтрат добавляют раствор KCNS, доводят объем до требуемого и приступают к эксплуатации полученного электролита.

Унос электролита деталями восполняется корректированием его концентрированным раствором.

СЕРЕБРЕНИЕ БЕЗ ВНЕШНЕГО ТОКА

Для получения покрытий контактным способом на деталях из меди и ее сплавов рекомендуется применять составы растворов, приведенные в табл. 2.

Раствор № 1 применяют для получения очень тонких (меньше 0,1 мкм) покрытий преимущественно на мелких деталях. Раствор № 2 позволяет получать осадки толщиной до 15—20 мкм со скоростью 5 мкм/ч. Обработку производят при контактировании покрываемых деталей с Al или Mg и соотношении поверхностей 6 : 1. При этом контактируемый металл помещают в раствор в чехле из бязи или капроновой ткани; контакт с ним осуществляют вне раствора, а с деталью — в растворе. Плотность загрузки деталей 3 дм²/л. Раствор используют до накопления 220—230 г/л K₄Fe(CN)₆. После этого из него регенерируют серебро.

Растворы серебрения обладают весьма незначительной стабильностью. Поэтому готовят обычно два раствора: один (раствор А) содержит комплексную соль серебра, второй (раствор Б) —

2. Составы растворов (г/л) и режимы осаждения

Компоненты растворов и режим	№ раствора	
	1	2
AgNO ₃ (в пересчете на металл)	2—6	10—15
KCN (свободный)	5—25	—
K ₄ Fe(CN) ₆ ·3H ₂ O (свободный)	—	25—30
K ₂ CO ₃	—	10—20
HCl (10 %-ный раствор)	—	До pH 6,5—7,5
t, °С	15—30	50—60
t, мин	0,3—0,5	—

периодическим добавлением концентрированного раствора сурьмяновинокислого калия и сегнетовой соли (рекомендуют 30 %-ный раствор первого и 20—30 %-ный раствор второго смешивать в отношении 1:10). Если необходимо ввести только сурьму, то соль ее растворяют в отдельных порциях электролита. Аналогично вводят и роданистый калий, но порцию электролита после его растворения рекомендуют прокипятить в течение 1—2 ч.

При прохождении 1 А·ч через каждый литр электролита расходуется примерно 0,015—0,025 г/л Sb и 0,3 г/л сегнетовой соли.

Для получения сплава серебро—палладий применяют электролиты № 5 и 6. Первый из них позволяет получать сплавы с 2—5 % палладия, второй — с ~10 %. С увеличением суммарной концентрации металлов в электролите содержание Pd в сплаве уменьшается. Увеличение концентрации палладия в электролите приводит к незначительному увеличению его массовой доли в сплаве. При увеличении концентрации цианистого или роданистого калия в электролите и плотности тока содержание Pd в осадке растет. Перемешивание раствора заметно уменьшает концентрацию Pd в осадке.

Приготовление цианистого электролита № 5 производят путем смешивания концентрированных растворов комплексной соли серебра (70—80 г/л в пересчете на металл) и Pd(CN)₂ (70—75 г/л PdCl₂ на 1 л раствора цианистого калия с концентрацией 170—180 г/л).

Во избежание разогрева раствора до температуры более 30—35 °С и выпадения PdO растворенные PdCl₂ производят небольшими порциями при охлаждении и перемешивании раствора. Затем соответственно рецептуре добавляют растворы KCN и K₂CO₃.

Электролит № 6 готовят аналогично. При этом соли серебра и палладия отдельно растворяют в растворах KCN. В полученную смесь их вводят растворы роданистого и пиррофорнокислого калия до рецептурного содержания.

Анодами в обоих случаях служат серебро.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА СЕРЕБРЕНИЯ

Покрытия серебром или сплавами на основе серебра наносят на детали из меди и медных сплавов (различные марки латуни, нейзильбер, мельхиор, томпак), коррозионно-стойких сталей, сплавов на никелевой основе и предварительно омедненных сталей.

Схема технологического процесса получения покрытий представлена на рис. 2.

Медный подслои применяют для деталей из стали, бронз различных марок и деталей из медных сплавов, имеющих паяные швы. Толщина подслоя 3—9 мкм.

Активацию поверхности перед серебрением в любых электролитах обычно осуществляют по ГОСТ 9.047—75 в растворе H₂SO₄ или HCl. Перед серебрением в цианистых электролитах применяют раствор KCN. В случае повышенных требований к прочности сцепления используют электрохимическую активацию при анодной плотности тока 3—5 А/дм² в 2—3 %-ном растворе KCN.

Для повышения прочности сцепления серебряного покрытия с основным металлом из коррозионно-стойких сталей и никелевых сплавов их обрабатывают в электролите следующего состава (г/л):

NiCl₂·6H₂O 200—240
HCl (ρ = 1,19 г/см³) 180—220 мл/л
Режим осаждения: τ = 3 ± 5 мин;
i_к = 4 ± 5 А/дм²; t = 18 ± 35 °С.

5. Составы электролитов для пассивирования серебряных покрытий и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита	
	1	2
Ингибитор И-1-Е	50—60	—
K ₂ Cr ₂ O ₇	—	30—50
KOH	—	30—50
t, °С	15—30	15—30
i _к , А/дм ²	—	1—3
τ, мин	5—10	5—10
Аноды	—	Свинец

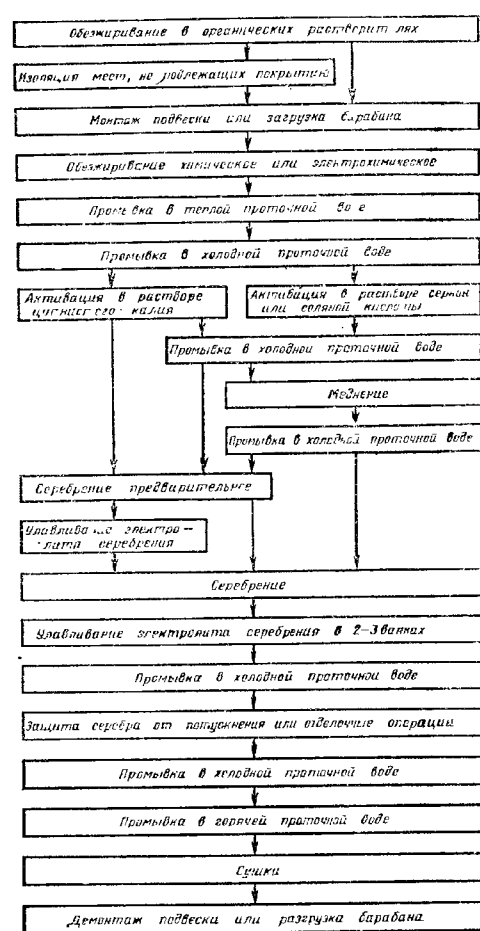


Рис. 2. Схема технологического процесса нанесения серебра и сплавов на его основе

Пассивирование покрытий производят в электролитах, указанных в табл. 5.

Раствор № 1 используют для сохранения внешнего вида и паяемости покрытий, а электролит № 2 — для сохранения паяемости их кислотными флюсами. В электролите № 2 допускается обработка без внешнего источ-

ника постоянного тока (с применением алюминиевой гальванопары). При этом соотношение поверхностей алюминия и деталей от 2:1 до 5:1, продолжительность пассивирования — до 30 мин. Обработка рекомендуется для деталей, подлежащих длительному складскому хранению (до двух лет).

Окрашивание серебряных покрытий производят в электролите следующего состава (г/л):

$N_2 \cdot 9H_2O$	2 — 30
Na_2SO_4	1 — 20
H_2SO_4 ($\rho = 1,84$ г/см ³)	2—5 мл/л
CH_3COONH_4	2—5 мл/л

Режим окрашивания: обр. бот. коде; вдув на пода; в ванне 8—12 В; $i_a = 0,1-0,5$ А дм²; $t = 18 \pm \pm 25$ °С; $\tau = 2 \pm 5$ мин

Катоды из коррозионно-стойкой стали марки 12Х18Н9Т. Процесс считается законченным, когда вся поверхность приобретает равномерный черный или темно-серый цвет. Полученная пленка не обладает электропроводимостью.

Применяют также химическое окрашивание в растворе, содержащем 20—30 г/л серной печени, при температуре 70—80 °С в течение 3—5 мин.

Для защиты Ag от потускнения наносят 3%-ный раствор сплава КГЭЦ в смеси ацетона, кислоты и толуола (1:1:1). Получаемая при этом пленка лака имеет толщину 0,3—0,5 мкм. Она устойчива к механическим воздействиям и не препятствует пайке спиртоканифольным флюсом, но значительно изменяет переходное сопротивление, вплоть до отсутствия электрического контакта.

Неметаллический сплав КГЭЦ имеет следующий состав (мас. доля, %):

канифоль	25
синтетический церезин	20
эпоксидная смола ЭД-6	25
полистирол	30

Для его приготовления нагревают до 80 °С эпоксидную смолу, вводят в нее мелко раздробленную канифоль и при перемешивании нагревают массу до 120 °С. Затем добавляют церезин, нагревают до 180 °С и вводят мелко раздробленный полистирол. После нагрева массы при постоянном перемешивании до 280 °С ее эржируют при этой температуре 10—15 мин, охлаждают до 220—250 °С и разливают в формы.

Некачественные серебряные покрытия удаляют электрическим способом в растворе или в растворе, содержащем 50—70 г/л KCN, при 15—35 °С и $i_a = 0,3-0,5$ А дм². В качестве катодов используют угольные, графитовые или стальные (марки 12Х18Н9Т) пластины.

Последние допускается применять как аноды в ваннах серебрения.

Покрытия Ag вместе с подслоем Cu удаляют в концентрированной HNO₃ ($\rho = 1,41$ г/см³), а также в смеси концентрированных H₂SO₄ и HNO₃ с соотношением объемов 19 : 1 при 60—80 °С.

Извлечение серебра из цианистого или железистосинеродистороданистого электролита рекомендуется производить электрохимическим осаждением с нерастворимыми анодами до концентрации 1,5—2,0 г/л. По мере уменьшения содержания серебра плотность тока снижают до 0,03—0,02 А дм². Извлечение остатков его из электролитов и промывных вод ванн удаливания производят методом внутреннего электролиза. В качестве электродов используют алюминий марки А-7 и пластины из коррозионно-стойкой стали. При коротком замыкании электродов серебро осаждается на пластинах из коррозионно-стойкой стали. Одновременно происходит контактное выделение его на Al.

Для извлечения серебра можно применять и метод осаждения HCl с последующим отделением AgCl, а также путем обработки электролита цинковыми или алюминиевыми порошками с последующим растворением избытка порошка соответственно HNO₃ или NaOH.

Наиболее целесообразен метод регенерации цианистых электролитов и промывных вод, основанный на экстрагировании серебра 0,5м раствором четвертичных аммониевых оснований в тетрахлоретидене с избыточными добавками (10 г/л) десятивого спирта. В качестве четвертичного аммониевого основания можно использовать триалкилбензплатмоний, триалкиламмонийсульфат и др.

Резэкстракция серебра из насыщенного экстракта осуществляется в растворе KCN (200 г) и KOH (10 г/л). Конечным продуктом является концентрированный серебряный раствор KAg(CN)₂, пригодный для повторного использования в производстве.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРОЦЕССЕ ЗОЛОЧЕНИЯ

По своим декоративным свойствам золото превосходит все металлы. Отличается оно и высокой химической

стойкостью не окисляется на воздухе, в кислороде, сероводороде и других газах при нагревании до 800—900 °С, не реагирует с неметаллами (кроме галогенов при нагревании в присутствии влаги), щелочами, отдельно взятыми кислотами, за исключением горячей H₂SeO₄. Растворяется золото в смесях кислот с сильно выраженными окислительными свойствами (царской водке, серной и азотной, серной и марганцовой), в растворах цианидов при доступе кислорода или других окислителей, в хлорной и бромной воде и во ртути, с которой образует амальгаму.

Наиболее распространены цианистые электролиты для золочения. Находят также применения железистосинеродистые и некоторые другие электролиты.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ ЗОЛОЧЕНИЯ

Цианистые электролиты. В цианистых электролитах золочения основным компонентом является анион Au (CN)⁻.

Вследствие ничтожно малой константы устойчивости его ($K_{д} = 5 \cdot 10^{29}$) равновесный потенциал золота в цианистом растворе смещен в сторону отрицательных значений намного больше, чем у серебра, что исключает возможность контактного вытеснения золота медью и другими металлами.

Осаждение Au из цианистых щелочных электролитов протекает при большой катодной поляризации (рис. 3), обуславливающей высокую рассеивающую способность их и мелкокристаллическую структуру катодных осадков.

Выделение золота на катоде происходит в результате непосредственного восстановления цианоауратного комплекса

Из-за отрицательного потенциала золота в цианистых растворах осаждение покрытия сопровождается выделением водорода. Даже при малых плотностях тока выход по току всегда меньше 100% (обычно он составляет 60—90%). С увеличением плотности тока выход по току резко падает (рис. 4). Перемешивание электролита или повышение концентрации золота в растворе позволяет значительно повысить выход по

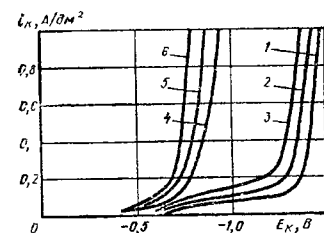


Рис. 3. Поляризационные кривые при электрохимическом осаждении золота из цианистых щелочных (1—3) и кислотных (аммонийных) (4—6) электролитов при pH 4,2 и температуре (°С): 1, 4 — 20; 5 — 0; 3, 6 — 60

току. Однако увеличение сдержания золота в электролите способствует повышению потерь драгоценного металла, поэтому максимальная концентрация его даже в электролитах, работающих при интенсивных режимах электролиза ($i_{к} > 1,5$ А дм²), не превышает 15 г/л. Выход по току увеличивается также при повышении температуры электролита.

Анодный процесс в щелочных электролитах с золотыми анодами в большой степени зависит от концентрации свободного цианида. Так, при содержании 1—3% свободного KCN аноды растворяются с выходом по току 100%, а при концентрации его менее 1% и плотности тока $> 0,2$ А дм² выход по току равен ~2%. При содержании более 3% KCN выход по току падает в связи с пассивированием анодов.

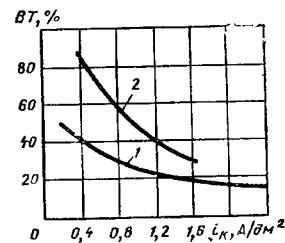


Рис. 4. Зависимость выхода по току от плотности тока в электролите, содержащем (г/л) 0,05 Au, 15 KCN, 15 Na₂HPO₄, 12 H₂O, при температуре 70 °С: 1 — без перемешивания; 2 — с перемешиванием

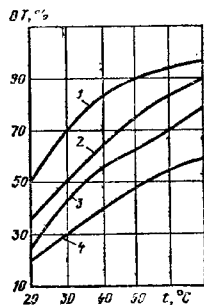


Рис. 5. Влияние температуры на выход золота по току в лимоннокислом электролите с содержанием 10—12 г/л Au при pH 4,2 и плотности тока, А/дм²: 1 — 0,15; 2 — 0,3; 3 — 0,5; 4 — 1,0

Существенное влияние на процесс электролиза оказывает и природа катиона цианида. Использование калиевых солей обосновано тем, что комплекс $KAu(CN)_2$ по сравнению с натриевым обладает в 5 раз большей растворимостью, и вследствие этого пассивирование золотых анодов наступает при более высоких плотностях тока.

Цианистые кислые электролиты позволяют проводить золочение при значительно больших плотностях тока (до 1,5 А/дм²), чем в щелочных. Но с увеличением плотности тока выход металла по току уменьшается и тем в большей степени, чем ниже температура и pH электролита (рис. 5 и 6).

Поляризуемость катода в кислых электролитах меньше (см. рис. 3), чем в щелочных, поэтому и расщива-

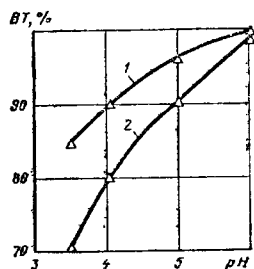


Рис. 6. Влияние pH на выход золота по току в лимоннокислом электролите при плотности тока, А/дм²: 1 — 0,15; 2 — 0,7

ющая способность их тоже меньше примерно в 2—2,5 раза. К недостаткам их относят также низкий выход по току (40—50 %), повышенные внутренние напряжения получаемых осадков и необходимость наличия вентиляции, так как в процессе эксплуатации электролита может образовываться циан, а также окисление лимонной кислоты на аноде. Составы цианистых электролитов и режимы золочения представлены в табл. 6.

Электролиты № 1 и 2 наиболее часто употребляемые в практике. Они обеспечивают получение мелкокристаллических осадков и пригодны для покрытия сложнопрофилированных деталей. Золочение из них производят с растворимыми (золото 999,9-й пробы) или нерастворимыми анодами (сталь марки 12Х18Н9Т, платинированный титан).

Электролиты № 3 и 4 представляют собой цианистые кислые (лимоннокислые) электролиты. Первый из них применяют при обработке деталей преимущественно на подвесках, второй — при золочении насыпью. Они дают светлые, а при повышенной температуре — полублестящие осадки. Обработку в электролите № 3 производят при движении катодной штапиг или перемешивании раствора. В случае золочения движущей проволоки электролиз ведут при температуре 60—80°С и плотности тока 5—6 А/дм². В электролитах допускается заменять 50 % лимонной кислоты эквивалентным количеством трехзамещенного лимоннокислого калия.

Электролит № 5 применяют для предварительного золочения перед нанесением сплавов золота на медь и ее сплавы, медные и никелевые покрытия.

В качестве анодов в электролитах № 3—5 рекомендуется применять платину или платинированный титан, но применяют также сталь 12Х18Н9Т. Для уменьшения количества железа, выделяющегося в электролит, стальные аноды в рабочее время вынимают из ванны и хранят в дистиллированной воде. Соотношение $S_A : S_K = 2 : 1$ (не менее).

Железистосинеродистые и этилендиаминные электролиты. Кроме цианистых разработаны также железистосинеродистые, сульфитноэтилендиаминные (на основе комплекса

$Na_3Au(SO_3)_3$, Na_2SO_4 и этилендиамина или трилона Б) и другие электролиты. Все они по качеству получаемых осадков и другим показателям уступают цианистым электролитам. Практическое применение из них получил лишь железистосинеродистый электролит № 6 (см. табл. 6).

Приготовление цианистых щелочных электролитов осуществляют путем последовательного растворения KCN и дициансурата калия в обессоленной воде. Электролит фильтруют в рабочую ванну, доливают водой до нужного объема и перемешивают. При отсутствии $KAu(CN)_2$ его готовят растворением металлического золота.

Для приготовления лимоннокислых электролитов растворяют лимонную кислоту (или лимоннокислый калий) в воде, доводят pH 20 %-ным раствором KOH до 3,5—4,2. После этого вводят раствор дициансурата калия, доводят объем элект.лита до требуемого, перемешивают, замеряют pH и корректируют его 15 %-ным раствором H_2PO_4 или лимонной кислотой.

Для приготовления железистосинеродистого электролита все компоненты его растворяют отдельно в небольших объемах воды. Хлорное золото рекомендуют нейтрализовать раствором K_2CO_3 до прекращения выделения пузырьков углекислого газа. Затем рас-

творы жале и синеродистого и углекислого газа сливают вместе, нагревая до кипения и вводят горячий раствор хлорного золота. Полученный раствор кипятят 4—5 ч, фильтруют, вводят в него KCN и перемешивают, после чего он пригоден к эксплуатации.

При работе с нерастворимыми анодами количество металла, выделяемое на покрываемых деталях и уносимое ими при выгрузке из ванны, компенсируют путем периодического или постоянного добавления концентрированного раствора золота. Кроме того, периодически производят корректирование всех компонентов электролита по данным химического анализа.

Для частичного удаления карбонатов цианистые щелочные электролиты охлаждают до -5°С и декантируют. Удаление карбонатов производят также осаждением их $Ca(NO_3)_2$, $Ba(CN)_2$ и кислым $Ca_3(PO_4)_2$. Для облегчения фильтрации осаднение проводят медленно в горячем растворе с таким расчетом, чтобы осадок состоял из крупных легко фильтруемых кристаллов.

ЗОЛОЧЕНИЕ БЕЗ ВНЕШНЕГО ТОКА

В табл. 7 приведены наиболее часто применяемые составы растворов и режимы контактного и химического золочения.

6. Составы цианистых и железистосинеродистых электролитов (г/л) золочения и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита					
	1	2	3	4	5	6
$KAu(CN)_2$ (в пересчете на золото)	4—10	4—10	8—12	4—6	1—2	—
$AuCl_3 \cdot HCl \cdot 4H_2O$ (в пересчете на металл)	—	—	—	—	—	~4
KCN (свободный)	10—20	10—20	—	—	—	—
$H_2C_2H_3O_2 \cdot H_2O$	—	—	50—140	50—140	—	—
Трилон Б	—	—	—	—	10—15	—
NH_4CH_2COOH	—	—	—	—	30—40	—
$K_2Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	—	—	—	—	—	~200
K_2CO_3	—	—	—	—	—	~65
KCNS	—	—	—	—	—	~100
pH	11—12	11—12	3,5—5,0	3,5—5,0	6,5—7,0	11—12
t, °C	18—30	45—55	18—50	18—50	18—22	32—62
i, А/дм ²	0,1—0,3	0,2—0,5	0,3—1,5	0,2—0,5	0,3—0,6	0,2—0,3
СП, мм/мин	0,03—0,1	0,09—0,13	0,13—0,25	0,06—0,09	—	—
					Продолжительность 30 с	

7. Составы растворов (г/л) контактного и химического золочения и режимы осаждения

Компоненты раствора и режим	№ раствора		
	1	2	3
KAu(CN) ₂ (в пересчете на золото)	0,9—1,1	0,5—1,0	2—3
N ₂ S ₂ O ₈ ·12H ₂ O	78—85	9,5—10,5	—
KCN (свободный)	0,15—0,25	9,5—7	—
NaOH	—	0,9—1,1	—
Na ₂ CO ₃	—	2,5—3,5	—
Na ₂ H ₂ PO ₄ ·H ₂ O	—	—	8—10
NH ₄ Cl	—	—	70—75
Na ₂ C ₂ H ₃ O ₄ ·5,5H ₂ O	—	—	45—50
pH	7,4—8,0	—	~7,5
t, °C	92—95	2—9,5	80—85
τ, мин	2—3	3—5	—

Растворы № 1 и 2 в табл. 7 применяют для осаждения покрытий толщиной около 0,1 мкм на основы из никеля (раствор № 1), меди и медных сплавов (раствор № 2). Покрытия получаются плотными, глянцевыми и обладают хорошим сцеплением с поверхностью деталей. Корректирование кислотности раствора № 1 производят раствором HCl.

Из раствора № 3 наносят покрытие химическим способом на медь и ее сплавы. Оно имеет меньшую пористость и соответственно более высокую защитную способность, чем у электроосажденных покрытий той же толщины. Нормальное протекание процесса происходит при плотностях загрузки, не превышающих 1—2 дм²/л. Скорость осаждения покрытия составляет ~1 мкм/ч. Корректирование pH производят раствором NH₄Cl.

Для восстановления истертых участков покрытия применяют контактно-механическое золочение. Оно заключается в натирании поверхности детали волосяными щетками увлажненной смесью поваренной соли и порошка металлического золота в соотношении 4 : 1.

ПОКРЫТИЯ СПЛАВАМИ НА ОСНОВЕ ЗОЛОТА

Введение в состав золотых осадков Co, Ni, Cu, Ag, Sb, Fe, In и других металлов дает возможность получать сплавы с заранее заданными свойствами. Как правило, такие сплавы харак-

теризуются мелкокристаллической структурой, отсутствием пор при толщине свыше 3 мкм, повышенным блеском, твердостью и износостойкостью.

Некоторые свойства основных сплавов на основе золота представлены в табл. 8.

Для осаждения сплавов наиболее часто используют электролиты, приведенные в табл. 9.

Электролит № 1 предназначен для получения малонапряженных защитно-декоративных покрытий из сплава Au с Co, обладающего твердостью и износостойкостью в 1,5—3 раза боль-

8. Свойства основных сплавов на основе золота

Легированный металл	Содержание легирующего металла в покрытии, м.с. доля, %	Цвет покрытия	Микротвердость
Co	0,3—0,5	Желто-оранжевый	170—180
Ni	0,1—0,25	Светло-желтый	140—150
	3—5	Серо-желтый	110—240
S	> 0	Белый	220—250
	1,0	Желтый	140—160
Ag	2,0	→	200—210
	10—25	Желто-зеленый	150—170
Cu	1	Желто-зеленый	210—220
	15	→	250—300
In	3—4	Светло-желтый	210—240

9. Составы электролитов (г/л) и режимы осаждения сплавов на основе золота

Компоненты электролита и режим	№ электролита								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
K ₂ C ₂ O ₄ ·H ₂ O	50—70	30—40	90—140	—	—	—	—	—	—
	—	30—40	—	15—20	—	—	—	—	—
H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O	—	—	40—60	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	50—55	—	—	—	—	—
Трилон Б	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Калия триполифосфат K ₃ P ₃ O ₁₀	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CoSO ₄ ·7H ₂ O	6,5—8	4,5—9	45—70	—	7—13	—	—	—	—
N ₂ S ₂ O ₈ ·7H ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ni(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₆ ·6H ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—
KAu(CN) ₂ (в пересчете на золото)	8—16	8—10	2—10	11—13	8—15	8—10	8—10	3—4	3—8
	(4—7 при обработке насыпью)	(3—5 при обработке насыпью)	(4—7 при обработке насыпью)	4,5—5,5	(4—7 при обработке насыпью)	(4—7 при обработке насыпью)	(4—7 при обработке насыпью)	—	—
Пиперазин гексагидрат Sb ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—
KCN (свободный)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—
K ₂ CO ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—
KAu(CN) ₂ (в пересчете на серебро)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—
K ₂ Cu(CN) ₄	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—
pH	4,5—5,5	4,8—5,5	4,5—4,6	4,5—4,7	11—12	11—12	11—12	6,8—7,2	9—12
t, °C	20—30	0—30	40—44	38—42	18—22	18—22	50—60	78—82	36—30
t _н , А/дм ²	0,5—0,7	0,5—0,7	0,6—0,8	0,7—0,8	0,6—0,8	0,6—0,8	0,4—0,6	0,1—0,25	0,25—0,30
СП, мкм/мин	0,14—0,2	0,1—0,13	0,1—0,13	0,1—0,13	~0,50	~0,50	0,25—0,35	0,09—0,14	~0,17
Содержание золота в покрытии, мас. доля, %	99,3—99,7	99,3—99,7	95,0—97,5	95,0—97,5	72,5—77,5	87,5—92,5	80—95	80—90	98—99

шими, чем у чисто золотых покрытий.

Лимоннокислые электролиты № 2—4 позволяют получать блестящие, с высокой износостойкостью сплавы золота с никелем.

В связи с применением нерастворимых анодов электролиты корректируют периодическим или непрерывным добавлением 10—15 %-ного раствора $KAg(CN)_2$.

Электролиты № 5—7 применяют для осаждения сплавов золота с содержанием серебра соответственно (мас. доля, %) 2,5—27,5; 7,5—12,5 и 5—10. Износостойкость таких покрытий составляет соответственно 450, 400 и 300 ч, по сравнению с покрытиями золотом, а удельное электрическое сопротивление 8,9; 8,0 и 5,0 мкОм·см. Электролит № 5 применяют в процессе двухслойного золочения корпусов часов, а электролиты № 6 и 7 — для покрытия слаботочных контактов.

Наибольшее влияние на состав осадков, получаемых из электролитов № 5—7, оказывает соотношение золота и серебра. Введение в электролит соли никеля или тиосульфата увеличивает блеск осадков.

Золотосеребряные сплавы наносят только на подслои серебра, золота или сплавов золота.

Приготовление электролитов № 5—7 осуществляют из растворов комплексных солей золота и серебра.

Из электролита № 8 осаждают золотомедные сплавы значительной толщины (20 мкм и более), обладающие наибольшей твердостью среди всех двойных сплавов на основе золота. К тому же цвет получаемых покрытий при массовой доле золота в сплаве, равной 85 %, близок к цвету металлургического золота 583-й пробы. В связи с этим электролит очень широко применяли при защитно-декоративной отделке корпусов часов и ювелирных изделий. В настоящее время он в значительной мере вытеснен более стабильными и удобными в эксплуатации электролитами, обеспечивающими получение высокодекоративных сплавов $Au-Co$ и $Au-Ni$.

Содержание Au в покрытии увеличивается при повышении температуры и концентрации золота в электролите, введении перемешивания. Повышение

плотности тока повышает содержание меди в сплаве.

Электролит готовят из растворов комплексных цианистых солей Au и Cu . Уменьшение концентрации золота и Cu во время эксплуатации электролита компенсируют введением корректировочного раствора. Значение pH регулируют 15 %-ным раствором H_3PO_4 .

В электролите № 9 производят осаждение сплава $Au-Sb$, применяемого главным образом для покрытия электрических скользящих контактов и транзисторов.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ЗОЛОЧЕНИЯ

Золотые покрытия наносят непосредственно на Cu и медные сплавы, ковар, Ag , медные серебряные и никелевые покрытия. Наиболее часто золочение производят по подслою серебра.

Схема технологического процесса нанесения покрытий золотом и его сплавами в основном аналогична схеме серебрения (см. рис. 2) и часто включает ее в себя.

При длительной (3—6 мес.) эксплуатации лимоннокислых электролитов в них накапливаются катионы калия до 20—25 г/л, а также железо и продукты разложения компонентов (в основном лимонной кислоты). В результате этого электролиты густеют, снижается выход металла по току, увеличивается pH, ухудшается качество осадков. Для устранения этого явления рекомендуется удалять избыток катионов с помощью применения катионитовых мембран методом электролиза. В противном случае электролиты заменяют свежими, а из отработанных регенерируют золото.

Некачественные осадки удаляют анодным растворением золота в растворе, содержащем 50 г/л цианистого калия, при температуре 15—35 °C и плотности тока $1-1,5 A/dm^2$, в серной кислоте ($\rho = 1,82 \div 1,84 \text{ г/см}^3$) при $i_a = 3 \div 7 A/dm^2$ или в растворе HCl (50 г/л) при $i_a = 0,1 \div 1 A/dm^2$. В качестве катодов применяют в первом растворе стальные пластины, а во втором — листовую свинец. Наличие воды в серной кислоте недопустимо, так как

разбавленная H_2SO_4 растворяет основную металл. Растворение золота происходит при напряжениях 4—5 В. Признаком полного удаления его является повышение напряжения на ванне до 11—12 В.

Наиболее прогрессивным методом регенерации отработанных растворов золочения и промывных вод ванн улавливания является метод экстракции золота органическими растворами.

В качестве экстрагента используют раствор следующего состава (мл/л):

тринакклиламин ($\rho = 1,62 \text{ г/см}^3$)	94
дециловый спирт	20
перхлорэтилен, л	1

Резэкстракцию производят 3 %-ным раствором KOH . Перед регенерацией золотосодержащие растворы тщательно фильтруют, а после регенерации проверяют на полную извлечение золота качественной реакцией.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРОЦЕССЕ РОДИРОВАНИЯ

Родий химически стоек во всех кислотах, щелочах, царской водке. На него не действуют при нормальной температуре галогены, сероводород и другие сернистые соединения. Только в высокодробном состоянии — черни он может быть растворен в царской водке и горячем концентрированном растворе H_2SO_4 , в расплавах окислого сернокислого калия, $Ва_2O$, хлористого натрия в присутствии газообразного хлора.

По коэффициенту отражения света родий уступает Ag , но этот коэффициент постоянен во времени и не изменяется даже при нагревании до 500 °C.

Родиевые покрытия отличаются большой твердостью, хорошо сопротивляются механическому изнашиванию и стабильно сохраняют электрические параметры (довольно высокую электропроводимость, сравнительно низкое переходное сопротивление). Они беспористы при толщинах 0,6—2,0 мкм.

Существенным недостатком их являются большие внутренние напряжения, приводящие в толстых покрытиях к появлению микропор и микротрещин.

Для родирования применяют главным образом сернокислые электролиты, которые стабильны в работе, легко регенерируются и обеспечивают полу-

чение покрытий до 50 мкм. Фосфорнокислые электролиты, обладающие меньшей агрессивностью, позволяют получать покрытия с большим коэффициентом отражения, однако толщиной, не превышающей 1 мкм.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ РОДИРОВАНИЯ

Получаемые осадки родия могут быть блестящими только при нанесении их тонким слоем на полированную блестящую основу. По мере увеличения толщины блеск их постепенно уменьшается. На матовой основе получают только матовые осадки. С повышением плотности тока и концентрации родия в электролите матовость покрытий увеличивается.

Повышение температуры и перемешивание электролитов смещают получение блестящих осадков в область более высоких плотностей тока. Аналогичное влияние оказывает и повышение содержания H_2SO_4 в электролите.

Родиевые осадки, полученные из электролитов, содержащих селенозную кислоту, включают в свой состав до 10 % селена, что приводит к повышению переходного сопротивления и снижению износостойкости их.

Осаждение родия из всех электролитов сопровождается значительной катодной поляризацией. С уменьшением концентрации Rh в электролите она увеличивается (рис. 7). Изменение содержания серной кислоты оказывает на нее меньшее влияние, а перемешивание электролита — более заметное.

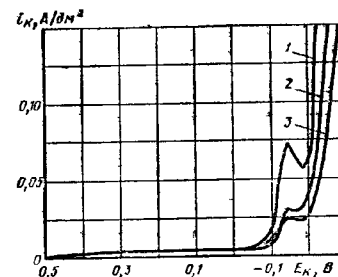


Рис. 7. Катодные поляризационные кривые, полученные при температуре 20 °C в электролите, содержащем 0,66 н. H_2SO_4 и Rh :
1 — 0,26 н.; 2 — 0,131 н.; 3 — 0,067 н.

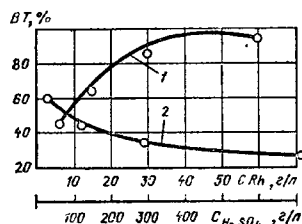


Рис. 8. Влияние концентрации Rh (1) и H₂SO₄ (2) на выход металла по току

Выход металла по току в наибольшей мере зависит от содержания родия в электролите. Влияние серной кислоты сказывается значительно меньше (рис. 8).

Повышение температуры электролита и его перемешивание приводят к возрастанию выхода родия по току, а повышение плотности тока — к снижению его (рис. 9).

Электролиты родирования очень чувствительны к примесям посторонних металлов и анионов. Особенно неблагоприятное влияние на качество осадков оказывают анионы хлора, цианиды и органические соединения.

Для практического использования рекомендуются следующие составы электролитов и режимы родирования (табл. 10).

Электролит № 1 применяют для осаждения покрытий толщиной ≤ 3 мкм, электролиты № 2, 3 — для получения осадков > 3 мкм. Во избежание появления пittingа осаждение покрытий из указанных электролитов рекомендуется производить при движении катодной штанги.

Приготовление электролита № 1 при

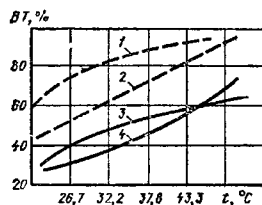


Рис. 9. Влияние температуры и перемешивания (1, 2) на выход Rh по току в электролите, содержащем (г/л) 8Rh₂(SO₄)₃ (в пересчете на металл), 52,8 мл/л H₂SO₄, 4,5 (NH₄)₂SO₄, при плотности тока (А/дм²): 1—0,6; 2, 3—1,25; 4—2,5

наличии готовой сернокислой соли родия сводится к растворению ее в обессоленной воде и добавлению необходимого количества H₂SO₄. Для устойчивости родиевого комплекса в раствор при перемешивании добавляют 10 мл/л 30 %-ной H₂O₂ и кипятят 10—15 мин.

Для приготовления электролита из RhCl₃ его растворяют в горячей (70—80 °C) обессоленной воде, подкисленной H₂SO₄, и добавляют к нему небольшими порциями при перемешивании горячей 40 %-ный раствор КОН из расчета 5,7 г КОН на 1 г RhCl₃ × 4H₂O. Проверяют полноту осаждения рония путем добавления к пробе раствора 2—3 капля фенолфталеина. Появление розового окрашивания свидетельствует о полном его осаждении в виде Rh(OH)₃. Осадку дают отстояться, многократно (10—12 раз) промывают его горячей водой (70—80 °C) методом декантации до отсутствия ионов хлора (проверяют качественной реакцией с азотнокислым серебром). Затем Rh(OH)₃ растворяют в расчетном коли-

10. Составы электролитов (г/л) родирования и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита		
	1	2	3
[Rh(OH) ₃] ₂ (SO ₄) ₃ (в пересчете на металл) H ₂ SO ₄ H ₂ S ₂ O ₈	4—6 48—52 —	20—35 120—160 2—4	20—35 120—160 2—4
t, °C	15—30	15—30	40—60
i, А/дм ²	0,4—0,6	0,3—0,5	1—2
СП, мкм/мин	0,05—0,1	0,04—0,07	0,2—0,4

11. Зависимость скорости разложения перекиси водорода от плотности тока

Плотность тока, А/дм ²	Скорость разложения Rh, г/(см ² ·ч)	Скорость разложения H ₂ O ₂ , г/(см ² ·ч)	Концентрация H ₂ O ₂ в электролите, г/л
20	0,002—0,005	~0,002	0,8—1,5
40	0,006—0,007	0,003—0,004	1,5—2,0
60	0,008—0,009	0,005—0,100	2,0—2,5

честве H₂SO₄, разбавленной 1 : 2, при температуре 70—80 °C в перемешивании. В случае неполного растворения Rh(OH)₃ доавляют 10 мл/л 30 %-ной H₂O₂. Избыток ее удаляют кратковременным кипячением электролита.

Приготовление электролитов № 2, 3 производят электрохимическим способом. Для этого металлический родий растворяют в H₂SO₄ в присутствии H₂O₂ под воздействием переменного тока промышленной частоты. Растворение производят в электролизе из термостойкого стекла.

Перед растворением его активируют в растворе HCl (1 : 2) переменным током при плотности тока 50 А/дм² в течение 5—10 мин, промывают водой, высушивают в сушильном шкафу при температуре 100 °C в течение 30 мин, охлаждают, взвешивают на аналитических весах и помещают в электролизер. Последний вставляют в термостат, заливают электролитом (серная кислота 50 г/л) и включают в сеть переменного тока промышленной частоты через понижающий трансформатор. Электролиз ведут в течение 10—20 мин при плотности тока 20—30 А/дм², после чего в электролиз по каплям добавляют рекомендуемое количество H₂O₂, рассчитанное согласно табл. 11. В дальнейшем в электролите по ерживают постоянной концентрации H₂O₂, исходя из данных о скорости разложения ее. После растворения необходимого количества Rh и доведения температуры до содержания H₂SO₄ электролит кипятят в течение 2—4 ч до полного удаления H₂O₂. Затем его переводят в рабочую ванну, доводят обессоленной водой до требуемого объема.

Из электролитов, приготовленных электрохимическим растворением родия, получают малонапряженные покрытия толщиной до 20 мкм и более.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА РОДИРОВАНИЯ

Электролиты родирования эксплуатируют с нерастворимыми анодами, в качестве которых используют Rh, Pt, платинированный титан, спектрально чистый графит (S_a : S_к = 1÷5).

В процессе эксплуатации электролитов вследствие большой агрессивности их часто наблюдается подтраивание основного металла (особенно при повышенной температуре), в результате которого в электролите накапливаются посторонние ионы металлов (Zn, Cu, Fe, Sn, Ag), отрицательно влияющие на качество покрытий. Вредное действие оказывают и следы органических примесей, вносимые поверхностями деталей (растворители и следы органических примесей, неомытые полировальные пасты и т. п.) или подвесных приспособлений, защищенных пластмассами, лаками.

Для удаления органических примесей в электролит вводят активный уголь марки БАУ или КАД, тщательно перемешивают, отстаивают не менее 12 ч и фильтруют. В отфильтрованный электролит вводят 1—2 г/л 30 %-ной H₂O₂ и кипятят до полного ее разложения.

Если электролит загрязнен ионами хлора, то для удаления их осаждают родий в виде гидрата окиси 40 %-ным раствором КОН. Выпавший осадок тщательно отмывают и используют для приготовления свежего электролита.

Для удаления примесей посторонних металлов в электролит с концентрацией родия 3—5 г/л при pH 2 (корректируют сухой гидроксидом калия) приливают 2 %-ный свежеприготовленный раствор диэтилдитиокарбамата натрия из расчета 25 мл раствора на 250 мл электролита. Раствор перемешивают, добавляют 10—15 мл CCl₄, взбалтывают в течение 3—5 мин и переносят соержимое в делительную воронку. После отстаивания экстракт карбонатов благородных металлов отделяют от родиевого электролита. Операцию повторяют несколько раз до полной очист-

ки. После этого электролит корректируют H_2SO_4 .

Экстракт карбаматов неблагородных металлов, содержащих 2—5 % общего количества родия, возбуждают с 2—3 %-ным раствором H_2SO_4 . При этом остатки родия переходят в водный раствор практически полностью при повторении операции 4—5 раз.

С никелированной латуни родий снимают путем анодного растворения в H_2SO_4 ($\rho = 1,62 \text{ г/см}^3$) при 30—40 °C и напряжении 6—7 В. Обработка может продолжаться до 1 ч. Отделившийся Rh, который плавится в электролите в виде металлических блесков, отфильтровывают, промывают и используют для приготовления электролитов.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРОЦЕССЕ ПАЛЛАДИРОВАНИЯ

Палладиевые покрытия, полученные способом катодного восстановления, характеризуются высокой твердостью, уступающей лишь твердости хромовых и родиевых покрытий, и износостойкостью, превышающей износостойкость родиевых и в десятки раз серебряных покрытий. Палладий стойк к воздействию влажной атмосферы и многих агрессивных сред, не тускнеет на воздухе при температуре до 300 °C, обладает высокими каталитической активностью и способностью к насыщению водородом (до 900 объемов на 1 объем металла), хорошо растворим в царской водке, а при нагревании — в HNO_3 и слабо — в концентрированной H_2SO_4 , сильно корродирует в HCl и H_3PO_4 , взаимодействует с влажными Cl_2 и Br_2 , может быть переведен в раствор электрохимическим растворением в HCl . Из металлов платиновой группы он менее дефицитен, и стоимость его ниже, чем других металлов.

Палладиевые покрытия получили довольно широкое применение для защиты от коррозии, повышения износостойкости и сохранения электрических характеристик преимущественно трущихся контактных деталей в электротехнике, радиотехнике, в производстве средств связи.

Осаждение палладия осуществляют электрохимическим способом из различных электролитов, в которых получаемый металл находится в виде ком-

плексных соединений. Разработаны также процессы электроосаждения сплавов Pd—Ni и Pd—Co по химическое галладрование, основанное на восстановлении металла гидразинном. Но практическое значение их весьма ограничено.

Палладиевые покрытия наносят на детали из Cu, Ag, их сплавов, а также на серебряные и никельевые покрытия.

Основные затруднения при нанесении палладиевых покрытий связаны с высокими внутренними напряжениями в осадках, приводящими к появлению трещин.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ ПАЛЛАДИРОВАНИЯ

Наибольшее промышленное применение для получения палладиевых покрытий получили аминоклористые, фосфорнокислые и сульфаминовые электролиты.

Аминоклористые электролиты. По сравнению с другими они обеспечивают получение наиболее эластичных покрытий толщиной до 15 мкм (до 5 мкм — полублестящих, свыше 5 мкм — матовых).

Внешний вид палладиевых покрытий и допустимые плотности тока в значительной мере зависят от содержания основных компонентов (рис. 10).

Внутренние напряжения осадков из этих электролитов возрастают с увеличением плотности тока, концентрации Pd в растворе и продолжительности электролиза и находятся в пределах 200—400 МПа, что меньше, чем у осадков, получаемых из фосфорнокислых электролитов.

Выход Pd по току в аминоклористых электролитах уменьшается с увеличением плотности тока и тем больше, чем меньше концентрация Pd в электролите (рис. 11). В концентрированных по палладию электролитах он приближается к 100 %.

Рассеивающая способность аминоклористых электролитов значительно ниже, чем фосфорнокислых, но превышает рассеивающую способность электролитов никелирования.

Влияние содержания основных компонентов электролитов на катодную поляризацию представлена на рис. 12.

В процессе электролиза на аноде происходят выделения Cl_2 и O_2 , что вызывает непрерывное понижение pH раствора, и в результате этого может образоваться нерастворимый диаминхлорид палладия, покрывающий анод пассивной желтой пленкой. Добавление аммиака переводит его в хорошо растворимый тетрааминхлорид палладия.

Чтобы стабилизировать работу электролита, иногда электролиз проводят с разделением катодного и анодного пространства керамической диафрагмой, а в качестве анолита применяют раствор следующего состава (г/л):

$(NH_4)_2CO_3$	10
$(NH_4)_2SO_4$	20
NH_4OH (25 %-ный)	45 мл/л

Фосфорнокислые электролиты. Они обладают большей стабильностью и меньшей чувствительностью к примесям, чем аминоклористые. Но они малопродуктивны, применимы для нанесения тонких (до 2 мкм) покрытий, требуют нагрева.

Выход палладия по току в фосфорнокислых электролитах с малой концентрацией палладия резко уменьшается при увеличении плотности тока и незначительно изменяется в концентрированных электролитах (5—10 г/л Pd).

Сульфаминовые электролиты. Они позволяют получать плотные полублестящие осадки палладия толщиной до 50 мкм и более, не содержащие трещин и прочно сцепленные с основой. Они менее чувствительны к примесям, чем аминоклористые.



Рис. 10. Зависимость внешнего вида осадков палладия толщиной 5 мкм от плотности тока и состава аминоклористых электролитов (г/л):

1 — 7,5Pd, 7,5NH₄Cl; 2 — 8Pd, 8NH₄Cl; 3 — 10Pd, 10NH₄Cl; 4 — 20Pd, 20NH₄Cl; 5 — 30Pd, 30NH₄Cl; 6 — 30Pd, 20NH₄Cl; А — светлые осадки; Б — блестящие; В — полублестящие; Г — матовые шероховатые; Д — темно-серые с наростами; Е — темные

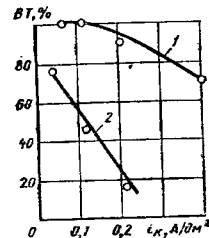


Рис. 11. Зависимость выхода палладия по току в аминоклористом электролите от плотности тока при концентрации палладия (г/л):

1 — 10; 2 — 1

Катодный выход металла по току в сульфаминовом электролите составляет ~50 % и незначительно возрастает с повышением концентрации палладия в электролите. С увеличением содержания азотистокислого натрия от 10 до 200 г/л катодный выход по току уменьшается с 54 до 34 %. Содержание сульфаминовокислого аммония почти не влияет на выход палладия по току.

При увеличении катодной плотности тока выход по току снижается, и образуется пitting.

Составы электролитов и параметры палладрования приведены в табл. 12.

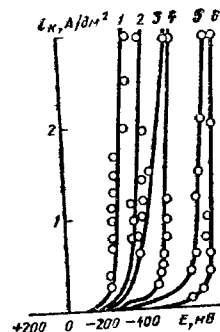


Рис. 12. Влияние содержания компонентов электролита и плотности тока на катодную поляризацию в аминоклористом электролите, содержащем (г/л):

1 — 10Pd, 2 — 40Pd, 3 — 10Pd, 10NH₄Cl; 4 — 40Pd, 40NH₄Cl; 5 — 10NH₄Cl, 6 — 40NH₄Cl

12. Составы электролитов палладирования (г/л) и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита			
	1	2	3	4
PdCl ₂ (в пересчете на металл)	20—30	4—6	3—10	10—14
NH ₄ Cl	15—30	15—18	—	40—50
Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	—	—	100—130	—
(NH ₄) ₂ HPO ₄	—	—	15—25	—
Кислота бензойная C ₆ H ₅ COOH	—	—	2,5—3,0	—
NaNO ₂	—	—	—	50—80
NH ₄ NH ₂ SO ₂	—	—	—	80—100
Ангидрид малеиновый C ₄ H ₂ O ₂	0,12—0,18	—	—	—
Хинолин C ₉ H ₇ N	0,08—0,15	—	—	—
pH	8,5—9,5	8,2—9,5	6,0—7,0	8,0—9,0
t, °C	15—30	18—25	50—60	28—32
i _к , А/дм ²	0,5—1,5	0,2—0,3	0,1—0,2	1,0—1,5
СП, мм/мин	0,13—0,40	0,05—0,07	0,02—0,03	0,2—0,3

Электролит № 1 применяют для нанесения палладиевых покрытий на детали простой и средней конфигурации при обработке их на подвесках и насыпью; электролит № 2 — для получения покрытий толщиной более 5 мкм на деталях, обрабатываемых на подвесках. В электролите № 3 наносят блестящие покрытия толщиной 2 мкм на детали сложной конфигурации при обработке их на подвесках. Электролит № 4 используют для получения покрытий толщиной 5—20 мкм при палладировании на подвесках.

Электролиз во всех электролитах ведут с применением нерастворимых анодов из платинированного Ti, графита или Pd. Соотношение анодной и катодной поверхностей от 2 : 1 до 3 : 1. Анодная плотность тока в электролитах № 1, 2 составляет 0,05—0,15 А/дм². В электролите № 1 допускается увеличивать содержание NH₄Cl до 60 г/л и исключать из его состава малеиновый ангидрид и хинолин.

Для приготовления аммиохлористых электролитов № 1, 2 PdCl₂ постепенно при нагревании растворяют в 25 %-ном аммиаке до исчезновения образующегося осадка оранжевого цвета и получения прозрачного желтого раствора тетрааммохлорида палладия (для растворения 1 г PdCl₂ требуется ~6 мл NH₄OH). Полученный раствор фильтруют, добавляют необходимое количество воды и NH₄Cl, после чего доводят раствором NH₄OH pH до требуемого значения и вводят в электролит

№ 1) малеиновый ангидрид, растворенный в небольшом количестве электролита, и хинолин.

Для приготовления фосфорнокислого электролита № 3 готовят раствор тетрааммохлорида палладия, как указано выше. Раствор фильтруют и добавляют к нему концентрированную HCl из расчета 5 мл на 1 г Pd. Раствор перемешивают до полного выпадения палладия в осадок в виде диаминохлорида оранжевого цвета. После проверки на полноту осаждения палладия осадок отфильтровывают, 4—5 раз промывают 2 %-ным раствором HCl и 1—2 раза холодной водой. Затем расчетные количества Na₂HPO₄ · 12H₂O и (NH₄)₂HPO₄ растворяют в половинном объеме воды, кипятят 15—20 мин, фильтруют и в полученный раствор вводят небольшими дозами при перемешивании диаминохлорид палладия. После полного растворения последнего добавляют бензойную кислоту, предварительно растворенную в небольшом количестве электролита, и доводят объем до заданного.

Приготовление сульфаминового электролита палладирования осуществляют следующим образом. Расчетные количества NH₄Cl и NaNO₂ растворяют в воде (в 1/2 объема электролита). К ним добавляют отдельно приготовленный раствор тетрааммохлорида палладия и раствором аммиака доводят значение pH до 8—9. К полученному раствору добавляют расчетное количество сульфаминовой кислоты, пред-

варительно растворенной в минимальном объеме воды, доводят объем электролита до требуемого и корректируют pH. Электролит выдерживают при температуре 30—32 °C в течение 6 ч и прорабатывают на инертных электродах при катодной плотности тока 1—2 А/дм² в течение 2—4 ч.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ПАЛЛАДИРОВАНИЯ

Загрузку деталей в ванну палладирования часто производят под током, в 2—3 раза превышающим расчетный. Спустя 0,5—1 мин его понижают до нужного значения.

При накоплении в электролите примесей регенерацию Pd производят методом восстановления его гидразингидратом. Для этого к нагретому до 40 °C электролиту осторожно при перемешивании приливают гидразингидрат (из расчета 30—40 мл на 1 л раствора) до полного восстановления палладия.

Осадку дают отстояться, проверяют полноту осаждения палладия и тщательно отмывают от гидразингидрата горячей обессоленной водой. Полученный металлический Pd высушивают в сушильном шкафу, переносят в фарфоровую чашку, прокалывают при температуре 1000 °C в течение 1—2 ч и используют для приготовления электролита путем растворения его в царской водке или в концентрированной HCl с добавлением 16—20 мл/л H₂O₂.

Для улучшения сцепления Pd с основой производят термообработку покрытий на воздухе при температуре 200—230 °C в течение 2 ч.

Дефектные палладиевые покрытия на деталях из стали, меди, латуни или серебра удаляют анодным растворением их в растворе состава (г/л):

NaCl	50
NaNO ₂	20
HCl (ρ = 1,19 г/см ³)	До
Режим работы:	pH 4—5
i _а = 0,4 ± 0,6 А/дм ² .	t = 50 ± 35 °C;

ОСАЖДЕНИЕ In и СПЛАВОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Индий. Этот металл обладает ценными физико-механическими свойствами, что обусловило разнообразное его применение во многих областях науки и техники. Электролитические покрытия индия благодаря хорошей пластичности легко поддаются различным способам обработки.

В настоящее время индий наиболее широко применяется в производстве полупроводников и в авиационной промышленности.

Индий — мягкий пластичный металл с плотностью 7,31 г/см³, температурой плавления 156 °С. Он растворим в серной, соляной, азотной кислотах. Металлический индий поставляется по ГОСТ 10297—75*.

Наряду с индиевыми покрытиями применяются покрытия сплавами, содержащими индий, которые обладают рядом ценных свойств.

Составы сульфатных электролитов для осаждения индия даны в табл. 1.

1. Составы электролитов для осаждения индия (г/л) и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита		
	1	2	3
In ₂ (SO ₄) ₃	50	50—70	20
Na ₂ SO ₄	10	10—15	10
Al ₂ (SO ₄) ₃	12	—	—
Желатина	0,0075	—	—
<i>i</i> _к , А/дм ²	3	1—2	1—2
<i>t</i> , °С	18—20	18—20	18—20
pH	2—2,7	2—2,7	2—2,7
Аноды	Индий Свинец	Индий Графит	Индий Коррозионно-стойкая сталь

Из электролита № 1 индий осаждается с выходом по току 60—80 %. Сернистый алюминий поддерживает pH электролита. Сульфат натрия повышает электропроводимость электролита и рассеивающую способность. Добавка желатины улучшает качество покрытий, но снижает выход металла по току. Для электролита № 2 выход по току составляет 60—80 %. В электролит № 3 вводится H₂SO₄ до pH 2—2,7.

Борфтористоводородные электролиты имеют следующий состав (г/л):

In(BF ₄) ₃	20—230
H ₂ BO ₃	20—30
NH ₄ BF ₄	40—50
Столярный клей	1—2
Режим осаждения: <i>i</i> _к = 0,5 ÷ +2 А/дм ² ; <i>t</i> = 18±20 °С; pH 1—2; аноды — металлический индий; можно комбинировать растворимые и нерастворимые аноды; необходимо строго поддерживать pH электролита.	

Отличительная особенность борфтористоводородных электролитов — высокая чувствительность к примесям. Рекомендуется в процессе эксплуатации подвергать электролиты очистке с помощью активированного угля.

Сульфаматные электролиты применяют часто для получения индиевых покрытий. Состав таких электролитов следующий (г/л):

In(SO ₂ NH ₂) ₂	105
NaSO ₂ NH ₂	150
HSO ₂ NH ₂	26
NaCl	45
C ₆ H ₅ O ₁₂	8
триэтанолламин	2,3
Режим осаждения: <i>i</i> _к = 10 А/дм ² ; <i>t</i> = 18±20 °С; pH 2,5.	

Электролит обладает высокой рассеивающей способностью, стабилен в работе, нетоксичен. Резко снижается выход металла по току в процессе работы. Электролит следует обрабатывать активированным углем.

Хлоридные электролиты имеют следующий состав (г/л):

InCl ₃	63
NaCl	8
(H ₂ N) ₂ CS	0,4—0,6
желатина	1,5—2,0
Режим осаждения: <i>i</i> _к = 1 А/дм ² ; <i>t</i> = 18±20 °С.	

Можно применять более концентрированный электролит следующего состава (г/л):

InCl ₃	230
NH ₄ Cl	160
Столярный клей	1
Режим осаждения: <i>i</i> _к = 16 А/дм ² ; <i>t</i> = 18±20 °С; ВТ = 98,6 %.	

Цианистые электролиты также применяют для электроосаждения индия. Их составы приведены в табл. 2.

Аммиачно-тартарный электролит имеет следующий состав (г/л):

In ₂ (SO ₄) ₃ (в пересчете на металл)	20
гидроокисный натрий	250
(NH ₄) ₂ SO ₄	80
NH ₄ OH (2 %-ный раствор)	9,0—10,5
до pH	9,0—10,5
Режим осаждения: <i>i</i> _к = 0,5 ÷ +3 А/дм ² ; <i>t</i> = 18±20 °С; аноды — металлический индий.	

Их рассеивающая способность выше, чем у сернистых электролитов. Покрытия имеют хорошее сцепление с медью и сталью.

Полиэтиленполиаминовый электролит имеет состав (г/л):

In ₂ (SO ₄) ₃ (в пересчете на металл)	10—25
полиэтиленполиамин	80—120

2. Составы цианистых электролитов (г/л) и режимы осаждения

Компоненты электролита и режим	№ электролита					
	1	2	3	4	5	6
In	16	33	38	33	33	30
KCN	133	60	90	160	160	150
KOH	33	30	20	30	30	30
Клей	16	20	20	15	30	20
pH	12	13,1	10,0	10,9	10,9	10,9
<i>i</i> _к , А/дм ²	1,5—3,0	1,5—3,0	1,5—3,0	1,5—3,0	1,5—3,0	1,5—3,0
<i>t</i> , °С	18—20	18—20	18—20	18—20	18—20	18—20
ВТ, %	45	36	94	94	87	74
Аноды	Сталь	Сталь	Сталь	Сталь	Сталь	Сталь

(NH₄)₂SO₄ 6
Режим осаждения: *i*_к = 0,5 ÷ +3 А/дм²; *t* = 18±20 °С; pH 10—11,5; аноды — латунные; ВТ = 40÷60 %.

Пирофосфатный электролит имеет следующий состав (г/л):

InCl ₃ (в пересчете на металл)	20—30
K ₄ P ₂ O ₇	100—60
винная кислота	20—50
NH ₄ Cl	1,6—50
Режим осаждения: <i>i</i> _к = 0,5 ÷ +1,0 А/дм ² ; <i>t</i> = 20±30 °С; pH 11,5	

Трилонатный электролит имеет следующий состав (г/л):

In ₂ (SO ₄) ₃ (в пересчете на металл)	15—20
трилон Б	80—100
(NH ₄) ₂ SO ₄	80—100
Режим осаждения: <i>i</i> _к = 18 ÷ +20 °С; <i>i</i> _к = 0,5÷1,5 А/дм ² ; pH 8—10; аноды — металлический инд.	

Покрытие получается светлыми с хорошим сцеплением с медью и сталью. Сплавы на основе индия. Широко применяются следующие электролитические сплавы индия с цинком, кадмием, цинком, никелем, серебром, сурьмой, висмутом, галлием, таллием и медью.

Сплав In—Ag получается из электролита следующего состава (г/л):

Ag металлическое	5—10
In металлический	20
KCN	50
глюкоза	40
Режим осаждения: <i>i</i> _к = 0,2 ÷ +1,0 А/дм ² ; <i>t</i> = 18±20 °С	

Перемешивание электролита резко повышает содержание в сплаве серебра. Сплав содержит до 10 % индия.

3. Составы сульфатных электролитов (г/л) и режимы осаждения

Компоненты раствора и режим	Сплавы			
	In—Zn (до 76 % Zn)	In—Cd (30—50 % Cd)	In—Tl (12,6— 22,4 % Te)	In—Ni (40—60 % Ni)
H ₂ SO ₄ 4	50	50	50	50
In металлический	10	20	15	0,8—7
ZnSO ₄ (в пересчете на металл)	10	—	—	—
CdO (в пересчете на металл)	—	1—2	—	—
Tl ₂ (SO ₄) ₂	—	—	0,75—1,5	—
NiSO ₄	—	—	—	100
Столярный клей или желатина	—	2—3	—	—
<i>i</i> _к , А/дм ²	1—2	0,5—2	5	1—10
<i>t</i> , °С	40—50	30—40	50—80	30—60

Соосаждение индия с серебром на 40 % повышает твердость серебряных покрытий.

Сплавы In с Zn, Cd, Tl и Ni получают из электролитов, составы которых приведены в табл. 3.

Сплав In—Zn (2—5 % In) получают из электролита следующего состава (г/л):

In ₂ (SO ₄) ₃ (в пересчете на металл)	0,5—2
ZnSO ₄ (в пересчете на металл)	20—30
(NH ₄) ₂ SO ₄	25—35
Na ₂ SO ₄	50—70
виннокислый натрий	20—80
NH ₄ OH (25 %-ный)	0,25 л
Режим осаждения: <i>i</i> _к = 0,5 ± ±1,0 А/дм ² ; pH 9,0—10,5; <i>t</i> = 18 ± 25 °С; ВТ = 80 ± 90 %.	

Сплав In—Ni, содержащий 18—35 % никеля, получают из электролита следующего состава (г/л):

In ₂ (SO ₄) ₃ (в пересчете на металл)	4
NiSO ₄	40
виннокислый натрий	60
Na ₂ SO ₄	50
(NH ₄) ₂ SO ₄	20
NaCl	40
NH ₄ OH (25 %-ный)	0,2 л
Режим осаждения: <i>i</i> _к = 0,05 ± ±0,2 А/дм ² ; <i>t</i> = 18 ± 25 °С.	

Сплав In—Pb, содержащий 5—50 % индия, получают из электролита следующего состава (г/л):

виннокислый натрий	25—300
InCl ₃	13,5
PbCl ₂	8—33
NiCl ₂	8—100
пептон	7—10
желатина	2,3
Режим осаждения: <i>i</i> _к = 0,1 А/дм ² ; <i>t</i> = 70 °С; pH 10,1—10,3.	

Увеличение содержания в сплаве индия может быть достигнуто повышением

ем концентрации свинца в растворе, увеличением плотности тока и снижением температуры раствора.

Для устранения пассивации анодов в электролиты вводится большее количество хлористого натрия.

Сплав In—Cd, содержащий 4—75 % кадмия, получают из электролита следующего состава (г/л):

In ₂ (SO ₄) ₃	5—45
CdSO ₄	8—75
полиэтиленимполламин	140—180
(NH ₄) ₂ SO ₄	100—300
Режим осаждения: <i>i</i> _к = 0,5 ± ±15 А/дм ² ; pH 9,3—9,7.	

Сплав In—Sn, содержащий 3—16 % олова, получают из электролита следующего состава (г/л):

In(BF ₄) ₃ (в пересчете на металл)	43—45
SrCl ₂ (в пересчете на металл)	4,5
HBF ₄	10—15
H ₂ BO ₃	10—15
NH ₄ F	5,5—6,0
(NH ₄) ₂ SO ₄	20
Режим осаждения: <i>i</i> _к = 0,25 ± ±0,5 А/дм ² ; pH 1,0—1,1; <i>t</i> = 18 ± 25 °С.	

ОСАЖДЕНИЕ Bi, Sb, As, Mn, Re, Se

Висмут — блестящий, розовато-белый хрупкий металл. Плотность 9,84 г/см³, температура плавления 271,5 °С. На воздухе при комнатной температуре не окисляется.

На висмут не действуют HCl и разбавленая H₂SO₄. Висмут растворяется в HNO₃ и в горячей концентрированной H₂SO₄.

Для осаждения висмута рекомендуются электролиты следующего состава (г/л):

Bi(NO ₃) ₃	16—20
лимоннокислый аммоний	20—25
трилон Б	150—170
клей столярный	2,5—3
Режим осаждения: <i>i</i> _к = 0,5 ± ±1,0 А/дм ² ; <i>t</i> = 18 ± 25 °С; pH 9—9,5; ВТ = 25 %; аноды — уголь.	

Кроме электролита, приведенного выше, применяется для осаждения висмута и электролит на основе ЭДТА следующего состава (г/л):

BiCl ₃ · H ₂ O	48
K ₄ P ₂ O ₇	200
этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА)	150
декстрин	10
Режим осаждения: <i>i</i> _к = 1,5 А/дм ² ; <i>t</i> = 25 ± 30 °С; pH 10.	

Электролит имеет некоторые особенности приготовления. Необходимо растворить K₄P₂O₇ и ЭДТА в воде при 70 °С, затем добавить BiCl₃ · H₂O, выдержать раствор при 70 °С в течение 1 ч, после этого довести pH раствора до 10 и затем добавить раствор декстрина.

Сурьма — серебристо-белый хрупкий металл с плотностью 6,68 г/см³. Он применяется для нанесения покрытий на сталь, железо, цинк.

Коррозионная стойкость Sb близка к коррозионной стойкости Ni.

Сурьма не пассивируется в неорганических кислотах, в органических кислотах устойчива.

Для осаждения сурьмы применяют очень агрессивный электролит следующего состава (мл/л):

SbCl ₅	400 г/л
H ₂ SO ₄	150
HF	500
H ₂ O	350
Режим осаждения: <i>i</i> _к = 1 ± ±2 А/дм ² ; <i>t</i> = 25 ± 30 °С.	

Мышьяк — применяют для осаждения покрытий из электролита следующего состава (г/л):

As ₂ O ₃	120
NaOH	120
NaCN	3,8
Режим осаждения: <i>i</i> _к = 0,5 ± ±5 А/дм ² ; <i>t</i> = 20 ± 25 °С.	

Марганец и сплавы на его основе широко применяются для нанесения покрытий с целью защиты метал-

4. Состав электролитов (г/л) и режимы осаждения марганца

Компоненты электролита и режим	№ электролита	
	1	2
MnSO ₄	100	200
(NH ₄) ₂ SO ₄	75	150
NH ₄ CNS	60	—
(NH ₄) ₂ SeO ₄	—	0,1
pH	4—5,5	2,5
<i>t</i> , °С	25	25
<i>i</i> _к , А/дм ²	До 28	4—5
ВТ, %	—	84—86

лов от коррозии. В табл. 4 приведены состав электролитов и режимы осаждения покрытий марганцем.

В целях получения покрытий с новыми свойствами осаждают сплавы марганца с рядом металлов.

Для получения покрытий сплавом марганец — кобальт применяют электролит следующего состава (г/л):

MnSO ₄	200
(NH ₄) ₂ SO ₄	75
CoSO ₄	1—30
Режим осаждения: <i>t</i> = 18 °С; pH 4,5—7,5; <i>i</i> _к = 10 ± 30 А/дм ² .	

Для получения покрытий сплавом марганец — никель применяют электролит следующего состава (г/л):

MnSO ₄	200
(NH ₄) ₂ SO ₄	75
NiSO ₄	1—25
Режим осаждения: <i>t</i> = 18 °С; pH 6—7,5; <i>i</i> _к = 10 ± 30 А/дм ² .	

Сплав марганец — железо получают из электролита следующего состава (г/л):

MnSO ₄	200
(NH ₄) ₂ SO ₄	75
FeSO ₄	1—30
Режим осаждения: pH 4—7,5; <i>i</i> _к = 10 ± 30 А/дм ² ; <i>t</i> = 18 °С.	

Рений и сплавы на его основе также применяются для нанесения покрытий на металлы.

Для получения покрытий рением применяют электролит следующего состава (г/л):

KReO ₄	10
H ₂ SO ₄	1—2
Режим осаждения: pH 1—2,5; <i>t</i> = 70 °С; <i>i</i> _к = 6 ± 8 А/дм ² ; аноды — золото, платина, хромоникелевая сталь.	

5. Составы электролитов (г/л) и режимы осаждения сплава W—Co

Компоненты электролита и режим	№ электролита		
	1	2	3
Na ₂ WO ₄	70	85	22
CoSO ₄	60	9,3	19
Лимонная кислота	66	—	—
NaOH	—	—	11
NH ₄ OH (25%-ный раствор) (NH ₄ HSO ₄)	До pH 7	До pH 11	30—40 мл/л 250—300
t, °C	70	75	50—60
i _к , А/дм ²	2—5	1—20	8—12
pH	7	11	11
BT, %	25	45—50	35

Для осаждения сплава рений—никель с содержанием Re в сплаве от 78 до 90 % применяют электролит следующего состава (г/л):

Na ₂ SO ₄	56
KReO ₄	10
лимонная кислота	66
NH ₄ OH (25 %-ный раствор) до pH 8	—

Режим осаждения: t = 70 °C; i_к = 5 А/дм²; аноды — золото, платина, хромоникелевая сталь.

Селен применяется для получения покрытий; причем селен при электроосаждении получается аморфным. Эти покрытия получают из электролита следующего состава (г/л):

SeO ₂ (IV)	350
диурисульфат натрия	1

Режим осаждения: t = 20—40 °C; i_к = 0,1—0,4 А/дм².

ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ W И Mo

Особый интерес представляет процесс электроосаждения сплавов W и Mo, так как в чистом виде эти металлы не осаждаются из водных растворов. В табл. 5 представлены составы и режимы осаждения сплава W—Co из некоторых электролитов.

Для осаждения сплава W—Fe применяют электролит следующего состава (г/л):

Na ₂ WO ₄	60
FeSO ₄ · (NH ₄) ₂ SO ₄ · 6H ₂ O	14
Fe ₂ (SO ₄) ₃ · (NH ₄) ₂ SO ₄ · 6H ₂ O	16
лимонная кислота	6,6
NH ₄ OH (25 %-ный раствор)	До pH 8

Режим осаждения: t = 70 °C; i_к = 5 А/дм².

Для получения покрытий сплавом Mo—Ni применяют несколько различных электролитов, приведенных в табл. 6.

Для осаждения сплава Mo—Co применяют электролит следующего состава (г/л):

Na ₂ MoO ₄	4
CoSO ₄	60
лимонная кислота	66
NH ₄ OH (25 %-ный раствор)	До pH 4—6

Режим осаждения: t = 25—70 °C; i_к = 10—22,5 А/дм².

Для осаждения сплава Mo—Fe используют электролит следующего состава (г/л):

Na ₂ MoO ₄	4
FeSO ₄	60
лимонная кислота	66

Режим осаждения: t = 22 °C; pH 6,0; i_к = 10—22 А/дм²; BT = 40 %.

Сплав Co—W—Mo с 66 % Co, 21 % Mo и 13 % W получают из электролита следующего состава (г/л):

CoSO ₄	65
Na ₂ WO ₄	53
Na ₂ MoO ₄	14
лимонная кислота	60

Режим осаждения: pH 4,0; t = 25 °C; i_к = 5 А/дм²; BT = 73 %.

6. Составы электролитов (г/л) и режимы осаждения сплавов Mo—Ni

Компоненты электролита и режим	№ электролита	
	1	2
Na ₂ MoO ₄	25	4
NiSO ₄	15	60
Лимонная кислота	—	66
Калий, натрий винно-пихисный NH ₄ OH (25 %-ный раствор)	200	—
pH	10—10,5	8—9
t, °C	25—40	25—70
i _к , А/дм ²	7—10	10—22
BT, %	35	40—50

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богоряд Л. Я. Хромирование. Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1984, 96 с.
2. Буркат Г. К. Серебрение, золочение, палладирование и родирование. Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1984, 86 с.
3. Вячеславов П. М. Электролитическое осаждение сплавов. Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1977, 143 с.
4. Гальванотехника благородных и редких металлов/П. М. Вячеславов, С. Я. Грилихес, Г. К. Буркат, Е. Г. Круглова. Л.: Машиностроение, Ленинград. отд-ние, 1970, 248 с.
5. Герасименко А. А., Микитюк В. И. Определение параметров электрохимических процессов осаждения покрытий М.: Metallurgia, 1980, 110 с.
6. Грилихес С. Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов. Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1983, 102 с.
7. Грилихес С. Я. Электрохимическое полирование. Л.: Машиностроение, 1976, 208 с.
8. Добов Д. Электрохимические константы: Справочник для электрохимиков М.: Мир, 1980, 365 с.
9. Емельянов М. И., Герасименко А. А. Защита машин от коррозии в условиях эксплуатации. М.: Машиностроение, 1980, 224 с.
10. Жук И. П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Metallurgia, 1976, 472 с.
11. Ильин В. А. Цинкование, кадмирование, оловянирование и свинцевание. Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1983, 87 с.
12. Инженерная гальванотехника в приборостроении/Под ред. А. М. Гинберга М.: Машиностроение, 1977, 512 с.
13. Каданер Л. И. Электроосаждение благородных ридких металлов. Киев: Техника, 1968, 192 с.
14. Каданер Л. И. Справочник по гальванотехнике. Киев: Техника, 1976, 252 с.
15. Комплексные электролиты в гальванотехнике Б. А. Пурин, В. А. Цера, Э. А. Озола, И. А. Витина. Рига: Лиесма, 1978, 267 с.
16. Крузенштерн А. Гальванотехника драгоценных металлов. М.: Metallurgia, 1974, 134 с.
17. Кудрявцев И. Т. Электролитические покрытия металлами. М.: Химия, 1979, 352 с.
18. Лайнер В. И. Защитные покрытия металлов. М.: Metallurgia, 1974, 559 с.
19. Лобанов С. А. Практические советы гальвану. Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1983, 248 с.
20. Макарова Н. А., Лебедева М. А., Набокова В. Н. Металлопокрытия в автомобилестроении. М.: Машиностроение, 1977, 293 с.
21. Медков М. П., Швецов А. Н., Мелкова И. М. Восстановление автомобильных деталей твердым железом. М.: Транспорт, 1982, 198 с.
22. Михайлов А. А. Обработка деталей с гальваническими покрытиями. М.: Машиностроение, 1981, 144 с.
23. Молчанов В. Ф. Восстановление и упрочнение деталей автомобилей хромированием. М.: Транспорт, 1981, 176 с.
24. Петров Ю. Н., Косов В. П., Стратулат М. П. Ремонт автодеталей гальваническими покрытиями. Кшинев: Карта Молдавская, 1976, 152 с.
25. Пурин Б. А. Электроосаждение металлов из нитрофосфатных электролитов. Рига: Знание, 1975, 172 с.
26. Розенфельд И. Л., Жигалова К. А. Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов. М.: Metallurgia, 1966, 347 с.
27. Рабой А. Я., Брондз Л. Д. Повышение ресурса авиационных дета-

лен из высокопрочных сталей. М.: Машиностроение, 1977. 103 с.

28. Садаков Г. А., Семенчук О. В., Филимонов Ю. В. Технология гальванопластики. Справочное пособие. М.: Машиностроение, 1979. 160 с.

29. Справочник по электрохимии/ Под ред. А. М. Сухотина. Л.: Химия. Ленингр. отделение, 1981. 486 с.

30. Справочное руководство по гальванотехнике. Пер. с нем. Под ред. В. И. Лайнера. М.: Металлургия, 1972, ч. 1, 488 с.

31. Сухотин А. М., Зотиков В. С. Химическое сопротивление материалов. М.: Химия, 1975. 408 с.

32. Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Коррозия и коррозионностойкие сплавы. М.: Металлургия, 1973. 232 с.

33. Химический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1983. 792 с.

34. Хотянович С. И. Электроосаждение металлов платиновой группы. Вильнюс: Мокслас, 1976. 148 с.

35. Шлугер М. А. Ускорение и усовершенствование хромирования деталей машин. М.: Машгиз, 1963. 202 с.

36. Шлугер М. А., Ажогин Ф. Ф., Ефимов Е. А. Коррозия и защита металлов. М.: Металлургия, 1981. 215 с.

37. Ямпольский А. М. Гальванические покрытия. Л.: Машиностроение. Ленингр. отделение, 1978. 248 с.

38. Ямпольский А. М., Ильин В. А. Краткий справочник гальванотехника. Л.: Машиностроение. Ленингр. отделение, 1981. 269 с.

39. Ямпольский А. М. Электролитическое осаждение благородных и редких металлов. Л.: Машиностроение. Ленингр. отделение, 1977. 96 с.