В. И. ЛАЙНЕР

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ МЕТАЛЛОВ

В. И. ЛАЙНЕР

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ МЕТАЛЛОВ

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебного пособия для студентов вузов, обучающихся по специальности «Физико-химические исследования металлургических процессов»

Москва «МЕТАЛЛУРГИЯ»
1974

Контрольный экземпляр

УДК 620.197.6

Изложены новейшие методы химической и электрохимической обработки поверхности металлов, а также горячие, электрохимические и химические методы нанесения металлических, окисных и солевых покрытий с целью защиты от коррозии, защитно-декоративной отделки и защиты от механического износа. Особенно подробно приведена рецептура гальванических ванн.

Целая глава посвящена обезвреживанию сточных вод в цехах химической и электрохимической обработки поверхности металлов.

Предназначается в качестве учебного пособия для студентов вузов, обучающихся по специальности «Физико-химические исследования металлургических процессов». Может быть полезна для научно-технических работников, специализирующихся и работающих в области нанесения защитных покрытий.

44
25892

Гос. публичная
научно-техническая
библиотека
ЭКЗЕМПЛЯР
ЧИТАЛЬНОГО ЗАЛА

Ги-17349

© Издательство «Металлургия», 1974.

Л $\frac{31105-086}{040(01)-74}$ 118—74

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

Предисловие 9

Введение 11

Глава I. **Подготовка поверхности металлических изделий перед нанесением защитных покрытий** 15

1. Общие сведения 15
2. Шлифовка и полировка 16
3. Обработка поверхности мелких изделий в барабане 21
4. Обезжиривание растворителями 22
5. Обезжиривание поверхности в щелочных растворах 31
6. Химическое травление 35
7. Электрохимическое травление 48

Глава II. **Электролитическое и химическое полирование металлов** 51

1. Общие сведения 51
2. Некоторые вопросы теории электрополировки 53
3. Промышленные методы электрохимического и химического полирования 65
4. Уксуснохлорнокислые электролиты 74

Глава III. **Основные принципы электрохимического выделения и растворения металлов и сплавов из водных растворов** 81

1. Общие сведения 81
2. Влияние поверхностно активных веществ на разряд (ионизацию) ионов металлов 87
3. Катодная поляризация и структура электроосажденных металлов 90
4. Влияние структуры основы. Блестящие покрытия 94
5. Выделение металлов на катоде из растворов комплексных солей 105
6. Совместный разряд ионов 109
7. Совместный разряд ионов металла при электроосаждении сплавов 115
8. Условия электролитического осаждения сплавов, содержащих фазу пересыщенного твердого раствора 127
9. Фазовый состав, структура и свойства электроосажденных сплавов 130

Стр.

Глава IV. **Макро- и микрорассеивающая способность электролитов. Выравнивание поверхности** 133
1. Связь между равномерностью покрытий и их защитными свойствами 133
2. Понятие о макро- и микрорассеивающей способности 135
3. Факторы, влияющие на макрорассеивающую способность 136
4. Факторы, влияющие на микрорассеивающую способность 149

Глава V. **Цинкование** 162
1. Общие положения нанесения покрытий методом погружения в расплавленный металл 162
2. Горячее цинкование 165
3. Электролитическое цинкование 207

Глава VI. **Кадмирование** 226
1. Свойства, область применения и состав электролита 226
2. Режим электролиза 228
3. Последующая обработка кадмированных изделий 231
4. Кислые кадмиевые электролиты 232

Глава VII. **Лужение** 233
1. Общие сведения 233
2. Горячее лужение 235
3. Электролитическое лужение 237
4. Непрерывные линии электролитического лужения 258
5. Проблема замены олова в производстве консервной тары 262

Глава VIII. **Свинцевание горячее и электролитическое** . . . 264
1. Свойства свинцовых покрытий и области применения 264
2. Свинцевание погружением в расплавленный металл 266
3. Электролитическое осаждение свинца и его сплавов 267
4. Сульфаматные электролиты 270
5. Электроосаждение оловосодержащих сплавов 271

Глава IX. **Алюминирование** 279
1. Свойства и области применения 279
2. Горячее алюминирование 281

Стр.
3. Калоризация 284
4. Электролитическое алюминирование 287
Глава X. **Меднение** 289
1. Свойства и область применения медных покрытий 289
2. Характеристика медных электролитов 292
3. Меднение в кислых электролитах 292
4. Меднение в щелочных (цианистых) электролитах 302
5. Меднение в пирофосфатных электролитах . . 311
6. Электролитическое осаждение сплавов на основе меди 318
Глава XI. **Электролитическое осаждение металлов подгруппы железа** 330
Никелирование 330
1. Свойства и область применения никелевых покрытий 330
2. Влияние кислотности на работу никелевых электролитов 335
3. Структура и механические свойства никелевых осадков 340
4. Анодный процесс и никелевые аноды 341
5. Защита от коррозии и механического износа 345
6. Гальванопластика 346
7. Вредные примеси 347
8. Блестящее никелирование 350
9. Двухслойные никелевые покрытия 355
10. Толстые никелевые покрытия 359
11. Покрытие «черным никелем» 368
12. Химическое никелирование 369
Электроосаждение кобальта и его сплавов . . . 372
13. Блестящие кобальтовые покрытия 376
Электролитическое осаждение железа 377
14. Сульфатные электролиты железнения . . . 380
15. Хлористые электролиты 381
16. Фторборатные электролиты 382
Глава XII. **Хромирование** 383
1. Общие сведения 383
2. Некоторые особенности и вопросы теории электроосаждения хрома 386
3. Кислотность (pH) прикатодного слоя в хромовом электролите 391

Стр.

4. Влияние посторонних анионов на процесс электроосаждения хрома 391
5. Влияние трехвалентного хрома 401
6. Влияние железа и других примесей 402
7. Влияние температуры и плотности тока . . . 403
8. Аноды и анодный процесс 405
9. Структура и свойства электроосажденного хрома 407
10. Саморегулирующиеся электролиты 417
11. Тетрахроматные электролиты 419
12. Пористое хромирование 423
13. Защитно-декоративное хромирование с промежуточными прослойками и комбинированное хромирование для защиты от коррозии и механического износа 427
14. Защитно-декоративное хромирование изделий из цинкового сплава (литья под давлением) 433

Глава XIII. **Гальванические покрытия драгоценными и некоторыми редкими металлами** 436

Серебрение 438

1. Свойства и области применения серебряных покрытий 438
2. Основные компоненты электролитов серебрения 439
3. Добавочные агенты 442
4. Серебрение стальных изделий для антифрикционных целей 444
5. Аноды 445
6. Конструкционные материалы 446
7. Тускнение серебреных и серебряных изделий и методы борьбы с ним 447
8. Обработка серебреных изделий до блеска при помощи пульсирующего тока 448

Золочение 449

1. Свойства и области применения золотых покрытий 449
2. Основные компоненты электролитов 451
3. Рабочие условия 454
4. Аноды 460
5. Железистосинеродистые электролиты . . . 461
6. Подготовка поверхности перед золочением . . 463
7. Толщина золотых покрытий 464
8. Ускоренные коррозионные испытания 465

Стр.
9. Электролиты золочения различного назначения 466
10. Гальваническое покрытие сплавами золота 470
Покрытия металлами платиновой группы 476
1. Общие сведения 476
2. Родирование 478
3. Палладирование 485
4. Платинирование 488
5. Покрытия рутением и иридием 490
Электролитическое осаждение редких металлов 491
1. Общие сведения 491
2. Электроосаждение индия 491
3. Электроосаждение галлия 495
Глава XIV. **Гальваническое покрытие легких металлов и сплавов** 496
1. Гальваническое покрытие алюминия и его сплавов 496
2. Гальваническое покрытие магниевых сплавов 506
Глава XV. **Химическое и электрохимическое оксидирование (окрашивание) металлов и сплавов** 510
1. Электрохимическое оксидирование алюминия и его сплавов 510
2. Электролитическое оксидирование в серной кислоте 510
3. Электролитическое оксидирование в хромовокислом электролите 519
4. Электрохимическое оксидирование в щавелевокислом электролите 520
5. Электрохимическое оксидирование в электролите на основе салициловой кислоты 521
6. Глубокое анодирование 523
7. Окрашивание оксидированного алюминия . . 525
8. Оксидирование магниевых сплавов 528
Глава XVI. **Фосфатирование** 529
1. Свойства и области применения фосфатных покрытий 529
2. Химическое фосфатирование углеродистой стали 532
3. Технология фосфатирования 536
Глава XVII. **Обезвреживание сточных вод в цехах химической и электрохимической обработки поверхности металлов** 537
1. Общие сведения 537
2. Обезвреживание циана 541

Стр.
3. Обработка кислых сточных вод и осаждение ионов тяжелых металлов 547
4. Применение ионного обмена для очистки сточных вод 549
5. Обезвреживание радиоактивных сточных вод 553
Список литературы 557

ПРЕДИСЛОВИЕ

В издававшихся до сих пор в нашей стране учебниках и учебных пособиях по вопросам нанесения защитных покрытий предусматривались только электрохимические и отчасти химические методы. Между тем защита стальных изделий и конструкций от атмосферной коррозии на десятилетия осуществляется в основном (95—98%) цинкованием путем погружения в расплавленный металл. Как известно, алюминирование электролизом водных растворов вообще невозможно, в то время как алюминиевые покрытия, получаемые горячим методом, обладают рядом ценных защитных свойств. Хотя покрытие оловом для консервной тары в некоторых странах, например в США, в основном осуществляется электролитическим методом, более толстые покрытия (>2 мкм) наносятся горячим методом.

В то же время покрытия из меди и медных сплавов, металлов подгруппы железа, цинка в относительно тонких слоях, кадмия, серебра и золота, платиновых металлов, сплавов на основе меди, олова, никеля и др. наносятся только или преимущественно электролитическим методом.

За последние 10—15 лет достигнуты большие успехи в области нанесения блестящих защитно-декоративных покрытий с применением блескообразователей и выравнивающих добавок, что представляет особенно большой интерес для развивающейся в нашей стране автомобильной и других отраслей промышленности.

Первые четыре главы книги посвящены подготовке поверхности покрываемых изделий перед нанесением покрытий, электролитической и химической полировке металлов, некоторым основным принципам электроосаждения металлов и сплавов, макро- и микрорассеивающей способности электролитов.

Далее подробно изложен горячий метод нанесения цинковых покрытий и пути повышения их коррозионной стойкости путем гомогенизирующего диффузионного отжига, а также электролитическое цинкование готовых изделий на сравнительно небольшую толщину. Горячий метод лужения изложен менее подробно, поскольку в основном процесс осуществляется электролитическим путем.

Небольшая глава посвящена горячему методу нанесения алюминиевых покрытий. Остальные главы посвящены электролитическим методам нанесения покрытий из кадмия, меди, никеля, хрома, драгоценных металлов и их сплавов и некоторым смежным вопросам.

Последние три главы посвящены химическому и электрохимическому оксидированию металлов, фосфатированию, обезвреживанию сточных вод в цехах химической и электрохимической обработки поверхности металлов.

В книге изложен материал, накопленный автором совместно с большим коллективом производственных и научных работников, а также использованы данные из советских и зарубежных литературных источников.

Автор выражает глубокую признательность рецензентам проф. докт. хим. наук Н. В. Коровину и коллективу кафедры технологии электрохимических производств Уральского политехнического института во главе с зав. кафедрой проф. докт. техн. наук А. И. Левиным за внимательный просмотр рукописи и весьма ценные замечания по ней, учтенные автором при окончательной подготовке рукописи к изданию.

ВВЕДЕНИЕ

В общей системе мероприятий по защите металлических изделий, конструкций и сооружений от атмосферной коррозии видное место занимают защитные покрытия. По литературным данным, около 40% мирового производства цинка расходуется для защиты стали от коррозии. Больше 30% мирового производства дорогого и дефицитного олова потребляется в производстве белой жести, предназначенной главным образом для изготовления консервной тары. Свыше 10% стратегического никеля используется в виде защитных покрытий.

Различают защитные покрытия на органической и неорганической основе. К первой группе относят лакокрасочные, полимерные и пластмассовые покрытия, ко второй группе — металлические, окисные и солевые покрытия. Как теоретическая основа, так и технология нанесения покрытий этих двух групп коренным образом различаются.

В предлагаемой книге рассмотрены покрытия на неорганической основе — металлические, окисные, солевые, причем наиболее подробно освещены металлические покрытия, которые имеют наиболее широкое распространение.

Помимо покрытий, предназначенных для защиты основного металла от атмосферной коррозии, различают защитно-декоративные покрытия, которые не только должны защищать основной металл от коррозии, но и сообщать его поверхности красивый, часто блестящий вид на протяжении определенного периода эксплуатации в атмосферных условиях.

Довольно широкое распространение имеют износостойкие покрытия, назначение которых сводится к повышению сопротивления трущихся поверхностей механическому износу. Для этих целей успешно применяют хромовые покрытия, которые повышают срок службы трущихся поверхностей, в частности цилиндров двигателей внутреннего сгорания автомобилей и тракторов, авиационных моторов, мотоциклов и других двигателей.

Покрытия из металлов и сплавов сообщают поверхности изделий определенные оптические, магнитные, антифрикционные и другие свойства. В последнее десятилетие покрытия из драгоценных металлов применяют все

в больших количествах в электронной промышленности — в производстве полупроводниковых приборов и различного рода электрических контактов, когда наряду с химической стойкостью требуется сообщить поверхности высокую электропроводность, низкое и постоянное переходное электросопротивление и целый ряд других свойств. Помимо перечисленных, нередко наносят и другие металлические, окисные и солевые покрытия, которые в различных отраслях народного хозяйства находят более или менее широкое распространение.

В зависимости от физико-химических свойств металлопокрытий и основного металла, требуемой толщины покрытия и целого ряда других технико-экономических показателей выбирают тот или иной метод нанесения покрытия. Большое распространение имеет горячий метод, т. е. погружение покрываемых изделий в расплавленный металл и электролитический метод. Горячий метод применяется для нанесения покрытий со сравнительно низкой температурой плавления, во всяком случае на несколько десятков градусов (или больше) ниже температуры плавления основного металла. Непременным условием применимости горячего метода нанесения металлопокрытия является образование между ним и основой промежуточного сплава типа интерметаллида.

Несомненные преимущества горячего метода перед электролитическим проявляются при нанесении достаточно толстых покрытий порядка 50—100 мкм и больше; для тонких же покрытий электролитический метод гораздо экономичнее.

Яркой иллюстрацией такого положения служат процессы нанесения оловянных и цинковых покрытий. В целях экономии дорогого и дефицитного олова в годы второй мировой войны применявшийся с начала XIX в. горячий метод лужения, при котором расход олова (в I половине XIX столетия) доходил до 100 кг на тонну жести, стали быстро заменять электролитическим, при котором толщина оловянного покрытия для неагрессивных пищевых продуктов была доведена до десятых долей микрона и в настоящее время в США горячим методом лудят только около 0,4% всей белой жести. Готовые изделия более или менее сложной формы покрываются оловом электролитически в кислых или щелочных электролитах. Процесс цинкования на большую толщину осуществляется только горячим методом, в значительной степени усо-

вершенствованным; электролитическое цинкование применяют в тех случаях, когда можно ограничиться сравнительно небольшой толщиной покрытия.

Горячим методом наносят алюминиевые покрытия (электролитическое алюминирование из водных растворов теоретически невозможно), а также покрытия полуфабрикатов сплавами на основе свинца.

Электролитический метод имеет несомненные преимущества при нанесении покрытий со сравнительно высокой температурой плавления, например в процессах меднения, никелирования, хромирования, а также при нанесении покрытий из сплавов на их основе, при серебрении, золочении, покрытиях металлами платиновой группы и некоторыми редкими металлами. Широкое распространение имеет процесс электролитического окисления (анодирования) алюминия, магния и других металлов.

Диффузионные методы нанесения покрытий, распыление расплавленного металла и напыление металла методом испарения в вакууме имеют более ограниченное применение. В последнее время все чаще прибегают к нанесению покрытий на изделия сложной формы и на неметаллические изделия химическим методом, т. е. без электрического тока, заменяя его восстановителем, например гипофосфитом, гидразином и др.

В зависимости от назначения защитных покрытий к ним предъявляют различные требования. Однако независимо от их назначения общим требованием, которому должны удовлетворять все покрытия, является прочное сцепление с основой. Хотя количественного метода определения прочности сцепления между основой и покрытием нет, имеются некоторые технологические пробы, на основании которых можно вынести качественное суждение о прочности сцепления. В наиболее ответственных случаях покрытие не должно отслаиваться от основы при любой степени деформации. Другими требованиями, предъявляемыми к покрытиям, являются мелкая структура, а при нанесении защитно-декоративных покрытий они должны иметь блестящий вид без полировки. Покрытия должны иметь максимально равномерную толщину на различных участках — выступах и углублениях, так как толщина покрытий является важнейшей характеристикой, определяющей срок их защитного действия. Покрытия должны иметь минимум пор (даже микроскопических размеров). Это требование не столь сущест-

венно при нанесении так называемых анодных покрытий, т. е. покрытий, у которых электродный потенциал в данных условиях эксплуатации изделий электроотрицательнее, чем потенциал основного металла. Как известно, потенциал ряда металлов в сильной степени зависит от среды, температуры и других факторов. Так, например, потенциал олова в органических кислотах или солях, в том числе в пищевых продуктах, электроотрицательнее потенциала железа и электрохимически защищает его от коррозии. Потенциал цинка в воде при температуре 60° С и выше в результате образования на нем защитной пленки становится электроположительнее потенциала железа и перестает его электрохимически защищать. Предъявляемые требования в значительной степени удовлетворяются при надежной подготовке поверхности основного металла, правильном выборе типа электролита и оптимальной концентрации компонентов, входящих в его состав, электрического и температурного режима.

При электролитическом способе нанесения металлических покрытий мелкокристаллическое строение их и равномерное распределение по толщине часто обеспечиваются применением комплексных растворов, в частности цианистых солей, вместо простых и введением в электролит органических добавок.

Глава I. ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ПЕРЕД НАНЕСЕНИЕМ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

1. Общие сведения

Подготовка поверхности основного металла является неотъемлемой и весьма существенной операцией всего технологического процесса нанесения металлических покрытий. Основное требование — прочность сцепления между основой и металлическим покрытием — может быть удовлетворено только в том случае, если между ними нет посторонних загрязнений, чаще всего в виде жиров и окислов.

В зависимости от назначения покрытий, метода их нанесения и операций, предшествующих процессу нанесения покрытий, подготовку поверхности основного металла ведут по-разному. Так, при горячем методе нанесения защитных покрытий подготовка поверхности сводится к обезжириванию и травлению, а если перед покрытием изделия подвергались отжигу, в процессе которого жиры сгорают, можно ограничиться одним травлением. Такая же подготовка поверхности необходима перед нанесением антикоррозионных (недекоративных) покрытий гальваническим путем, если изделия предварительно подвергались термической обработке, за исключением закалки в масле.

Если перед гальваническим покрытием изделия подвергались обработке резанием или давлением в присутствии смазки, то поверхность их становится гидрофобной — не смачивается водными растворами солей и кислот. В этих случаях подготовка поверхности начинается с растворения минеральных жиров в органических растворителях, после чего удаляют окислы.

Еще сложнее подготовка поверхности перед нанесением защитно-декоративных покрытий, например медных, никелевых, хромовых, серебряных и т. п. В этом случае недостаточно удаления жиров и окислов. Необходима тщательная механическая обработка с применением тонких абразивов с целью получения максимально гладкой поверхности. Такая подготовка необходима

главным образом потому, что в процессе нанесения защитно-декоративных покрытий дефекты поверхности не только не исчезают, но часто становятся более рельефными, так как плотность тока и толщина покрытий на макровыступах больше, чем в макроуглублениях.

Из всех этих видов подготовки поверхности механическая подготовка самая трудоемкая и стоимость ее нередко больше стоимости операции нанесения самого покрытия. Раньше, и на мелких предприятиях в настоящее время, операции механической подготовки поверхности в значительной мере осуществлялись и осуществляются с применением тяжелого ручного труда. На современных предприятиях эти операции механизированы и вручную осуществляются лишь вспомогательные операции.

2. Шлифовка и полировка

Шлифовка — обработка изделий абразивами — следует за грубой шлифовкой и предшествует полировке. В процессе шлифовки для сглаживания поверхности удаляется значительное количество металла. Полировка, следующая за шлифовкой, в большей степени сглаживает поверхность и улучшает ее вид, хотя и снимает немного металла.

Шлифовка сводится к снятию тонкой стружки металла острыми режущими гранями мелких зерен абразивных материалов. Полировка выравнивает поверхность в результате раздавливания отдельных выступающих частиц материала и заполнения ими углублений.

Как шлифовка, так и полировка осуществляются при помощи кругов, на рабочую поверхность которых наносят различного размера абразивы. Круги чаще изготовляют из хлопчатобумажной ткани — муслина, парусины, а также из войлока и кожи. Круги из хлопчатобумажной ткани применяют наиболее часто вследствие их универсальности и относительно небольшой стоимости. Круги для шлифовки плоских изделий изготовляют из дерева; на рабочую поверхность их прикрепляют кожу. Для более тонкой шлифовки используют хлопчатобумажную ткань, которую вырезают в форме дисков. Набирают таких дисков до 200—300, надевают на вал мотора и при помощи металлических дисков прессуют до необходимой толщины. Жесткие круги используют для грубой шлифовки, более эластичные (тонкая шли-

фовка) — для обработки рельефной поверхности, когда быстрота удаления металла не существенна.

Для скрепления зерен абразива на шлифовальных кругах в качестве связующего материала используют высококачественный клей, свободный от бактерий, уменьшающих его прочность. Обычно отдают предпочтение размельченному, а не пластинчатому клею. Во избежание попадания бактерий из воздуха готовят его в количестве, необходимом на один день. Размоченный клей расплавляют в клееварке (из меди или алюминия) при температуре 60—66° С. Нагрев до более высокой температуры или более длительное нагревание даже при низких температурах снижает его связующие свойства.

Для абразивов различного размера необходимо соблюдать определенное соотношение между количеством клея (сухого) и воды (табл. 1).

Таблица 1

Соотношение между количеством клея и воды для различных абразивов

Размер зерен абразива, мм	Количество, % (по массе)	
	сухого клея	воды
762	50	50
864	45	55
1058	40	60
1524	35	65
2032	33	67
2540	30	70
3810	25	75
5280	20	80

Таблица 2

Примерные величины линейной скорости ручной полировки для ряда металлов

Металлы и сплавы	Линейная скорость полировки, м/мин	
	со снятием металла (сглаживание поверхности)	легкая полировка
Углеродистая сталь	2700	2100—2700
Нержавеющая сталь	3000	2100—2700
Латунь	1800—2700	1800—2400
Никель	1800—2700	1800—2400
Алюминий и его сплавы	1800—2400	2100—2400
Хром	—	2100—2400

Новые круги должны быть проклеены как с лицевой, так и с боковой стороны, после чего на них наносятся абразивы. Накатка осуществляется в желобе с абразивом круглой палкой или куском трубы, которые вставляют в осевое отверстие круга. На крупных предприятиях процесс накатки абразивов механизирован и про-

ЧИТАЛЬ

водится в специальных машинах. После нанесения 1-го и 2-го слоев абразивов круг подсушивают в течение 1—2 ч. После нанесения последнего слоя круги следует сушить в помещении с хорошей вентиляцией при температуре 25—27° С и относительной влажности 50%. Время сушки составляет около 24 ч для каждого слоя накатки. Перед восстановлением отработанного круга слой абразива удаляют с помощью абразивного бруска.

Различают природные и искусственные абразивы. К природным абразивам следует отнести наждак и корунд, к искусственным — окись алюминия и карборунд. Искусственные абразивы более тверды и однородны, чем природные, вследствие чего их, особенно окись алюминия, широко используют для шлифования. Окись алюминия — твердый материал, зерна имеют острые грани и обладают быстрорежущими свойствами. Она рекомендуется при обработке твердых металлов, таких как углеродистые, легированные и быстрорежущие стали, деформируемое железо и бронзы.

Для предохранения от выкрашивания и задирки шлифуемых изделий, а также для уменьшения тепла, выделяемого при трении, круги смазывают при помощи стержня из смеси животных жиров. При автоматической шлифовке прибегают к жидким смазкам, которыми обрызгивают шлифовальные круги.

Наряду с шлифовальными кругами в последнее время используют абразивные ленты из различных материалов, на которые наносят те же самые абразивы. Абразивные ленты надеты на два колеса или ролика. Область их применения значительно расширяется, благодаря усовершенствованию контактных колес с широким диапазоном упругости.

Крацовка — процесс обработки поверхности вращающимися щетками из тонкой проволоки. Для удаления ржавчины, окалины, краски и других загрязнений используют стальную проволоку диаметром 0,25 мм.

Чистовая обработка поверхности для сообщения ей матового оттенка осуществляется с помощью щеток из тонкой проволоки (латунной или нейзильберовой). Такие щетки применяют, в частности, для обработки изделий с тонким гальваническим покрытием, так как они сводят к минимуму опасность повреждения поверхности изделий. Процесс осуществляется при вращении щеток, смачиваемых взмученной в воде пемзой, со скоростью

порядка 450 об/мин. В ювелирной промышленности используют щетки из щетины.

Полировка. Полировальные круги изготовляют из муслиновых дисков, которые сшивают в секции и закрепляют при помощи шайб. Круги такого рода, на которых швы часто расположены по радиусу, обладают способностью собирать и удерживать полирующие ма-

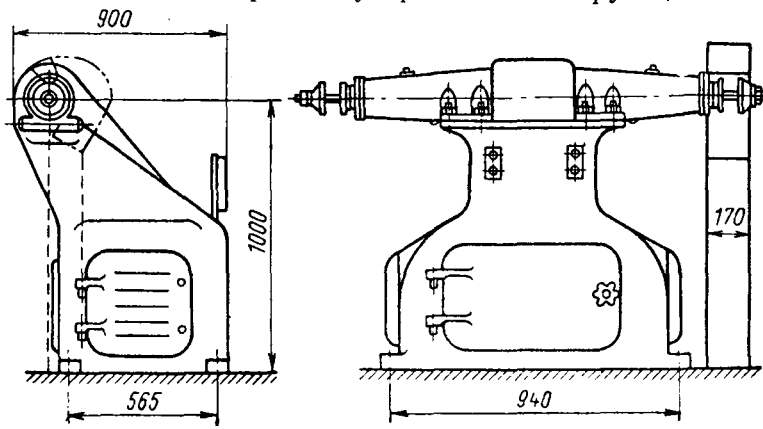


Рис. 1. Двухшпиндельный шлифовально-полировальный станок с двумя двигателями

териалы. Кроме муслина, для изготовления полировальных кругов используют фланель и шерстяную ткань.

Для окончательной отделки изделий до получения блестящей поверхности используют безжировые пасты и очень тонкие абразивные материалы. Для окончательной обработки изделий из алюминия и нержавеющей стали чаще всего применяют карборунд. Для отделки изделий из серебра используют также полировальные порошки из плавленой окиси алюминия и мягкого трепела. Скорость вращения кругов 1500—1800 об/мин. Более высокая скорость мало повышает производительность и приводит к потерям пасты. Для легкой полировки никелевых покрытий, а также латунных изделий используют пасты, в которые входит порошкообразная известь. В табл. 2 приведены значения линейной скорости кругов, рекомендуемые при ручной полировке некоторых металлов.

На рис. 1 показан шлифовально-полировочный двухшпиндельный станок, имеющий универсальное примене-

ние при ручной работе, а на рис. 2 показана автоматическая поточная линия для шлифования и полирования изделий. Условия работы на первом не требуют пояснения, а автоматические линии состоят из зажимных патронов или держателей, прикрепленных к вращающемуся столу или прямолинейному конвейеру, который переносит из-

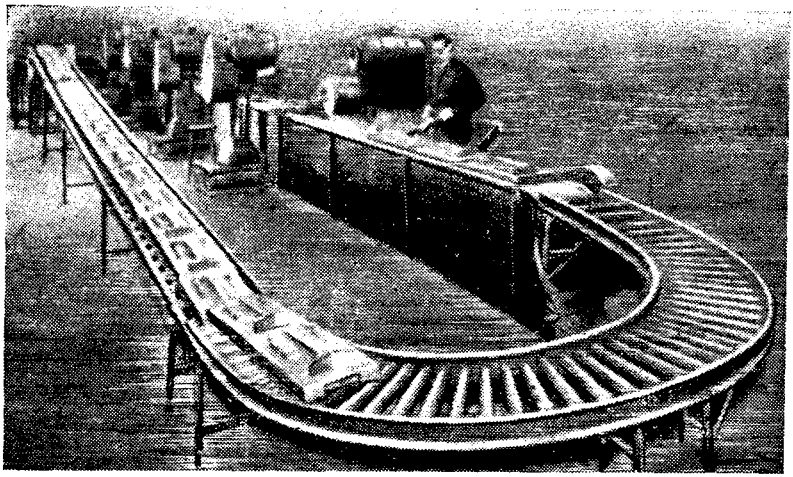


Рис. 2. Автоматическая поточная линия для шлифования и полирования изделий

делия к каждому ряду шлифовальных или полировальных кругов, размещенных в определенном положении так, чтобы были обработаны все участки поверхности. При обработке круглых предметов вращение шпинделя происходит в то время, когда они проходят под или перед кругами. Для обработки изделий неправильной формы держатели должны быть сконструированы так, чтобы обеспечить частичный поворот обрабатываемого изделия по мере того, как оно переводится из одной позиции в другую. Такие механизмы достаточно сложны; нередко их конструируют для обработки определенных изделий. Изделия правильной (круглой) формы, такие как стержни и трубы, можно обрабатывать автоматически на станках, работающих по принципу бесцентрового шлифования.

3. Обработка поверхности мелких изделий в барабане

Обработка в барабане — относительно медленная операция, при которой в процессе движения большого числа деталей и трения между ними происходит сглаживание поверхности — металл течет, а не удаляется. Эта операция, которую принято называть голтовкой, иногда протекает в присутствии абразивной среды, например окиси алюминия. Она имеет следующие преимущества:

1) сравнительно меньшие затраты труда;

2) возможность использования неквалифицированных кадров;

3) более высокую производительность труда (за час и на единицу стоимости оборудования);

4) практически полное отсутствие брака.

В случае обработки изделий из цинка и алюминия, полученных методом литья под давлением, легко удаляются кромки, которые напоминают тонкие заусенцы. Голтовка с использованием разных абразивов или абразивов с различными размерами зерен обеспечивает более гладкую блестящую поверхность деталей.

Операция голтовки состоит в том, что изделия помещают в закрытый горизонтальный или открытый наклонный цилиндр (барабан). Барабан приводится во вращение с такой скоростью, которая позволяет изделиям в абразивной среде находиться в постоянном контакте. В качестве абразивного материала часто применяют обрезки кожи, древесные опилки и такие добавки для сухой полировки, как известковая крошка, глинозем, крокус и опилки. Такая сухая голтовка широко применяется для отделки винтов и болтов, поверхность которых должна быть блестящей, без заусенцев.

Мокрая голтовка применяется значительно шире, чем сухая. При мокрой голтовке чаще всего в воду (или другую жидкость) добавляют различные абразивы, что обеспечивает большую чистоту обрабатываемых изделий. Механизм голтовки сводится к легкому пластическому течению имеющихся на поверхности изделий мельчайших выступов, сопровождаемому давлением, гомогенизацией поверхности и сильным наклепом очень тонкого поверхностного слоя.

В большинстве случаев при голтовке весовое отношение деталей к используемой среде составляет от 1 : 2 до 1 : 10. Когда голтуются тяжелые детали и они имеют очень сложную форму, это отношение может быть 1 : 25.

Скорость вращения барабана зависит от его диаметра. Так, для диаметра 450 мм и более можно принять окружную скорость 30—60 м/мин, или 40 об/мин (для легковесных деталей). При диаметре 800 мм скорость вращения рекомендуется снизить до 20 об/мин. Голтовку в барабанах с меньшим диаметром (250, 200 и 150 мм) необходимо проводить соответственно со скоростями 72, 90 и 120 об/мин.

4. Обезжиривание растворителями

Все жировые загрязнения могут быть отнесены к двум основным группам: жиры минерального происхождения, удаляемые при помощи растворителей, и жиры животного и растительного происхождения, которые, взаимодействуя с водными растворами щелочей или солей щелочных металлов, образуют растворимые в теплой воде мыла.

Растворителями минеральных жиров — различного рода смазок, масел, парафинов, смол и т. п. — являются хлорированные, невоспламеняемые углеводороды.

Горячее обезжиривание (в парах) происходит при температуре, близкой к точке кипения растворителя, в специальном оборудовании, холодное обезжиривание осуществляется при комнатной температуре.

Обезжиривание в горячих растворителях

При обезжиривании в парах хлорированный растворитель нагревается до температуры кипения в специальной ванне для образования паров. Находящийся в верхней части ванны охлаждающий змеевик конденсирует пар, поддерживая зону паров чистого растворителя для очистки. Пары растворителя конденсируются на зажиренных поверхностях холодных изделий. В результате жировые загрязнения растворяются и стекают в сборник с кипящим растворителем, находящимся на дне ванны. Изделия затем поднимают выше зоны паров растворителя, где они высыхают.

Существуют другие способы растворения жиров в

парах — обезжиривание по схеме пар — разбрызгивание — пар. После растворения жиров в парах следует распыление жидкого растворителя на изделия, в результате чего растворяются и смываются трудноснимаемые жировые пятна из впадин и щелей. После этого изделия снова очищают парами, а затем удаляют из установки.

Третий способ сводится к обезжириванию по схеме нагретый растворитель — пар. Вначале изделия подвешивают в зоне паров растворителя, затем погружают в нагретый чистый растворитель и окончательно отмывают в конденсированных парах перед удалением из установки. Этот способ применяют в тех случаях, когда нужно обезжирить узлы или изделия сложной формы, к некоторым участкам поверхности которых не могут проникнуть брызги растворителя.

Четвертый способ — обезжиривание по схеме кипящий жидкий растворитель — нагретый жидкий растворитель — пары. Изделия проходят через зону пара и погружаются в кипящий растворитель, где они подвергаются как механическому, так и растворяющему действию растворителя. Затем изделия охлаждаются и промываются в нагретом жидком растворителе, окончательная очистка происходит в конденсирующихся парах перед удалением из установки. Этот способ используют для обезжиривания узлов и изделий сложной формы, когда трудноснимаемые жиры можно удалить только в кипящем растворителе.

Установка для обезжиривания в парах растворителя состоит в основном из ванны для регенерации паров растворителя с одной или более камерами в зависимости от используемого способа. При выборе материалов для изготовления внутренних элементов ванны и ее футеровки следует исходить из стойкости металла к окислению. Так как хлорированные углеводороды удаляют защитные пленки с поверхности металла, элементы оборудования, подвергаемые поочередно действию растворителя, воды и воздуха, должны быть сделаны из оцинкованного железа, никеля, олова, меди или хромоникелевой нержавеющей стали. Паровые змеевики, трубопроводы для растворителя и резервуары для хранения можно изготовить из малоуглеродистой стали. Для перекачки как чистого, так и загрязненного растворителя обычно используют стандартные центробежные насосы, изготовленные из чугуна. Следует помнить, что уплотнения на-

сосов, сальники и рукава, по которым идет растворитель, необходимо делать из стойких к растворителю материалов. Природный и синтетический каучук, пластмассы и смазки не стойки к воздействию хлорированных углеводородов. Для уплотнения обычно используют асбест, графитированный асбест и тефлон (тетрафторэтилен); в качестве смазок применяют растворимые в растворителе мыла. Сальники можно также изготовлять из прессованных асбестов, пробки и бумаги, пропитанной фенолформальдегидной смолой и тетрафторэтиленом.

Изделия необходимо транспортировать к установке с равномерной скоростью по вертикали. Каждую немеханизированную установку для обезжиривания необходимо оборудовать электрическим подъемником, чтобы гарантировать необходимую скорость загрузки и выгрузки изделий. Это особенно важно при обезжиривании тяжелых или громоздких изделий. Подъемники должны работать при максимальной скорости 0,6 м/мин. Подъемники с ручным управлением приемлемы только тогда, когда можно регулировать их максимальную скорость в пределах принятой. Для поддержки изделий следует использовать только металлические цепи и тросы. Тросы из волокна не годятся, так как они адсорбируют растворитель из жидкой фазы и паров.

Не следует также использовать пористые материалы, такие как дерево или волокна, которые адсорбируют растворитель. В механизированных установках корзины с изделиями и отдельные изделия можно подвешивать на поперечных штангах. В этих установках необходимо предусмотреть зубчатые ведущие колеса с несмазываемыми втулками либо с фитингами, смазка которых осуществляется под давлением.

Там, где для перемещения деталей используют монорельсовую систему, необходимо следить, чтобы конвейерные цепи находились выше уровня паров. Необходимо предусмотреть меры предосторожности при смазке цепей конвейера после процесса очистки.

При отсутствии перегонного аппарата регенерация растворителя проводится в отстойнике установки для обезжиривания, где он нагревается до кипения. Растворитель, полученный в результате перегонки, отводится в отдельный резервуар для хранения или в емкость для временного хранения. Максимальная степень очистки, которая может быть достигнута при этом методе, обыч-

но такова, что отношение масла к растворителю в смеси (по объему) составляет 50 : 50. Недостаток этого метода регенерации заключается в том, что загрязнения выбрасывают (в то время как они еще богаты трихлорэтиленом), и установка для обезжиривания в момент регенерации растворителя простаивает.

Вспомогательные перегонные аппараты (рис. 3) увеличивают эффективность обезжиривания, так как обес-

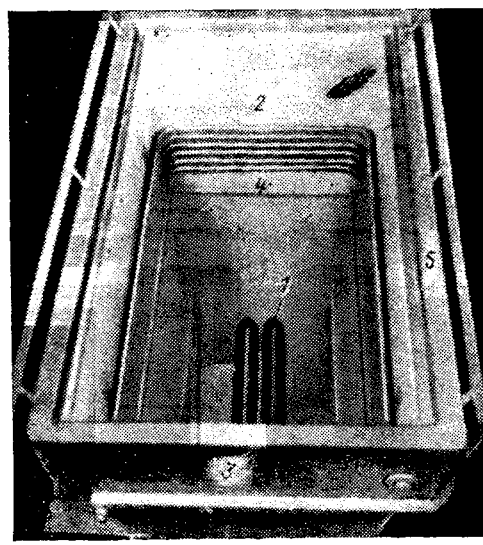


Рис. 3. Установка для обезжиривания в парах растворителя:

1 — паровой змеевик для подогрева растворителя; *2* — охлаждающий змеевик для поддержания уровня пара; *3* — водяная рубашка; *4* — желоб для сбора конденсированного пара; *5* — вентиляционные щели для выпуска паров

печивают работу установки без длительных перерывов на очистку. Кроме того, они всегда позволяют иметь относительно чистый свободный от примесей растворитель, гарантируя максимальное его действие при более низкой рабочей температуре и максимально обеспечивают общую очистку растворителя. Вспомогательные перегонные аппараты могут быть как периодического, так и непрерывного действия в зависимости от природы и количества загрязнений, а также от того, насколько важна чистота растворителя в данном процессе.

Использование вспомогательных перегонных аппаратов особенно выгодно в больших установках, в которых обезжиривают сильно загрязненные изделия, или в цехах с несколькими установками для обезжиривания. Загрязненные растворители из обезжиривающих установок

подают непосредственно в перегонный аппарат или транспортируют в удобных закрытых контейнерах. Растворитель и тяжелые остатки от перегонки, из которых затем получают растворитель, транспортировать в открытых контейнерах не рекомендуется; при наличии паров растворителя необходимо использовать специальные маски.

Перегонные аппараты имеют либо паровую рубашку, либо обогреваются паровыми змеевиками. Они обычно оборудованы холодильником с водяным охлаждением, сепаратором для отделения влаги, прибором для контроля постоянного уровня, насосом для перекачки растворителя, манометром для замера давления, стеклянным смотровым глазком, термометром и инжектором острого пара. Чтобы гарантировать максимальную производительность, прибор для контроля постоянного уровня и насос для перекачки растворителя должны равномерно подавать достаточное количество растворителя в течение всего процесса перегонки.

Техника безопасности в процессах обезжиривания

Хлорированные углеводороды токсичны и работать с ними нужно осторожно. Вследствие большой плотности паров растворителей (для трихлорэтилена и перхлорэтилена плотность паров превышает плотность воздуха больше чем в 4,5 раза) нетрудно предусмотреть такую местную вентиляцию, которая сделает рабочую атмосферу совершенно безвредной. Там, где позволяет расположение установки, вентиляция для открытых ванн должна осуществляться через бортовые каналы, проходящие по всей длине двух длинных бортов установки, и вентиляционную камеру (рис. 4).

Скорость отсоса обычно составляет 20 м^3/мин на 1 м^2 границы раздела пар — воздух со скоростями в щелях от 150 до 360 м/мин. Отсос паров растворителя осуществляется через отверстие в днище или через входное отверстие в самой нижней части кожуха. Вентиляция не должна прерываться и во время очистки, ремонта и осмотра. При соблюдении этих условий можно считать обезжиривание в растворителях относительно безопасным процессом. Так, по данным Национального конгресса по профессиональному здоровью (США, 1960 г.), исчерпывающее исследование статистических данных, охва-

тывающее меры безопасности при использовании трихлорэтилена в качестве растворителя, показало следующее.

1. В сравнении с другими производственными процессами при обезжиривании в парах трихлорэтилена частота поражений персонала довольно низкая (0,3 пора-

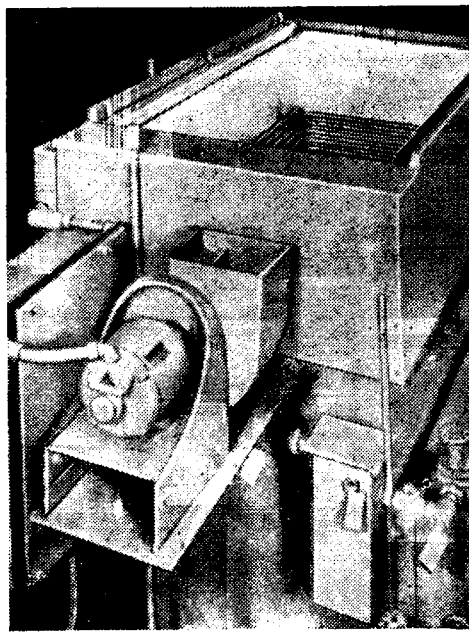


Рис. 4. Выступающая выпускная труба, канал и вентилятор в установке для обезжиривания в органических растворителях

жений на миллион человеко-часов). Это указывает на то, что использование трихлорэтилена в установках для обезжиривания накладывает весьма незначительную дополнительную опасность на работу и обслуживание эквивалентного механического оборудования.

2. Те поражения персонала, которые встречались, были почти всегда случайными и объясняются слабой техникой безопасности, а не тем, что рабочий ежедневно находился у установки с растворителем. Наиболее опасным моментом считается, когда рабочий проникает в работающую установку или работает один при очистке агрегата.

3. На основании анализов проб воздуха установлено, что концентрация растворителя в рабочей зоне установки для обезжиривания средних размеров значительно ниже рекомендованных пределов.

Избыточная концентрация трихлорэтилена и перхлорэтилена приводит к головной боли, чрезмерной усталости или тошноте, раздражению кожи и слизистых оболочек. Однако все эти явления обнаруживаются при длительном контакте с этими растворителями. На свежем воздухе оба эти растворителя быстро удаляются из организма без осложнений на сердце, печень или почки. Необходимо избегать контактирования кожи с хлорированными углеводородами, так как адсорбция через поры может привести к тем же результатам, что и при вдыхании. Кроме того, растворитель, удаляя природную жировую смазку кожи, вызывает чрезмерное ее пересыхание. Во избежание этого рекомендуется смазывать кожу ланолиновой мазью, которая снижает ее сухость.

Обезжиривание холодным растворителем

Обезжиривание холодным растворителем металлических и других непористых изделий осуществляется обрызгиванием, погружением или протиркой ненагретым растворителем или смесью растворителей. Эффективность процесса и расход растворителя уступают обезжириванию в парах, но тем не менее этот метод находит достаточное применение.

При холодном обезжиривании сравнительно часто используют нефтяные жидкости. Хотя все нефтяные растворители в той или иной степени воспламеняются, однако температура их вспышки обратно пропорциональна летучести. Поэтому для повышения температуры вспышки или при необходимости сделать нефтяные растворители невоспламеняемыми их смешивают с хлорированными растворителями.

Хлорированные углеводороды прекрасно растворяют масла и жиры, причем наиболее часто применяемые не воспламеняются. Наименее токсичные хлорированные углеводороды — хлористый метилен, метиловый хлороформ, перхлорэтилен и трихлортрифторэтилен. Их широко применяют в промышленности как в отдельности, так и в виде смесей.

Невоспламеняемые хлорированные углеводородные

растворители на холоду используются в неконтролируемых условиях, поэтому они характеризуются не только максимально допустимой концентрацией в атмосфере (МАК), при которой рабочие могут работать полный рабочий день без ущерба для здоровья, но и давлением паров и скоростью испарения. Помимо значений максимально допустимых загрязнений атмосферы, существует индекс относительной безопасности (ИОБ). Когда известны значения скорости испарения и физические характеристики растворителей (табл. 3), индекс относительной безопасности определяют по величине давления паров и скорости испарения.

Таблица 3

Физические характеристики хлорированных растворителей, используемых при холодном обезжиривании

Растворитель	Точка кипения при давлении 1 кгс/см², °С	Давление паров при 20 °С, мм рт. ст.	Скорость испарения*	МАК**, мг/м³	Давление паров относительно CCl_4	Скорость испарения относительно CCl_4
Четыреххлористый углерод	77	90	36	25	1	1
Перхлорэтилен	120	14	12	200	51	24
Трихлорэтилен	87	58	30	200	12	10
Метиловый хлороформ .	74	105	37	500	17	19
Хлористый метилен . .	40	352	62	500	5	12
Трихлортрифторэтилен .	40	273	61	—	—	—

* Скорость испарения дана по отношению к простому эфиру, для которого она принята за 100.

** Предел значений, часто называемый МАК, определяется как средняя предельная концентрация загрязнений в атмосфере (в частях на миллион частей воздуха), при которой рабочий без ущерба для здоровья может находиться в течение 8-часового рабочего дня.

Смеси хлорированных растворителей с другими растворителями используют в целях снижения их стоимости, повышения растворяющей способности, ускорения высыхания и повышения температуры воспламеняемости. В табл. 4 приведены характеристики нескольких смесей, используемых для холодного обезжиривания. При нагреве до температуры кипения ни одна из этих смесей не вспыхивает, ни один из выбранных компонентов не имеет МАК ниже 0,02%.

Таблица 4

Смеси растворителей, предложенные для холодного обезжиривания

Назначение	Состав смеси, % (объемн.)	Приблизительный процент испарения перед вспышкой смеси*	Количество испарившейся смеси** после 3-минутной выдержки, %
Инструменты, механическое оборудование, автомобильные детали	100 перхлорэтилена	100	—
	100 метилового хлороформа	100	—
	100 трихлорэтилена	100	—
	70 трихлорэтилена+30 лакового бензина	Незначительный	80
	40 трихлорэтилена+60 бензина растворителя	То же	55
	75 перхлорэтилена+25 толуола	100	73
	60 перхлорэтилена+40 растворителя	25	40
Электрическое оборудование (моторы, контакты, провода и т. д.)	100 перхлорэтилена	100	11
	30 хлористого метилена и перхлорэтилена (5 : 1)+70 растворителя	Незначительный	—
	60 перхлорэтилена+40 растворителя	25	40
	100 трихлортрифторэтилена	100	—

* По температуре вспышки, определенной по методу открытой чашки Кливленда.

** С фильтровальной бумаги.

Двухфазные системы, состоящие из слоя воды и слоя растворителя, не смешивающегося с водой, применяют для обезжиривания и удаления краски, когда требуется одновременное действие как воды, так и растворителя. Преимущество таких систем (к ним относятся трихлорэтилен, перхлорэтилен, хлористый метилен с водой) заключается в том, что эти системы не воспламеняются, а более тяжелый органический растворитель находится на дне ванны, под слоем воды, значительно снижающей его испарение.

Обезжиривание в двухфазных системах наиболее успешно применяют в гальванических цехах на металлообрабатывающих линиях в тех случаях, когда используются также и водорастворимые смазки, когда нельзя

для обезжиривания нагревать изделие, а также в небольших цехах, где экономически не оправдана установка для обезжиривания в парах растворителя обычного типа и механическая промывка.

Для обезжиривания в двухфазных системах применяют простые ванны: слой растворителя и слой воды должны иметь такую толщину, чтобы поверхность изделий полностью смачивалась. Изделие опускают через слой воды и слегка встряхивают, чтобы ускорить удаление загрязнений. Очищенные изделия поднимают над поверхностью воды, обрызгивают их водой для удаления приставших капель растворителя и рыхлых загрязнений, которые не растворились в растворителе или воде.

При обезжиривании в холодном растворителе необходимо соблюдать правила техники безопасности. Необходимо выбирать растворитель или смесь растворителей с МАК, не превышающей нормы. Для этого необходимо использовать значения индекса относительной безопасности (ИОБ) компонентов и данные таблиц безопасности по физиологическим характеристикам. В случае низких значений ИОБ необходимо обеспечить соответствующую вентиляцию. Чрезмерная или неправильная вентиляция выдувает пары растворителя из ванны и может привести к излишне высокой концентрации их в зоне, где находится рабочий. Смесь с температурой вспышки, равной комнатной, после частичного испарения может быстро вспыхнуть. Ветошь, смоченная такими смесями, после частичного высыхания может представлять также опасность. Хранить такие смеси следует в плотно закрытых контейнерах, а ветошь, смоченную растворителем, не выбрасывать в мусор. При длительной работе с растворителем (или смесью растворителей) надо смазывать кожу для предупреждения ее пересыхания, а в случае его расплескивания надевать защитные очки.

5. Обезжиривание поверхности в щелочных растворах

Химическое обезжиривание

Любой процесс изготовления деталей связан с загрязнениями поверхности. будь то штамповка, обработка резанием, шлифовка и полировка. Детали из железа

и стали, загрязненные жирами животного и растительного происхождения, хорошо очищаются в щелочных растворах с высоким значением pH. Однако в большинстве случаев для подготовки поверхности к нанесению гальванических покрытий используют растворы с более низким значением pH — порядка 10,5—12. Так как часто растительные и животные жиры комбинируют с минеральными жирами, то практикуют предварительное обезжиривание в органических растворителях с последующей очисткой в щелочных растворах.

При обезжиривании цветных металлов — меди, цинка, олова, алюминия, свинца и их сплавов к щелочным растворам добавляют ингибиторы, которые покрывают поверхность очень тонкой пленкой, предотвращающей ее травление и потускнение. При обезжиривании стальных деталей главным компонентом является едкий натр — а цветных металлов — соли щелочных металлов и в небольшом количестве эмульгатор.

Механизм удаления жиров растительного и животного происхождения в щелочных растворах сводится к их омылению и эмульгированию.

Процесс омыления может быть проиллюстрирован на примере взаимодействия стеарина (основной части сала) с едким натром

$$(C_{17}H_{35}COO)_3C_3H_5 + 3NaOH = 3C_{17}H_{35}COONa + C_3H_5(OH)_3.$$

Образующаяся в результате этой реакции натриевая соль стеариновой кислоты — стеарат натрия или мыло — образует с водой коллоидный раствор.

Вводимый в обезжиривающий раствор эмульгатор адсорбируется на поверхности двух фаз (жировая пленка — раствор) и понижает поверхностное натяжение, способствуя отлипанию жировых капель от поверхности металла и переходу их в состояние эмульсии. В качестве эмульгатора чаще используют кремнекислый натрий Na_2SiO_3.

Электрохимическое обезжиривание

Электрохимическое обезжиривание в щелочных растворах протекает быстрее, чем химическое. Чаще обрабатываемые изделия поляризуют катодно, хотя в от-

дельных случаях прибегают к анодному обезжириванию. Электролитами могут служить те же растворы, которые используют при химическом обезжиривании. Механизм процесса электрохимического обезжиривания сводится в основном к эмульгированию жиров выделяющимися пузырьками водорода на катоде или кислорода на аноде. При погружении металла с зажиренной поверхностью в щелочной раствор наблюдается разрыв масляной пленки и собирание ее в капельки под действием сил поверхностного натяжения. При поляризации металла краевые углы образовавшихся капелек уменьшаются и прилипание масляной пленки к поверхности металла ослабевает, а смачиваемость водой увеличивается. Мелкие газовые пузырьки, отрываясь от электрода около капли масла, задерживаются на последней и остаются на границе между маслом и раствором. По мере увеличения размеров газовых пузырьков за счет включения в них порций газа масляные капли вытягиваются, силы сцепления их с поверхностью металла уменьшаются при уменьшении краевых углов и, увлекаемые газовыми пузырьками, они отрываются на поверхность раствора.

Как и при химическом обезжиривании, в данном случае поддерживают повышенную температуру, порядка 60—80° С. Плотность тока в пределах 3—10 А/дм^2, а продолжительность процесса в несколько раз меньше, чем при химическом обезжиривании.

Выделяющийся на катодно обезжириваемых изделиях водород частично диффундирует в глубь металла, обусловливая так называемую водородную хрупкость. Кроме того, по мере накопления в растворе ионов металлов, растворяющихся в щелочах, например цинка, свинца, олова, не исключается возможность разряда ионов этих металлов на поверхности катодно обезжириваемых изделий. Так как ни концентрация этих ионов, ни электрический режим не обеспечивают условий для образования на катоде прочно сцепленных пленок, то перед выгрузкой изделий из обезжиривающих ванн рекомендуется в течение короткого времени, например 0,5 мин, поляризовать их анодно, т. е. переключать полюса. При этом адсорбированные атомы водорода взаимодействуют с атомами кислорода, и поверхность изделий освобождается от пленок. Ниже приводятся составы растворов (г/л) для химического (I) и электрохимического (II) обезжиривания стали и их режимы:

I		II	
$NaOH$	25—30	$NaOH$	10—20
Na_3PO_4 или Na_2CO_3 . . .	25—30	Na_3PO_4 или Na_2CO_3 . . .	25—50
Na_2SiO_3	3—10	Na_2SiO_3	3—5
Температура, °С .	70—80	Температура, °С .	70—80
Продолжительность обезжиривания, мин	10—30	Плотность тока, $А/дм^2$	3—10
		Продолжительность, мин:	
		на катоде . .	2—3
		на аноде . .	0,5—1

Процесс обезжиривания значительно ускоряется при повышении температуры растворов в результате ускорения реакции омыления жиров и понижения вязкости масел и жиров. При повышении температуры обезжиривающего раствора на каждые 14 град (сверх 60° С) время обезжиривания уменьшается в 2 раза. Так, например, если при 60° С для обезжиривания требуется 40 мин, то при 70° С достаточно 20 мин, при 80° С — 10 мин, а при 90° С такой же эффект достигается за 5 мин. Таким образом, вполне очевидно, что для химического обезжиривания повышение температуры весьма эффективно. При электролитическом обезжиривании с повышением температуры раствора понижается его электросопротивление, что дает возможность повышать плотность тока, а следовательно, ускорять процесс.

Промывка

Промывка является завершающей операцией обезжиривания и, если оборудование для промывки после обезжиривания недостаточно совершенно, время для промывки слишком короткое, а сама вода очень грязная, то при самом совершенном оборудовании конечные результаты не могут получиться удовлетворительными. Обезжиривание считается незаконченным до тех пор, пока все частично растворенные, разрушенные или эмульгированные загрязнения, находящиеся на поверхности металла, не будут удалены при промывке. Помимо этого, хорошая промывка удаляет пленку обезжиривающего раствора, которая остается на изделиях.

Помимо составных частей обезжиривающего раствора, в нем могут находиться масла и твердые частицы в виде эмульсии или суспензии. Поэтому перед последующими операциями необходима тщательная промывка.

По мере поступления обезжиренных изделий в промывочную ванну в ней накапливается щелочной раствор, и моющая вода постепенно превращается в слабый обезжиривающий раствор. Чтобы этого избежать, необходимо в промывочную ванну подавать с достаточной скоростью свежую воду, а всплывающие после промывки масла сливать с поверхности воды. Твердые частицы, растворенные в моющей воде или взвешенные в ней, остаются на изделии при высыхании водной пленки или переносятся в следующий раствор завершающей ступени очистки. Сильное загрязнение моющей воды — большое препятствие для последующих операций.

В районах с жесткой водой для промывки часто приходится прибегать к конденсату или обрабатывать воду с целью удаления из нее любых растворенных в ней минеральных веществ. Тщательную промывку изделий можно осуществлять в ваннах с чистой проточной водой.

Струйная промывка — лучший способ обработки всех видов изделий, и особенно изделий полых и имеющих глухие отверстия. Промывка при этом происходит быстрее, лучше, более эффективно и экономично, главным образом потому, что вода повторно не используется.

6. Химическое травление

Удаление окислов с поверхности покрываемых изделий — важнейшая операция подготовки поверхности перед нанесением металлических покрытий; она осуществляется по-разному в зависимости от природы металла и условий образования окислов. Даже тщательно отшлифованная и отполированная поверхность после обезжиривания подлежит легкому протравливанию с целью удаления тонкой окисной пленки. В процессах прокатки при высокой температуре и термической обработки образуется толстая неоднородная по составу пленка окислов (окалина), на удаление которой требуется затратить много времени и большое количество травителя.

Перед нанесением покрытий необходимо удалять окислы не только с поверхности изделий, изготовленных из углеродистых сталей, но и из чугуна, высоколегированных сталей, меди и сплавов на ее основе, а также других цветных и редких металлов.

По литературным данным, в пятидесятые годы для удаления окислов с поверхности покрываемых изделий расходовалось 5% всей производимой серной кислоты, 2,5% соляной, значительная часть плавиковой кислоты. Для удаления окислов расходуется также большое количество азотной и фосфорной кислот и ряд других химикатов.

Состав и толщина окисных пленок неодинаковы по сечению. Обычно на наружной поверхности расположены высшие окислы, ближе к основному металлу — более низшие окислы. Особенно наглядно это проявляется на железной окалине. Верхний, относительно тонкий, слой состоит в основном из окиси железа Fe_2O_3, промежуточный, более толстый слой — из закиси-окиси железа Fe_3O_4, а непосредственно примыкающий к основному металлу слой имеет наибольшую толщину и состоит в основном из закиси железа FeO. Эти слои не имеют четкой границы и в отдельных местах проникают один в другой. Толщина окалины железных листов, прокатанных из одной и той же плавки, сильно колеблется (рис. 5):

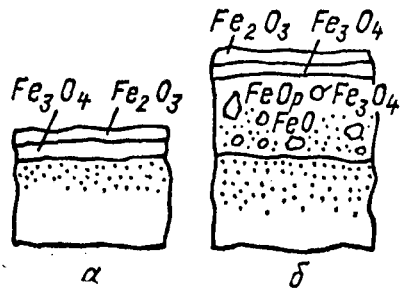


Рис. 5. Схемы зонального строения окалины

Количество окалины, г/м²	85—100	100—150	150—200	200—236
Количество листов, %	5,7	37	44	13,3

Окисные пленки на меди располагаются примерно таким же образом: наружный, верхний слой состоит в основном из окиси меди CuO, ближе к основному металлу расположен слой, состоящий в основном из закиси меди Cu_2O.

Травление в водных растворах кислот

Среди металлов по количеству подлежащей удалению окалины, в особенности перед горячими методами покрытий, первое место занимают железо и низколегированные стали. Основными травителями для удаления с них окалины являются серная и соляная кислоты. Каж-

дая из этих кислот имеет свои преимущества и недостатки как технического, так и экономического характера. В трудах IV Международной конференции ассоциации по горячему цинкованию указывается, что из 22 английских фирм только одна осуществляет травление в серной кислоте, все остальные — в соляной, а в трудах V конференции той же организации, которая проходила в 1958 г. в Бельгии и Голландии, в качестве травителя рассматривалась только соляная кислота. Таким образом, можно считать, что по крайней мере на крупных предприятиях для удаления окалины имеется тенденция к преимущественному применению соляной кислоты. Указывается также на возможность травления соляной кислотой в замкнутом цикле, при котором расход кислоты определяется не столько реакциями растворения окислов, сколько механическим уносом и остатком в отработанном растворе при регенерации.

При взаимодействии окисленного железа с разбавленными растворами кислот происходит растворение окислов и металлического железа. С растворами соляной кислоты протекают следующие реакции:

$$FeO + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2O,$$

$$Fe_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2FeCl_3 + 3H_2O,$$

$$Fe_3O_4 + 8HCl \rightarrow 2FeCl_3 + FeCl_2 + 4H_2O,$$

$$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + 2H,$$

$$2FeCl_3 + 2H \rightarrow 2FeCl_2 + 2HCl,$$

$$2FeCl_3 + Fe \rightarrow 3FeCl_2.$$

Аналогично протекают реакции с серной кислотой. Из этих реакций с наибольшей скоростью протекают реакция растворения металлического железа с выделением водорода и реакция растворения закиси железа.

Процессы травления окисленного железа путем непосредственного воздействия на него растворов кислот без применения электрического тока от внешнего источника принято называть химическим травлением, в отличие от электрохимического, которое осуществляется с применением электрического тока из внешней сети. Между тем есть основание считать, что так называемые химические методы травления по существу являются электрохимическими. С этой точки зрения имеются основания допускать, что в серной кислоте электрохими-

ческие процессы выражены более отчетливо, чем в соляной. Об этом можно судить по относительной скорости растворения железа и его окислов в соляной (табл. 5) и серной кислотах различной концентрации.

Таблица 5

Растворимость Fe, FeO и Fe_2O_3 в соляной кислоте

Концентрация HCl, %	Растворимость, г/ч на 100 г вещества			Концентрация HCl, %	Растворимость г/ч на 100 г вещества		
	Fe	Fe_2O_3	FeO		Fe	Fe_2O_3	FeO
1	20,8	0,112	0,48	10	72	—	—
2	22,7	0,17	0,63	14	109,6	—	—
3	31,6	0,31	0,76	18	191,0	38,6	79,7
5	40,7	0,71	0,88	21	356,0	43,8	99
7	50,1	1,6	1,8				

Из данных табл. 5 видно, что растворимость металлического железа в соляной кислоте любой концентрации больше растворимости его окислов, растворимость закиси железа больше, чем растворимость окиси и с повышением концентрации соляной кислоты скорость растворения его окислов возрастает в большей степени, чем скорость растворения металлического железа.

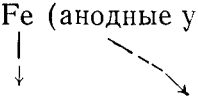
В серной кислоте наблюдаются другие соотношения между скоростью травления металлического железа и его окислов. Так, в 10%-ной H_2SO_4 при 40° С из 100 г вещества растворителя 97,7 г Fe, 0,9 г Fe_2O_3 и 1,4 FeO, т. е. в 10%-ной H_2SO_4 металлического железа растворяется примерно в 70 раз больше, чем FeO, а в 10%-ной HCl — только в 10 раз. Такое соотношение говорит о неодинаковом электрохимическом механизме растворения окалины в соляной и серной кислотах. Можно допустить, что растворяющееся с большей скоростью в серной кислоте металлическое железо выделяет такое количество водорода, которое способствует взрыхлению окалины и механическому отделению ее от основы. Fe_3O_4 представляет собой полупроводник и в контакте с металлическим железом в разбавленной H_2SO_4 возникает э. д. с. порядка 0,8—1,0 В при плотности тока 2 мА/см^2. Выделяющийся на магнетитовом катоде водород восстанавливает Fe_3O_4 до FeO и Fe, которые значительно легче растворяются в кислотах.

Fe_2O_3 — плохой проводник электрического тока и не может рассматриваться подобно магнетиту как катод в короткозамкнутом элементе. Больше того, этот окисел образует тонкую пленку, затрудняющую доступ кислоты к железу и, следовательно, тормозит работу гальванического элемента.

Электрохимический механизм растворения железа, покрытого окалиной, заключается в следующем. Окисление железа сопровождается изменением объема, в результате чего в окалине образуются трещины, через которые травитель находит доступ к наиболее легко растворяющемуся металлическому железу. Это подтверждается следующими данными:

Железо и его окислы .	Fe	FeO	Fe_2O_3	Fe_3O_4
Плотность, г/см³ . . .	7,8	5,9	5,1	5,2

Таким образом мы можем заключить, что процесс растворения железа с окалиной основан на работе короткозамкнутого многоэлектродного элемента, в котором металлическое железо состоит из анодных и катодных участков, а его окислы являются катодами. Схему трехэлектродного элемента можно представить в следующем виде:



Отслаивание окалины происходит в результате восстановления окислов железа до легкорастворяющейся в кислоте закиси железа, нарушения сцепления окислов с основным металлом после растворения закиси железа, а также из-за механического воздействия газообразного водорода, выделяющегося на поверхности стали. В результате соприкосновения электролита с металлом, находящимся под слоем окалины, выделяется газообразный водород. Следовательно, разряд ионов водорода на окалине невозможен. Он начинает выделяться только после проникновения электролита к основному металлу, причем главным образом в результате работы микропар. Концентрация и температура кислоты оказывают существенное влияние на скорость травления, однако в отношении серной и соляной кислот они сказываются по-разному. В серной кислоте более сильное влияние оказывает повышение температуры; в соляной кислоте температура сказывается меньше, да и повышать ее из-

за летучести кислоты выше 35—40° С нельзя. Так, например, скорость травления в 3%-ном растворе серной кислоты при 80° С в 10 раз больше, чем в 8%-ном растворе при 20° С. С повышением концентрации H_2SO_4 до 25%-ной скорость травления достигает максимума, после чего она уменьшается. При одинаковой концентрации скорость травления в соляной кислоте больше, чем в серной.

Кроме того, необходимо считаться с замедляющим действием солей железа в травильном растворе. Так, при повышении содержания $FeSO_4$ от 50 до 200 г/л продолжительность травления в 5%-ной H_2SO_4 изменяется от 190 до 440 мин.

Травление в фосфорной кислоте применяется сравнительно редко ввиду медленного протекания процесса. После травления в фосфорной кислоте на очищенной поверхности изделий остается пленка фосфата железа, что обусловливает его пассивное состояние. Такое явление следует рассматривать как полезное в тех случаях, когда стремятся защитить железо от коррозии, но при необходимости наносить после травления гальванические покрытия, возникают затруднения в обеспечении прочного сцепления покрытия с основой.

Травление отливок из серого или ковкого чугуна, на поверхности которых имеется корка пригоревшей формовочной земли и песка, осуществляется в смеси 15 г/л HF и 30 г/л HCl. Процесс травления ускоряется после предварительной дробеструйной очистки отливок — мелкие детали можно очищать в барабанах. Отливки можно также предварительно травить в слабом (2—4%-ном) холодном растворе плавиковой кислоты, после чего следует обычное травление в соляной кислоте. Недостаток этого метода заключается в том, что первая стадия травления (в HF) длится примерно 24 ч.

Растворение двуокиси кремния в плавиковой кислоте протекает по реакции

$$SiO_2 + 6HF = H_2SiF_6 + 2H_2O.$$

Для ослабления действия кислоты на железо, т. е. уменьшения количества выделяющегося водорода и водородной хрупкости, в травильную ванну вводят замедляющие присадки. Самой простейшей присадкой являет-

ся поваренная соль. Растворение окалины в результате добавления к травителю поваренной соли ускоряется (табл. 6).

Таблица 6

Растворимость окалины при 23° С в течение 2,5 ч в зависимости от присадки NaCl

Количество присадки, г/л	Из 1 г окалины растворяется, г	
	в 7%-ной H_2SO_4	в 10%-ной HCl
0	0,009	0,011
60	0,015	0,012
120	0,021	0,034
200	0,052	0,037

В то же время присадка NaCl замедляет растворение железа и выделение водорода. В результате время травления окалины в серной кислоте благодаря присадке NaCl снижается. Так, при наличии 50 г/м² окалины время травления железного листа при 60° С в 10%-ной H_2SO_4 без присадки составляет 165 с, а с присадкой 200 г/л NaCl 72 с.

Существует целый ряд замедлителей, основные требования к которым сводятся к максимальному сокращению растворения металла и выделения водорода. На советских предприятиях наиболее употребительны присадки под названиями КС (кровь сульфированная — отход мясобоен), Уникол, Антра (сульфированные антраценовые масла), ЧМ, ПБ и др.

Большинство промышленных присадок имеет низкий температурный предел своего защитного действия. Присадка КС устойчива до 70° С; уротропин, альдегиды, хинолин являются хорошими замедлителями лишь при температурах 20—40° С.

По вопросу о механизме действия замедлителей травления имеются различные взгляды. Широкое распространение имеет точка зрения, согласно которой замедлители адсорбируются на металлическом (неокисленном) железе и тем самым затрудняют его растворение. Другие исследователи приписывают замедлителям свойства образования с водородом комплексных солей, третьи считали главным достоинством замедлителей повышение перенапряжения водорода. На рис. 6 показана потеря веса железа и увеличение водородного перена-

пряжения при повышении концентрации желатины в 2-н. H_2SO_4 от 0 до 2,5 г/л.

Травление нержавеющей стали. Отжиг нержавеющей стали обычно проводится при высокой температуре. Хромистая сталь отжигается при 800—850° С, хромоникелевая — при 1000—1100° С в зависимости от размеров отжигаемого материала и заданной твердости. После отжига на поверхности стали остается более или менее толстая и прочная окалина, которую необходимо удалять перед последующей холодной прокаткой.

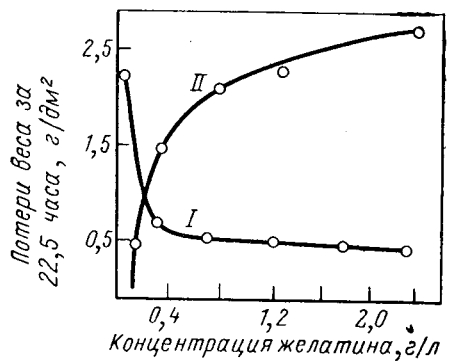


Рис. 6. Влияние присадки желатина на растворимость железа и перенапряжение водорода на нем в 2-н. H_2SO_4:

I — растворимость железа; *II* — перенапряжение водорода

У хромистой стали, отжигаемой при 800—850° С, на поверхности образуется темно-фиолетовая пленка окиси хрома (Cr_2O_3); при низких температурах пленка имеет зеленый цвет. У хромоникелевой стали пленка имеет синий цвет, если отжиг ведется при температуре около 1000° С и темно-коричневый — при температуре отжига 1000—1100° С. Синий цвет пленки обусловливается преобладающим присутствием окиси хрома, а коричневый — повышенным процентом окиси железа и никеля. Цвет окалины зависит также от первоначального состояния поверхности (гладкая или шероховатая), наличия на ней посторонних веществ (масел, пыли и др.) и, наконец, от атмосферы печи. Цвет окалины, образующейся при горячей прокатке, зависит от температуры, гладкости валков, скорости охлаждения и других факторов. Окалина может содержать некоторое количество кремния в результате воздействия подины нагревательной печи; в таких случаях для полной очистки поверхности необходимо прибегать к плавиковой кислоте.

Химическая стойкость нержавеющей стали определяется не только ее составом и фазовым строением, но и состоянием поверхности. Гладкая полированная по-

верхность химически более стойка, чем шероховатая, поэтому необходимо избежать перетравливания поверхности, особенно учитывая трудность полировки нержавеющей стали.

Имеются различные варианты травления аустенитных хромоникелевых сталей. 30%-ная HCl энергично растворяет окалину без заметного разъедания основного металла. После тщательной промывки при помощи металлической щетки удаляют непрореагировавшие примеси.

Можно также предварительно разрыхлить окалину в 20%-ной H_2SO_4, после чего травить в 20%-ной HNO_3. Наконец, можно травить соляной и азотной кислотами в два приема: вначале в течение 10 мин травят соляной кислотой, затем в течение 5 мин 5—50%-ной HNO_3. Разбавленную азотную кислоту рекомендуется нагревать, в то время как концентрированную кислоту применяют без нагрева. После травления соляной кислотой необходима тщательная промывка горячей водой, так как неотмытая соляная кислота повышает агрессивность азотной кислоты и служит причиной образования растворенных участков.

Для тонкостенных, не сильно окисленных изделий рекомендуются следующий состав, % (объемн.), и режим травления:

20—50 HCl; 5—10 HNO_3; 0,5 — замедлитель травления, остальное вода; температура 60—70° С, продолжительность 10—20 мин. Для получения более блестящей поверхности после тщательной промывки можно дополнительно протравить в 30—35%-ной HNO_3.

Для высокохромистых (15—30% Cr) сталей, содержащих в качестве легирующих компонентов медь, молибден, никель, марганец, рекомендуется травление в 16—30%-ной HNO_3 и 1—3%-ной HF.

Травление в расплавленных солях

Около 20 лет назад для удаления окалины наряду с водными растворами кислот было предложено использовать расплав гидрида натрия в едком натре. Гидрид натрия обладает большой восстановительной способностью, в результате которой он восстанавливает входящие в состав окалины окислы железа, меди, никеля, кобальта и др. до металла, а трехокись хрома до двухвалентной закиси по реакциям:

$$Fe_3O_4 + 4NaH = 3Fe + 4NaOH,$$

$$CuO + NaH = Cu + NaOH,$$

$$NiO + NaH = Ni + NaOH,$$

$$Cr_2O_3 + NaH = 2CrO + NaOH.$$

Концентрация гидрида натрия в расплавленном едком натре (при температуре 370±7° С) составляет 1,5—2%.

Этот метод особенно эффективен для удаления окалины с высоколегированной стали типа нержавеющей, титана, быстрорежущей стали, чугуна, драгметаллов, но не пригоден для удаления окалины с алюминиевых, магниевых, цинковых, кадмиевых, свинцовых, оловянных сплавов, поскольку эти металлы растворяются в щелочах. После погружения в расплав нарушается прочность сцепления между окалиной и основой и при последующем погружении в воду выделяющиеся пары освобождают полностью основной металл (сплав) от окалины. Дополнительное кратковременное погружение сообщает поверхности изделий матовый вид вместо блестящего, что облегчает течение процессов пластической деформации, эмалирования, нанесения металлических покрытий и др.

Электронагрев ванны осуществляется различными методами — пропусканием через посторонние электроды тока низкого напряжения и высокой плотности, сопротивлением служит сама ванна. Можно также погружать в ванну нихромовые нагреватели или прибегать к наружному нагреву при помощи газа или нефти.

Травление меди и медных сплавов осуществляется двумя способами в зависимости от преследуемой цели. В процессе прокатки, прессования и волочения меди и ее сплавов с промежуточным и окончательным отжигом образуется окалина, подлежащая удалению. В противном случае она будет включаться в обрабатываемый материал и портить рабочий инструмент. Для травления меди и ее сплавов с целью удаления окалины успешно применяют серную кислоту, причем этот процесс протекает более эффективно, чем травление стали по следующим причинам.

1. Окислы меди быстро растворяются или настолько разрыхляются, что механически легко удаляются при последующей промывке.

2. Травление в серной кислоте не сопровождается выделением вредных газов и паров.

3. Серная кислота практически не действует на основной металл — растворяются только окислы. Лишь при наличии в травителе окислителя реагирует также основной металл. Таким окислителем, в частности, может быть растворенный кислород:

$$2Cu + 2H_2SO_4 + O_2 = 2CuSO_4 + 2H_2O.$$

Более энергичными окислителями являются азотная и хромовая кислоты и их соли. Протекающие в присутствии бихроматов реакции можно написать в следующем виде:

$$3Cu + Na_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 =$$
$$= 3CuSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 7H_2O.$$

Готовые изделия из меди и медных сплавов, чаще латуни, подвергаются блестящему травлению в смеси серной и азотной кислот при небольшом содержании соляной кислоты. Процесс протекает в две стадии: 1) предварительное травление и 2) окончательное травление. Предварительное травление проводят с целью удаления окислов с поверхности и осуществляется в концентрированной азотной кислоте, к которой добавляют 1% соляной кислоты. В этом растворе изделия выдерживают до получения светлой поверхности (около 1 мин). Медь при этом растворяется и выделяются окислы азота по реакции

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O.$$

После предварительного травления изделия погружают на короткое время, не больше 5 с, в раствор следующего состава:

H_2SO_4 (плотность 1,84), л .	1
HNO_3 (плотность 1,4), л . .	1
NaCl, г	10—20
Голландская сажа, г . . .	10—20

После травления изделия многократно промывают в проточной холодной воде и, если они подлежат гальваническому покрытию, то погружают в соответствующие ванны. Те изделия, которые не подвергаются гальваническим покрытиям, после интенсивной промывки в проточной холодной воде промывают в горячей воде

и сушат. В неагрессивной атмосфере они долго сохраняют блестящий золотистый цвет.

При смешивании серной и азотной кислот выделяется тепло, которое повышает температуру смеси. При повышенной температуре медь предпочтительно растворяется перед цинком, в результате чего изделия перетравливаются—блестящей поверхности получить не удается. Поэтому смесь кислот необходимо выдержать до комнатной температуры. Для пропорционального растворения компонентов латуни (меди и цинка) необходимо поддерживать состав приведенного выше раствора без значительных колебаний. Увеличение содержания соляной кислоты значительно повышает скорость растворения цинка при некотором замедлении скорости растворения меди; увеличение содержания азотной кислоты, наоборот, приводит к резкому увеличению скорости растворения меди, не влияя на скорость растворения цинка.

Травление в смеси концентрированных кислот сопровождается выделением бурых паров окислов азота и должно осуществляться в хорошо вентилируемом помещении.

Блестящее травление алюминия и его сплавов. Алюминий инертен в окислительных растворах и активен в неокислительных. Смеси кислот обладают теми и другими свойствами, причем для травления в большинстве случаев применяют растворы, составленные из фосфорной, азотной, серной (иногда и уксусной) кислот. Концентрации отдельных кислот в смесях могут колебаться в широких пределах. Более детально изучены смеси фосфорной и азотной, а также фосфорной, азотной и уксусной кислот для травящей полировки, два состава которых, % (объемн.), приводятся ниже:

	I	II
H_3PO_4 (плотность 1,70) . . .	89	77
HNO_3 (плотность 1,42) . . .	3,5	3
CH_3COOH (ледяная)	—	15
H_2O	7,5	5

Растворы, состоящие из 89% (объемн.) H_3PO_4 и 11% H_2O или из 80% (объемн.) H_3PO_4, 14,5% (объемн.) CH_3COOH и 5,5% H_2O, делают поверхность металла блестящей, а иногда и слегка полированной.

Скорость растворения алюминия в растворах колеблется в пределах 0,001—0,006 мм/мин и сильно зависит

от типа раствора и рабочей температуры. В промышленных условиях процесс длится 2—10 мин, а толщина удаляемого металла колеблется в пределах 0,006—0,06 мм.

Положительное влияние оказывает добавление перекиси водорода в блестящие травители для алюминия. Так, например, практическое применение имеет раствор состава, % (по массе):

H_3PO_4 (плотность 1,70) . .	75
H_2O_2 (30%-ная)	3,5
H_2O	21,5

Этот раствор можно рекомендовать для алюминиевых сплавов с низким содержанием кремния (рабочая температура 90° С, продолжительность операции от 15 с до 4 мин). Количество воды должно колебаться в пределах нескольких процентов — критическое значение воды равно 21,5%.

Благодаря огромным преимуществам, которое дает анодирование (часто с последующей окраской изделий), глянцевое травление алюминия применяется исключительно широко (сотни тысяч квадратных метров в год).

Блестящее травление черных и цветных металлов. Травители содержат в качестве одного из компонентов перекись водорода; качество блеска зависит от содержания углерода в сплаве и состава его в целом. Так, блестящий травитель для стали имеет состав, % (по массе): 2.5 $H_2C_2O_4$; 1,3 H_2O_2 (30%-ная); 0,007—0,010% (объемн.) H_2SO_4 (плотность 1,84). Рабочая температура 18° С. Скорость растворения металла для малоуглеродистой стали 0,06 мм/г. При перемешивании раствора скорость съема удваивается, а при повышении температуры до 40° С доходит до 0,025 мм/ч. В этом растворе с поверхности изделий за 30 мин удаляются царапины, полученные при шлифовании, а среднеквадратичный размер неровностей уменьшается от 0,99 до 0,533 мкм. За 90 мин среднеквадратичный размер неровностей уменьшается от 0,48 до 0,300 мкм.

Для выравнивания поверхности и для предотвращения точечной коррозии нержавеющую сталь обрабатывают раствором следующего состава: 29,5% (объемн.) HCl (плотность 1,16); 40% (объемн.) H_2SO_4 (плотность 1,84); 0,5% (объемн.) HNO_3 (плотность 1,42); 5,5% $TiCl_4$; 24,5% H_2O. Температура раствора 95° С, продолжитель-

ность выдержки изделий 2—5 мин; съем металла 0,01 мм.

Для никеля и монеля типичным раствором, обеспечивающим получение блестящей поверхности, является следующий, % (объемн.): 60 H_3PO_4 (плотность 1,70); 20 H_2SO_4 (плотность 1,84); 20 HNO_3 (плотность 1,42). Продолжительность операции 1—3 мин. При температуре порядка 80° С скорость растворения металла составляет примерно 0,0025—0,0076 мм. Матовые никелевые покрытия, полученные из обычного электролита типа Уоттса в практических условиях, нельзя сделать блестящими только в результате химического полирования; такой обработке подвергаются полуматовые и полублестящие покрытия, полученные из электролитов, содержащих специальные добавки.

Бериллий можно обработать химически с получением блестящей или полированной поверхности в растворе состава: 5% (объемн.) H_2SO_4 (плотность 1,84); 75% (объемн.) H_3PO_4 (плотность 1,7); 7% (по массе) CrO_3; остальное H_2O.

При температуре 50° С скорость съема бериллия равна 0,00127 мм/мин. Поверхность бериллия находится при этом в полупассивном состоянии, для повышения активности необходимо его погрузить на 0,5—1 мин в 60%-ный (по массе) раствор серной кислоты.

Поверхность циркония можно получить блестящей и довольно гладкой при обработке его раствором состава: 100 г/л NH_4HF_2; 400 мл/л HNO_3 (плотность 1,42); 200 мл/л K_2SiF_6 (30—31%-ная); H_2O — остальное. При температуре 20—29° С скорость съема равна 0,015 мм/мин, а при температуре 32—35° С 0,046 мм/мин.

Этим же раствором можно обработать титан, причем поверхность некоторых его сплавов становится только гладкой, поверхность других сплавов — блестящей. В некоторых случаях можно добиться лучших результатов повышением концентрации азотной кислоты до 500 мл/л.

7. Электрохимическое травление

Электрохимическое травление осуществляется различными способами: включением изделий в электрическую цепь в качестве анодов или катодов, периодическим изменением направления постоянного тока, при использовании переменного тока наложением перемен-

ного тока на постоянный, обработкой изделий по биполярной схеме. По биполярной схеме ток подводится не к изделиям, а к вспомогательным электродам. Эта схема особенно применима для проволоки тонкого сечения, которая без прохождения тока вообще не растворяется или растворяется с большим трудом (вольфрам, молибден и др.).

В зависимости от обрабатываемого материала электрохимическое травление осуществляется в растворах кислот или щелочей, а также в растворах их солей.

При анодном травлении нет нужды прибегать к концентрированным растворам кислот. Их концентрация должна быть такой, чтобы предупредить анодную пассивацию металла. Например, при анодном растворении железа при потенциале, превышающем 2 В вместо ионизации железа с образованием его двухвалентных ионов, на анодной поверхности образуются окиси и гидроокиси в результате разряда гидроксильных ионов.

Преимуществом анодного растворения металла (при предупреждении его пассивации) является исключение возможности наводороживания, которое наблюдается при химическом травлении и до некоторой степени при катодном травлении. Недостатком этого метода является трудность регулирования процесса и подводка контактов к обрабатываемым изделиям: контакты, спустя некоторое время, либо растворяются, либо пассивируются в результате образования трудно растворимых соединений, что сопровождается сильным разогревом.

Катодная поляризация железа оказывает такое же влияние, как присадки, вводимые при химическом травлении железа. Практическое применение, особенно в США, получили разбавленные растворы кислот. Выделяющийся на изделиях водород восстанавливает высшие окислы железа до низших, которые легче растворяются. При определенных условиях на катодных участках, свободных от окислов, могут разряжаться ионы некоторых металлов.

Выделяющийся на изделиях водород разрыхляет и отрывает окалину тем интенсивнее, чем больше катодная плотность тока и энергичнее выделение водорода. Однако часть выделяющегося водорода внедряется в обрабатываемые изделия, сообщая им хрупкость. Некоторые примеси, содержащиеся в электролите (мышьяк, сурьма, фосфор, сера), способствуют проникновению

водорода в железо, другие примеси (свинец, олово) препятствуют этому.

Рядом исследований было установлено, что при химическом травлении в железо включается больше водорода (по отношению к общему количеству), чем при электролитическом — катодном (примерно в 5 раз).

Имеется, однако, один метод катодного травления, при котором полностью исключается наводороживание изделия. Сущность этого метода заключается в следующем. Электролитом служат серная, соляная или смесь этих кислот. Аноды применяются нерастворимые из кремнистого чугуна. На анодные штанги, помимо нерастворимых анодов, дополнительно подвешивают полоски из олова или свинца с таким расчетом, чтобы суммарная их поверхность составляла 2—3% от поверхности чугунных анодов. Основным процессом, протекающим на изделиях после включения тока, является разряд ионов водорода, который восстанавливает высшие окислы железа до низших, легко растворимых в кислоте. К этому времени за счет анодного растворения в электролите появляются ионы свинца или олова (в зависимости от рода дополнительных анодов), которые разряжаются на участках, освобожденных от окислов. Так как перенапряжение водорода на свинце и олове достаточно высокое, то дальнейшее выделение водорода происходит на других окисленных участках и ток перераспределяется до полного освобождения поверхности изделий от окислов. К концу процесса изделия, освобожденные от окислов, имеют на поверхности тонкую свинцовую или оловянную пленку. Эти пленки легко удаляются в щелочном растворе на аноде. Если речь идет о листовом материале, предназначенном к штамповке, то свинец играет роль смазки и его не следует удалять. Оловянная пленка полезна в случае нанесения на изделия гальванических покрытий.

Глава II. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ И ХИМИЧЕСКОЕ ПОЛИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ

1. Общие сведения

Профессор Московского университета Е. И. Шпитальский получил «привилегию» на электролитическое полирование металлов еще в 1911 г. Независимо от него в этом направлении проводились разрозненные исследования другими авторами в различных странах. Однако промышленное внедрение этого метода связано с именем французского ученого Пьера Жаке, автора многих исследований, опубликованных в виде статей и монографий. Этот процесс привлек к себе внимание многих исследователей в годы второй мировой войны, в значительной степени применительно к изготовлению металлографических шлифов. В то время непосредственным стимулом к проведению таких исследований служила нехватка квалифицированной рабочей силы и качественных полирующих материалов.

Эти исследования продолжаются до сих пор, так как область применения электролитической полировки непрерывно расширяется. На первом месте среди металлов, широко подвергающихся электрохимической и химической полировке, стоит алюминий и сплавы на его основе. Электрополированный алюминий приобретает высокий коэффициент отражения света, после кратковременного анодирования он окрашивается органическими красителями и обработанные таким образом изделия применяют в разнообразных отраслях промышленности. На втором месте, пожалуй, стоят высоколегированные стали (нержавеющие, жаростойкие и др.), которые механическим путем трудно поддаются электрополировке.

Отличием электролитической полировки от механической является последовательность удаления макро- и микрошероховатостей. В то время как при механической полировке микрошероховатость не может быть удалена до удаления макрошероховатостей (и блеск не может быть достигнут), при электрополировке это возможно. Штампуемые изделия, на поверхности которых имеются

значительные неровности, электрополировкой могут быть доведены до высокого блеска. Удаление заусенцев с кромок при помощи электрополировки сопровождается округлением краев и дает большой эффект, так как механическое удаление заусенцев — слишком дорогая операция.

Проволочные материалы и детали сложной формы можно подвергнуть электрополировке, сообщив изделиям более красивый вид при более низкой стоимости, чем при механической отделке.

Поверхность литых деталей из алюминиевых сплавов, латуни, нейзильбера в результате электрополировки получается весьма блестящей, поскольку в состав этих сплавов при литье добавляют небольшое количество других элементов. Напротив при добавлении к литью таких легирующих компонентов, как фосфор, свинец, кремний для улучшения литейных свойств, поверхность получается грубой и не исправляется в процессе электрополировки.

Электролитическая полировка — хороший способ подготовки поверхности изделий к нанесению гальванических покрытий. Электрополированные поверхности, свободные от углублений и неровностей, обладают хорошей адгезией с гальваническими покрытиями.

При электролитической полировке металл не подвергается никакому механическому воздействию. Вследствие этого электрополированная поверхность выгодно отличается от поверхности, обработанной резанием и абразивами. Электролитическая полировка — не какая-нибудь разновидность механической полировки, а метод получения поверхности, обладающей рядом преимуществ. Одно из главных преимуществ электрополированной поверхности — отсутствие деформированного поверхностного слоя, царапин и вкраплений абразивного материала. В результате электролитической полировки поверхность обладает «истинной» кристаллической структурой, не нарушенной наклепом, который остается при обработке поверхности механическим способом. Это, в частности, сказывается на светотехнических свойствах.

Наряду с этим электролитическая полировка выявляет дефекты поверхности основного металла, такие как швы и неметаллические включения. Многофазные сплавы, в которых одна или большее число фаз стойки

к анодному растворению, обычно не поддаются электролитической полировке.

Электролитическое полирование металлографических шлифов, а также различного рода образцов для исследования физических свойств неискаженной поверхности при помощи современных точных методов, находит сейчас широкое применение. Можно считать, что электролитическое полирование способствовало определенному прогрессу в области металлофизики. В то же время повышение целого ряда свойств изделий с электрополированной поверхностью (повышенное сопротивление коррозии и износу, повышение механических свойств тонкостенных изделий, например труб малого и большого диаметра, вследствие удаления концентраторов напряжений и др) способствует применению этого метода для отделки деталей и узлов различных приборов электротехнической, электронной, металлургической и машиностроительной промышленности.

2. Некоторые вопросы теории электрополировки

Теоретическая сущность механизма электрохимической полировки в полной мере не установлена. Можно считать, что в процессе электрополировки поверхность должна состоять из активных и пассивных участков. Активными должны быть микроскопические выступы, пассивными — микроскопические углубления. Такое допущение можно считать логичным по той причине, что в результате повышения концентрации продуктов анодного растворения возможно образование непосредственно около анода тонкой вязкой пленки с большим электрическим сопротивлением. Если сопротивление этой пленки значительно выше сопротивления основного объема электролита, то в дальнейшем плотность тока будет значительно большей на микровыступах, свободных от вязкой пленки с большим сопротивлением и в результате эти участки будут предпочтительно растворяться. Если принять, что матовая поверхность представляет собой серии местных возвышений, то согласно описанной схеме, эти возвышения будут исчезать и поверхность станет блестящей.

Большая склонность к пассивированию углублений, где могут накапливаться продукты анодного растворения, по сравнению с выпуклыми участками, доказыва-

ется рядом работ по анодной пассивности. При очень низкой плотности тока вся анодная поверхность находится в активном состоянии и никакой полировки мы наблюдать не будем, однако значения плотности тока должны находиться в соответствии с концентрацией электролита и степенью вязкости образующейся пленки. Такая закономерность, по крайней мере, наблюдается для большинства металлов, однако некоторые металлы (вольфрам и др.) могут электрополироваться в достаточно разбавленных электролитах.

В процессе электролитического полирования происходят существенные изменения в составе и физико-химических свойствах прианодного слоя по сравнению с объемом электролита. Эти изменения ясно проявляются на форме анодной поляризационной кривой меди в фосфорной кислоте до достижения потенциала разряда гидроксильных ионов и выделения кислорода, перемешивающего прианодный слой. В табл. 7 приведены состав и некоторые свойства электролита прианодного слоя при электролитическом полировании меди в фосфорной кислоте, по данным ряда авторов.

Таблица 7

Состав и свойства медного фосфорнокислого электролита в объеме и в прианодном слое

Показатели	Электролит	Прианодный слой
Плотность при 25° С, г/см³	1,512	1,600
Содержание меди, г-ион/л	—	100,5
Коэффициент вязкости (у воды равен 1) .	13,8	27,2
Удельная электропроводность $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$.	0,145	0,087

На переход атома в ионное состояние влияет местная кривизна поверхности. Энергия, потребная для перевода атома в виде иона в раствор, складывается из энергии, необходимой для отделения атома от соседних атомов, и энергии, необходимой атому для перехода через прилегающую к поверхности изделия пленку. Энергия первого рода максимальна на краях выступающих участков, где атомы имеют «соседей» только с одной стороны. Энергия второго рода также максимальна на выпуклых участках. После того как тот или иной атом оказывается сдвинутым, вероятность дальнейшего удаления

соседних атомов увеличивается. Этому способствует то, что удаление атома приводит к образованию пустого места в атомном слое, и пленка, через которую должен пройти атом, нарушается.

С. И. Кричмар[1] также придерживается диффузионного механизма анодной поляризации в процессах электрохимического полирования. Он считает, что при анодном растворении металла в вязком электролите происходит формирование прианодного слоя, свойства и строение которого связаны в основном с диффузионным переносом вещества в приэлектродной области и величиной анодного потенциала. Им подробно рассмотрен комплекс явлений в прианодной области при растворении меди в H_3PO_4 и показано решающее значение концентрационных явлений в формировании приэлектродного слоя и поведении начального участка поляризационной кривой, включая образование максимума в начале площадки предельного тока (рис. 7). Это явление объясняется следующим образом.

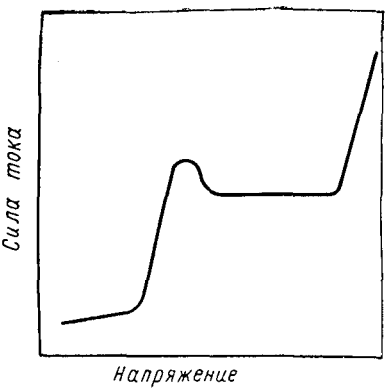


Рис. 7. Анодная поляризационная кривая меди в концентрированной фосфорной кислоте

При довольно быстром возрастании потенциала анод приходит еще с несформированным приэлектродным слоем в электрохимическое состояние, соответствующее предельному току. Поэтому дальнейшее повышение потенциала приводит к некоторому возрастанию силы тока в начале горизонтального участка кривой, т. е. появление максимумов и их размеры зависят от продолжительности поляризации анода. Можно принять, что процесс электрополирования сводится к трем основным факторам: 1) подавлению структурного травления, 2) поляризационному механизму сглаживания, 3) сглаживанию под влиянием местной кривизны.

Разработана теория концентрационной поляризации с переменным коэффициен-

[1] Кричмар С. И., Пронская А. Я., Афендик К. Ф. Электрохимия, 1966, т. 2, вып. 8, с. 967—970.

том диффузии применительно к раствору фосфорной кислоты для меди и цинка и к раствору серной кислоты для никеля. При этом зафиксированы следующие положения:

1) на поляризационной кривой образуется четко выраженный участок предельного тока;

2) металлы полируются в области предельного тока или выше его;

3) при полировке не наблюдается сколько-нибудь значительных пассивных образований;

4) продукты реакции не выпадают на поверхности электрода;

5) полирующие растворы обладают высокой вязкостью, которая заметно увеличивается с накоплением в них продуктов анодного растворения;

6) для меди и цинка продукты реакции являются результатом взаимодействия сравнительно слабой кислоты (константа первой ступени диссоциации $K = 7{,}9 \cdot 10^{-3}$) и крайне слабого основания.

Таким образом, концентрация ионов меди в растворе чрезвычайно мала, что подтверждено измерением удельной электропроводности в растворе 7,5 м/л H_3PO_4 и в таком же растворе, содержащем 1 моль/л меди.

Опытным путем было установлено, что для исследуемых систем вязкость растворенных электролитов в зависимости от содержания в них растворенного металла с достаточным приближением может быть представлена следующей эмпирической формулой:

$$\eta = \eta_0 \exp(zc).$$

где η — вязкость раствора, содержащего c молей в литре металлических атомов;

η_0 — вязкость чистого электролита (растворителя);

z — константа.

Коэффициент диффузии молекул продуктов анодного растворения связан с вязкостью раствора таким образом, что представляет убывающую функцию от концентрации. Если учесть, что в концентрированных растворах продукты реакции и молекулы кислоты ассоциированы, и диффундирующие частицы поэтому достаточно велики, то коэффициент диффузии D может быть довольно точно рассчитан по уравнению:

$$D = \frac{\text{const}}{\eta}.$$

С учетом сказанного будем иметь

$$D = D_0 e^{-zc},$$

где c — концентрация металла в растворе;
z — константа;
D_0 и D — коэффициенты диффузии молекул продуктов реакции соответственно в чистом растворе (растворителе) и содержащем частицы металла.

Хелфуаи[1] предложил так называемую акцепторную теорию механизма электрополировки, согласно которой фактором, регулирующим растворение, является не диффузия ионов металла, а распределение анионов (акцепторов) по выступам и впадинам анода под действием электрического поля и вязкости. В частном случае роль акцепторов играют молекулы воды. Эта теория нашла ряд последователей, которые всячески развивали ее. Можно, в частности, отметить, что в ряде случаев электрополирование возможно в отсутствии молекул воды в прианодном слое. Ограничение скорости анодного растворения при электрополировании, по Эдвардсу, является причиной ограничения доставки к поверхности электрода акцепторов, например анионов SO_4^{2-} в электролите для полирования никеля. В результате этого ограничения на поляризационной кривой появляется участок предельного тока, для которого дается следующее выражение:

$$i_{\text{п}} = nFD\frac{c_{\text{р}}^{\text{а}} - c_0^{\text{а}}}{\delta},$$

где n — валентность;
F — число Фарадея;
D — коэффициент диффузии;
$c_{\text{р}}^{\text{а}}$ — концентрация ионов акцептора в растворе;
$c_0^{\text{а}}$ — концентрация ионов акцептора у анода.

Вагнер[2] опубликовал математический анализ идеального процесса электрополирования, основанный на механизме диффузии акцептора и развитии макрорельефа; выведенные им формулы позволяют заключить, что в первую очередь растворяются самые мелкие выступы, — это подтверждено практикой.

---

[1] Halfaway M. Thesis. Univ. London, 1948.
[2] Wagner C. J. Electrochemic. Soc. 1954, v. 101, p. 225.

Пассивационная теория основана на ходе поляризационных кривых, характерном для процесса электрополирования, который напоминает ход кривых анодного пассивирования. В действительности, кажется правдоподобным, что углубления микропрофиля поверхности в процессе электрополирования остаются пассивными, в то время как выступы активны и только они растворяются. По мнению Эванса, наличие рядом расположенных пассивных и активных зон поверхности можно считать вероятным лишь в том случае, когда окружающая среда отличается относительно плохой проводимостью, что почти всегда наблюдается у анодного диффузионного слоя. Однако в такой упрощенной форме теория частичного пассивирования не будет полной, так как микрополирование всегда предшествует макрополированию.

Имеется ряд доказательств чередования псевдопассивирования и активирования при электролитическом полировании: алюминий можно полировать путем переменного оксидирования и растворения анодной пленки; один и тот же электролит в зависимости от температуры и плотности тока может быть применен как для оксидирования, так и для полирования; во время полирования цинка в щелочном растворе можно обнаружить окисную пленку толщиной около 50 Å, такая же пленка возникает при анодном оксидировании, она становится заметной благодаря голубоватому оттенку; при выгрузке электрополированных изделий из некоторых электролитов поверхности некоторых металлов имеют пассивную пленку заметной толщины, например алюминий после электрополирования в растворах хлорной кислоты — алкоголя и фосфорной кислоты — хромовой кислоты, а также нержавеющей хромоникелевой стали типа 18—8 после электрополировки в смеси фосфорной и серной кислот. Имеется полная уверенность, что плотный пассивный слой образовался не после выгрузки изделий из нержавеющей стали из ванны. Однако достаточно повысить температуру электролита до необходимой величины, чтобы поверхность нержавеющей стали перестала быть пассивной при одновременном сохранении полирующего эффекта.

Таким образом, можно говорить о наличии какой-то связи между пассивируемостью и электрополированностью. Легче эту связь установить для тех процессов

электрополировки, которые протекают в сопровождении выделяющегося на изделиях кислорода (для подавляющего большинства металлов процесс протекает именно так). В случае протекания процесса без видимого газообразования (выделения кислорода) пассивация поверхности менее очевидна. Анодное растворение меди с 100%-ным выходом по току характерно для электрополирования меди и однородных медных сплавов в ортофосфорной кислоте, хромоникелевой стали (18—8) в уксусно-хлорнокислом электролите. Возможность пассивирования металлов (сплавов) в процессе электролиза в этих случаях может быть объяснена либо присутствием на поверхности кислорода в виде хемисорбированной пленки, либо предположением, что пассивирующий слой представляет собой не окисел, а соль, отделенную от диффузионного слоя вследствие того, что ее концентрация превышает предел растворимости.

При оптимальных условиях электрополировки толщина окисной пленки бывает или меньше 10 Å, когда она не может быть обнаружена, или несколько десятков ангстремов. Даже для никеля, у которого последовательность чередования активации и пассивации очень заметна и электрополирование в растворе серной кислоты сопровождается обильным выделением кислорода, образуется очень тонкая пленка, потому что анодное перенапряжение падает до нуля через 0,05 с после выключения тока, тогда как при истинной пассивации для падения перенапряжения требуется большее время.

Кратковременное образование твердой пленки из соли или из окисла может способствовать макрополировке, так как пленка более пориста и более растворима на выступах, чем в других местах. Было замечено, что острые выступы округляются после образования и удаления тонкой окисной пленки. Теория полировки, включающая временное образование твердой пленки, совместима с акцепторной теорией Эдвардса. Главной концепцией этой теории является вязкий анодный слой, который служит экраном для поступающих акцепторов на поверхность. Присутствие тонкой пленки соли, выкристаллизовавшейся из такого слоя, богатого продуктами растворения, или разряд гидроксильных ионов, ведущих к образованию окислов, являются вторичными реакциями, но тем не менее они играют большую роль в электрополировке.

То обстоятельство, что электрополированная поверхность в процессе электролитического полирования не становится пассивной, может быть доказано целым рядом положений:

1. Электрополированная поверхность не только проявляет хорошую адгезию при нанесении на нее гальванических покрытий, но и воспроизводит структуру основного металла в тонких слоях покрытия, что характерно для активной, а не пассивной поверхности (электрополированная α-латунь — электроосажденный никель).

2. Потенциал электрополированного металла сдвигается в положительную сторону не в результате образования на его поверхности пассивной пленки, а в результате изменения состава прианодного слоя. При наличии в электролите сильного пассиватора, например CrO_3, потенциал сразу после электрополирования не только не облагораживается, но даже разблагораживается (табл. 8).

Таблица 8

Изменение потенциала электрополированного никеля во времени

Состав электролита	Потенциал никеля, мВ				
	до полировка	сразу после полировки	спустя 5 мин	спустя 10 минут	спустя 25 мин
H_2SO_4 (плотность 1,6) . . .	—60	—42	—50	—57	—59
То же+5 г/л CrO_3	+90	—41	+81	+81	+83
» »+10 г/л CrO_3	+100	—33	+95	+95	+97
» »+25 г/л CrO_3	+121	—28	+100	+117	+120

Из приведенных в табл. 8 данных следует, что если в результате электролитической полировки и образуется на поверхности пленка, то она достаточно тонка и не препятствует проскоку электронов и разряду ионов. Исходя из того, что измеряемый электродный потенциал пассивированного металла есть среднее значение потенциалов отдельных участков и зависит от относительной величины поверхности, занимаемой порами и пленкой, можно констатировать, что под воздействием окислителей (пассиваторов) потенциал легко пассивирующихся металлов облагораживается в несравненно большей степе-

ни, чем в процессе электрополировки и сохраняет свое значение до тех пор, пока на него не подействует какой-нибудь восстановитель.

Г. С. Воздвиженский с сотрудниками[1] в основу теории электрополировки положили электродекристаллизацию. Согласно этой теории, сглаживание всегда начинается с образования мельчайших фигур растворения, расположенных на поверхности в соответствии с расположением участка наибольшей электрохимической неоднородности. Углубление фигур травления идет до тех пор, пока доставка акцептора к местам растворения не становится лимитирующим явлением. После этого прекращается рост фигур растворения вглубину и начинается их распространение на соседние участки. На основании электронномикроскопического исследования поверхности меди, электрополированной в фосфорной кислоте, авторы пришли к выводу, что никакого подавления структурного травления в этом процессе не происходит, а изменяется только масштаб анодного растворения в сответствии с изменением масштаба электрохимической неоднородности.

По данным последователей теории Г. С. Воздвиженского, структурные изменения поверхности меди при ее анодном растворении в H_3PO_4 показывают на различных участках горизонтальной части поляризационной кривой разный характер разрушения кристаллической решетки. На основании этого они заключили, что вид поляризационной кривой не определяет механизм электрополировки, которая, по-нашему мнению, протекает при определенном значении потенциала. Согласно данным других авторов — последователей этой теории, оптические и электронномикроскопические исследования электрополированной поверхности показали изменения в микромасштабе и в субмикромасштабе, причем сглаживание субмикрорельефа начиналось до предельного тока, а на участке предельного тока происходило уменьшение масштабов травления и сглаживание микрорельефа.

Маловероятно, что диффузионные явления есть следствие процесса электродекристаллизации. Последователи такой теории вынуждены признать, что достав-

[1] Воздвиженский Г. С., Горбачук Г. А., Дезидерьев Г. П. — ДАН СССР, 1960, т. 133, с. 869—871.

ка акцептора к аноду уменьшает масштабы травления, т. е. процесс электродекристаллизации зависит от диффузионного механизма. Мы считаем, что отсутствие растравливания является критерием электрополировки и что судить об этом критерии можно по ходу анодной поляризационной кривой. До предельного тока происходит травление, после него при образовании вязкой пленки продуктов анодного растворения (и в некоторых других случаях) происходит полирование.

При этом необходимо учитывать, что в вязких электролитах при электрополировке вязкость раствора у электрода значительно выше, чем в объеме электролита. По этой причине для расчета плотностей тока нельзя использовать уравнения, полученные в случае постоянного коэффициента диффузии.

Что касается сторонников «акцепторного» механизма, то следует учесть, что диффузия — процесс двусторонний и при создании модели процесса следует учитывать обратимость растворяющегося электрода, которая более выражена по металлическим ионам, чем по другим частицам. Однако электрополированная, промытая и высушенная поверхность при контакте с кислородом воздуха пассивируется и тем самым повышается ее коррозионная стойкость. Такая поверхность трудно поддается действию травителей, обычно применяемых для выявления микроструктуры металлографических шлифов.

Мы уже упоминали о том, что электролитическая полировка широко применяется для выявления свойств истинной структуры поверхности металлических образцов. Механические методы обработки резанием, шлифовкой, полировкой и т. п. нарушают поверхностную структуру, что особенно сказывается при исследовании монокристаллов, поскольку в поликристаллах распространению скольжения препятствуют границы кристаллов. Это продемонстрировано на примере монокристалла меди, подвергнутого механическому полированию обкаткой стальными шариками в спирте в течение 30 мин. Последующим химическим или электрохимическим полированием удаляли слои различной толщины и снимали электронограммы полированной поверхности. При этом было установлено, что поверхностная зона толщиной 50Å состоит из кусочков диаметром около 5Å. Невозможно было установить, представляют ли они элементарные

кристаллы или аморфные (стекловидные) частицы. Можно было, однако, твердо установить, что под тонкой оболочкой монокристалл подразделяется на кристаллиты, увеличивающиеся по размеру до тех пор, пока не перейдут в неповрежденную решетку. Схематическое представление о структуре, выведенное на основании электронографического исследования, приведено на рис. 8.

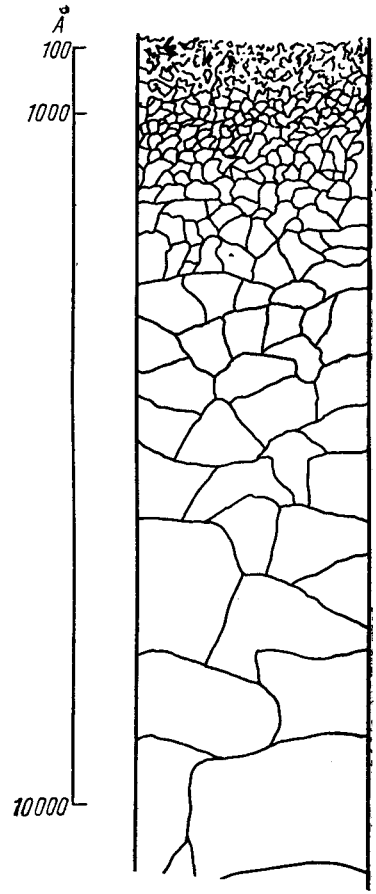


Рис. 8. Схематическое представление о структуре электрополированной поверхности, выведенное на основании электронографического исследования

Химическое полирование металлов получило в последнее время достаточно широкое применение для многих металлов. Бесспорным преимуществом химического метода полирования перед электрохимическим является большая скорость процесса, в особенности в тех случаях, когда речь идет об изделиях небольших размеров, к которым при электрохимическом способе полирования необходимо подводить электрический контакт, — при химическом способе эта трудоемкая операция отпадает, мелкие изделия можно часто химически полировать насыпью.

Общепризнанной теории химического полирования металлов, как и электрохимического, нет, и в данном случае большинство исследователей придерживается решающей роли вязкой пленки продуктов растворения металлов; наряду с этим имеются исследователи, приписывающие важную роль пассивной окисной пленке. Представители теории вязкой пленки исходят из того, что имеющиеся на поверхности

изделий выступы свободны от вязкой пленки, которая преимущественно задерживается в углублениях. Поэтому выступы, к которым с большей скоростью диффундирует электролит, интенсивно растворяются, в то время как впадины, защищенные от электролита вязкой пленкой, растворяются значительно медленнее.

Роль вязкого слоя продуктов анодного растворения доказывается тем, что в некоторых электролитах слабое перемешивание благоприятно действует на течение процесса, в то время как интенсивное перемешивание нарушает его.

Некоторые авторы не видят разницы между химическим и электрохимическим полированием, объясняя это тем, что при химическом способе на поверхности полируемых изделий в результате коррозионных токов, которыми обычно сопровождается травление металлов в кислотах или щелочах, образуется множество гальванических элементов. Однако полирующий, а не травящий эффект наблюдается только при высокой плотности тока, обусловливающей частичную пассивацию и равномерное растворение поверхностного слоя металла.

Составы электролитов, применяемых для химического полирования, разнообразны и зависят прежде всего от рода обрабатываемого металла или сплава. Однако для всех электролитов характерно наличие окислителя (чаще всего азотной кислоты или перекиси водорода) и растворителя.

Для химического полирования характерна также большая скорость съема металла. Это, вероятно, обусловлено необходимостью образования вязкой пленки продуктов растворения. В этом отношении химическое полирование поликристаллических металлов напоминает полирование и выявление дислокаций в полупроводниковых монокристаллах. Так, например, химическое полирование кремния осуществляется в смеси азотной (окислитель) и фтористоводородной (растворитель) кислот, в то время как выявление дислокаций (процесс, напоминающий травление) осуществляется в смеси хромовой (окислитель) и фтористоводородной кислот. Скорость съема металла при химическом полировании кремния при этом на 1—2 порядка больше, чем при выявлении дислокаций.

Хотя химическое полирование в ряде случаев применяют предпочтительно перед электрохимическим, послед-

нее применяют в более ответственных случаях. Химическое полирование труднее поддается регулированию, чем электрохимическое. Скорость съема металла при химическом полировании бывает столь большим, что его рискованно применять для тонкостенных изделий. Чистота электрополированной поверхности выше, чем химически полированной. Однако алюминий и сплавы на его основе успешно полируются химическим способом; мелкие изделия из других металлов также предпочитают полировать химическим способом.

3. Промышленные методы электрохимического и химического полирования

Электрохимический и химический методы полирования в настоящее время наиболее широко применяют для обработки поверхности изделий, изготовленных из алюминия и его сплавов. Это объясняется широким применением алюминия в электротехнической, машиностроительной и приборостроительной промышленности. В ряде случаев полированный электрохимическим или химическим способом алюминий подвергается последующему анодированию и окрашиванию, в результате чего поверхность изделий приобретает красивый (декоративный) вид. Электрополированный алюминий высокой чистоты имеет высокий коэффициент отражения света в весьма большом диапазоне как в красном, так и в ультрафиолетовом спектре.

Для электролитического полирования алюминия различают три основных процесса: Бриталь-процесс, разработанный в Англии, Альзак- и Баттель-процессы, разработанные в США. Во всех этих процессах съем металла весьма незначителен и правильнее называть их процессами глянцевания. Процессы электрополирования сопровождаются образованием на поверхности тонкой окисной пленки, которой, однако, недостаточно для защиты от коррозии основного металла, а также для сохранения оптических показателей электрополированной поверхности. Поэтому изделия подвергают дополнительному кратковременному анодированию, в результате чего коэффициент отражения света несколько снижается, но остается практически постоянным; кроме того, искусственно полученная окисная пленка является хорошим адсорбентом органических красителей и электрополиро-

ванные изделия можно окрашивать в красивые тона (рис. 9).

Бриталь-процесс предусматривает электрополировку алюминия высокой чистоты в растворе, содержащем 15—30% (по массе) безводного Na_2CO_3 и 5—10% Na_3PO_4. Процесс протекает при температуре 80—90° С и плотности тока 5—6 А/дм^2.

В Альзак-процессе основным компонентом является борофтористоводородная кислота (2,5%-ная HBF_4).

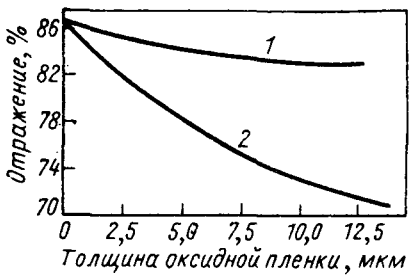


Рис. 9. Влияние анодирования электрополированного алюминия на коэффициент отражения света:

1 — зеркальное отражение; *2* — диффузное отражение

Напряжение поддерживается в пределах 10—25 В, плотность тока 2—6 А/дм^2, температура около 30° С, продолжительность процесса 5—10 мин. Для охлаждения электролита в процессе полирования через медный змеевик, который может быть одновременно использован в качестве катода, пропускают холодную воду.

Баттель-процесс применим для электролитического полирования технического алюминия и деформированных сплавов на его основе, типа дюралюминия, АМГ, АМЦ и др. Постоянным компонентом электролитов служит ортофосфорная кислота; помимо нее, присутствуют серная, хромовая или азотная кислоты в различных соотношениях. В отличие от щелочных электролитов рекомендуется перемешивание путем движения анодных штанг. В табл. 9 приведены типичные составы электролитов, режимы.

Хромовая кислота пассивирует поверхность полируемых изделий и предупреждает их разъедание в момент выключения тока. Серная кислота повышает электропроводность раствора и предупреждает образование питтинга.

Для электролитического полирования алюминия применяют электролиты, содержащие фосфорную кислоту

Таблица 9

Типичные данные, характеризующие Баттель-процесс

Характеристика процесса	Допустимые пределы	Раствор I	Раствор II
Состав, % (по массе):			
H_2SO_4	4—45	4,7	14
H_3PO_4	40—80	7,5	57
CrO_3	0—2	6,5	9
Al^{3+} и Cr^{3+}		До насыщения	
	0—6	4,5	20
Вязкость (при 85° С), сП	9—13	10—11,5	—
Напряжение, В	7—15	7—12	—
Плотность тока, А/дм^2	2,5—100	6—15	15
Температура, °С	70—95	80—83	80

и другие компоненты, а также смесь хлорной кислоты с уксусным ангидридом.

В литературе приводятся также электролиты для химического полирования алюминия и его сплавов. Американская алюминиевая компания (AlCoA) предложила раствор состава, % (объемн):

H_3PC_4 (плотность 1,7)	73—83
HNO_3 (плотность 1,52)	2—5
H_2O	14—23

При температуре 90° С время выдержки в пределах 1—5 мин. В настоящее время лучшими растворами для химического полирования алюминия считаются алюполь IV и алюполь V. Ниже приводятся составы этих растворов, % (по массе):

	Алюполь IV	*Алюполь V*
H_3PO_4 (плотность 1,7)	53	77,5
H_2SO_4 (плотность 1,84)	41,6	15,5
HNO_3 (плотность 1,52)	4,5	6,0
$Cu(NO_3)_2$	0,5	0,5
H_3BO_3	0,4	0,5

К раствору алюполь V в качестве смачивающего вещества добавляют 0,05% (по массе) карбоксилметилцеллюлозы. Процесс протекания при температуре 100° С в течение 1—4 мин. Съем металла составляет 3,75 мкм/мин.

В ФРГ большое применение получил способ «Эрфтверк».

Ниже приводится состав раствора, % (по массе) и его режим:

HNO_3	13—14	Температура, °С .	55—75
NH_4HF_2	16	Выдержка, с . .	15—20
$Pb(NO_3)_2$ . . .	0,02	Съем металла, мкм	2,5—5

В этом растворе хорошо полируется алюминий высокой чистоты и сплавы типа АМГ (коэффициент отражения ~90%). Полирующий эффект резко снижается после обработки 167 дм^2 поверхности в 3,8 л электролита; после добавления 4 г HF на каждые 10 дм^2 обработанной поверхности восстанавливаются прежние показатели.

Второе место после алюминия и его сплавов в области электрополировки занимают стали, в особенности высоколегированные. Коррозионная стойкость электрополированной стали в результате дополнительной пассивации повышается. Изделия из стали типа нержавеющей, да еще сложной формы, механически трудно полируются.

Одним из главных компонентов электролита для полирования стальных изделий является ортофосфорная кислота, которая в сочетании с серной кислотой часто дает надлежащий эффект. Стали некоторых марок можно электролитически полировать в одной серной кислоте, но для этого плотность тока необходимо повысить до 250 А/дм^2, что связано с большими затруднениями эксплуатационного характера, да и результаты получаются невоспроизводимыми. То же можно сказать относительно применения одной фосфорной кислоты. При смешивании одна кислота оказывает благоприятное влияние на другую, что сокращает продолжительность полировки, понижает необходимую плотность тока и расширяет номенклатуру марок сталей, поддающихся эффективной полировке. Кстати, можно отметить, что в смеси фосфорной и серной кислот эффективно полируются не только стали, но и ряд металлов и сплавов, трудно полируемых механически. Концентрация серной кислоты в зависимости от состава стали (или другого сплава) может колебаться от 15 до 60% (по массе), концентрация фосфорной кислоты — соответственно от 70 до 30% (по массе), содержание воды около 10%. Иногда вводят ангидрид хромовой кислоты, который благоприятно сказывается на течении процесса.

Повышенное содержание фосфорной кислоты позволяет понизить плотность тока и напряжение, повышение

содержания серной кислоты позволяет расширить допустимые пределы изменения плотности и тока. Наиболее широкий рабочий интервал соответствует смеси, состоящей из 16—40% H_2SO_4 и 44—67% H_3PO_4. При содержании в электролите 63—67% (по массе) фосфорной кислоты минимальная плотность тока для стали 18—8 равна 7—12,5 А/дм². Рекомендуется поддерживать плотность тока в пределах 10—50 А/дм² и температуру 45—65° С. С изменением основных легирующих компонентов должен быть изменен и режим.

Существенным недостатком электролитов, приготовленных на основе фосфорной и серной кислот, является их ограниченный срок службы. Электролиты выходят из строя по мере накопления в них продуктов анодного растворения, связывающих кислоты в соли, в то время как на катодах в сильно кислой среде разряжаются ионы гидроксония. Сульфаты железа и никеля не растворяются в таких количествах, которые могут отрицательно сказываться на результатах электролитической полировки, но растворимость их повышается в присутствии хромовой кислоты, наличие которой в электролите не зависит от того, вводился хромовый ангидрид или не вводился, так как при электрополировке нержавеющей стали хром растворяется в виде шестивалентных ионов.

Шестивалентные ионы хрома восстанавливаются на катодах до трехвалентных, а на анодах (полируемых изделиях) вновь окисляются до шестивалентных. Вредное влияние оказывает трехвалентный хром, который при содержании в электролите в количестве 2% нарушает нормальное течение процесса. Рассчитать точно поверхность, которую можно обработать до выхода электролита из строя, нельзя, так как состояние исходной поверхности не всегда одинаково.

Хорошие результаты дает электролит примерного состава: 70% H_3PO_4, 12% H_2SO_4, 9% CrO_3 и 9% H_2O; температура 70—90° С, плотность тока 15—20 А/дм² и выше. Этот электролит можно применять для широкой номенклатуры сталей как легированных, так и углеродистых.

Электролиты, содержащие в качестве компонента глицерин, можно успешно применять для электролитической полировки нержавеющей стали и других сплавов. Глицерин оказывает положительное влияние в смеси с фосфорной кислотой, с серной или смесью обеих кис-

лот, а также с фтористоводородной кислотой. Лучшие результаты получаются при электролитической полировке нержавеющей стали 18—8 в смеси фосфорной кислоты с глицерином. Преимущества таких электролитов сводятся к следующему: 1) можно получить поверхность с высоким коэффициентом отражения света при сравнительно низкой плотности тока; 2) полированная поверхность получается при небольшом съеме металла; 3) точечное разъедание наблюдается редко. При хорошо подготов-

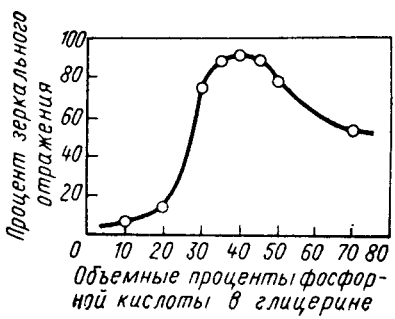


Рис. 10. Влияние концентрации 85%-ной H_3PO_4 (плотность 1,71) в 96%-ном глицерине (плотность 1,25) при анодной плотности тока 7,8 А/дм², температуре 100° С на коэффициент зеркального отражения света нержавеющей стали

ленной предварительно механическим путем поверхности в результате последующей электрополировки можно получить поверхность с хорошим зеркальным отражением.

На рис. 10 показано влияние на отражение света нержавеющей стали концентрации 85%-ной H_3PO_4 (плотности 1,71) в 96%-ном глицерине (плотности 1,25) при анодной плотности тока 7,8 А/дм², температуре 100° С и продолжительности обработки 15 мин. Лучшие показания (93% зеркального отражения) получаются при концентрации фосфорной кислоты 35—45% (объемн.)

В Японии применяют в промышленности электролиты, в которых главным компонентом является фосфорная кислота, а процесс протекает при комнатной температуре и переменном токе. Так, для полирования изделий из углеродистой стали применяют следующий состав электролита и режим процесса:

H_3PO_4 (плотность 1,7), мл	1000
Желатина, г	10
$H_2C_2O_4$, г	40
$H_6C_4O_6$, г	15
Температура, °С	20
Плотность переменного тока, А/дм²	8

Для полирования пружинной стали состав электролита и режим процесса следующие:

H_3PO_4 (плотность 1,7), мл	1000
Желатина, г	1
Температура, °С	20
Плотность переменного тока, А/дм²	10—20
Напряжение, В	15

При электролитическом полировании быстрорежущей стали встречаются затруднения, поскольку она содержит такие элементы, как вольфрам, который растворяется в щелочах, и кобальт, растворяющийся в кислотах. Для этой цели используют постоянный ток высокой плотности. Главным компонентом таких электролитов является азотная кислота. Помимо нее, вводят фтористоводородную, щавелевую, хромовую, серную кислоты, а также соли железа, никеля, кобальта. Ниже приводится состав (мл) одного из таких электролитов и режим:

HNO_3	1000	Плотность тока, А/дм²	140—160
HF	100—360	Напряжение, В	6
$H_2C_2O_4$	20—40	Температура, °С	20—50
H_2O	600	Время, с	10—30

Коррозионная стойкость аустенитных хромоникелевых и хромистых сталей повышается в результате электрополировки. Электронографически установлено, что в результате селективного растворения на поверхности хромоникелевой стали образуется пленка $NiO \cdot Cr_2O_3$, а на поверхности хромистой стали $FeO \cdot Cr_2O_3$. Эти пленки и повышают сопротивление коррозии полируемых изделий.

Турбинные лопатки изготовляют из жаропрочной хромомарганцовистой стали. Электролитическая полировка повышает их механические и химические свойства. Процесс осуществляется при следующем режиме и составе электролита.

H_2SO_4, мл	300	Температура, °С	100
H_3PO_4, мл	700	Плотность постоянного тока, А/дм²	10—50
CrO_3, г/л	50—100	Время, мин	2—6

Химическое полирование стальных изделий не применяется столь широко, как электрохимическое, однако для изделий малых размеров и сложной формы этот метод имеет определенные преимущества.

Для изделий из низкоуглеродистой стали предложен электролит следующего состава, г/л:

H_2O_2 (30%-ная) . .	13
$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ . . .	25
H_2SO_4	0,1

Температура процесса 20° С, продолжительность 30—60 мин.

За 1 ч снимается слой металла около 10 мкм. Эффект выравнивания поверхности тем больше, чем грубее исходная поверхность.

В Японии для химического полирования углеродистых сталей применяют электролит состава (объемных частей):

H_3PO_4	400
H_2SO_4	200—600
HNO_3	100—200
HCl.	25

Продолжительность процесса зависит от температуры следующим образом:

Температура, °С .	80	100	120
Продолжительность процесса, с .	60	30	10

С повышением температуры улучшается блеск и повышается интенсивность выделения окислов азота. Чем выше содержание углерода в стали, тем меньше воды должно быть в полируемом растворе и выше температура.

Химическое полирование мелких деталей в оптической и часовой промышленности успешно осуществляется в обезвоженной H_3PO_4. Для этого ее длительно нагревают при температуре 250° С так, что она частично переходит в пирофосфорную кислоту. Реакция длится около 1,5 ч, конец ее узнается по прекращению выделения водорода. После охлаждения добавляют около 10% H_2SO_4. Точное соотношение кислот выбирают в зависимости от содержания углерода в полируемых деталях— чем оно больше, тем меньше должно быть содержание серной кислоты. Процесс протекает при 200° С и длится от нескольких секунд до нескольких минут. Выгруженные детали тщательно промывают в слабощелочном растворе. Оптимальный полирующий эффект наблюдается при содержании в стали 0,6% С, т. е. при чисто перлитной структуре. В дегидратированной смеси фосфорной и

серной кислот можно химически полировать также хромистую сталь (13% Cr) и хромоникелевую сталь (18% Cr, 8% Ni).

Хотя основные закономерности электролитического полирования металлов были установлены на основе анодного поведения меди в растворах ортофосфорной кислоты и первые промышленные установки были рассчитаны на обработку изделий из меди и ее сплавов, в настоящее время этот процесс находит ограниченное применение. В значительной степени это объясняется тем, что для неответственных целей изделия из меди и медных сплавов быстро подвергают травящей полировке (химической) в смеси серной и азотной кислот в присутствии небольших количеств соляной кислоты. В ответственных случаях медные изделия анодно полируют в концентрированной фосфорной кислоте.

Начиная с пятидесятых годов, промышленное применение получил запатентованный в США способ химического полирования меди и латуни в растворе состава, % (объемн.):

H_3PO_4 (плотность 1,75) . . .	65
CH_3COOH (ледяная)	20
HNO_3 (плотность 1,42) . . .	15

Главный недостаток этого электролита, в котором процесс протекает при температуре 60—70° С, заключается в большом съеме металла (25—40 мкм), а также в выделении вредных газов и в ограниченном сроке службы — явлении, характерном для всех электролитов, содержащих уксусную кислоту и работающих при повышенных температурах.

Хорошие результаты получаются при химическом полировании медных или латунных изделий в растворе состава, мл:

H_3PO_4 (плотность 1,7) . .	550
CH_3COOH (ледяная) . . .	250
HNO_3 (плотность 1,4) . . .	200
Тиомочевина, г	0,2

при комнатной температуре в течение 2—6 мин.

Рекомендуется покачивание обрабатываемых изделий.

Электролитическое полирование никеля успешно осуществляется в растворах серной кислоты (плотность 1,6) при температуре 35° С, плотность тока 40 А/дм^2 и продолжительности 3—5 с. Применительно к никелиро-

ванным изделиям процесс не получил промышленного применения из-за возможности оголения основного металла в углублениях, где толщина покрытия меньше средней и из-за выявления различного рода дефектов, которые при механической полировке «замазываются».

Серебряные и серебренные изделия можно электрополировать в цианистом электролите для серебрения при анодной плотности тока 2—3 А/дм^2. Рекомендуется прерывать ток (через 3—4 с), чтобы дать возможность раствориться образующейся пленке AgCN и вновь образоваться. При электрополировке серебренных изделий удобнее поступать следующим образом. После окончания процесса серебрения изделия в той же ванне включают в качестве анодов, а штангу с серебряными анодами соединяют с отрицательным полюсом. Ток прерывают через 3—4 с; анодная плотность тока должна быть в 4—5 раз больше, чем в процессе серебрения. Общая продолжительность такой обработки составляет 1—3 мин.

Золото можно электрополировать в растворе состава, г/: 67,5—KCN; 15—$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$; 18,5—H_3PO_4; 0,9 NH_4OH, температура до 60° С; напряжение на ванне 5—10 В, катоды — медные. Необходимо сильное перемешивание электролита.

Другой электролит для электрополировки золота имеет состав, г/л: $10CH_3COOH$; $3H_2SO_4$; $25C_6H_5NH_2S$, температура процесса 25—45° С, плотность тока 1,5—3,5 А/дм^2.

4. Уксуснохлорнокислые электролиты

Универсального электролита, в котором можно было полировать любые металлы, нет и, вероятно, не может быть. Имеются, однако, электролиты, в которых при различном соотношении двух компонентов — хлорной кислоты и уксусного ангидрида (или ледяной уксусной кислоты) удовлетворительно полируются углеродистые стали, алюминий и его сплавы, бериллий, цинк, свинец, олово, титан и ряд других металлов и сплавов. Эти электролиты, которые были предложены Жаке и Роке, при определенных условиях взрывают, в связи с чем к ним не без основания относятся с предубеждением. В 1947 г. в Лос-Анжелосе в результате взрыва уксуснохлорнокислой ванны емкостью 800 л были человеческие жертвы и произошли большие разрушения. При рассле-

дования обстоятельств взрыва было установлено, что причинами были очень высокая концентрация (75%) хлорной кислоты в уксусном ангидриде, превышение температуры электролита (допустимый предел 27° С), вследствие выхода из строя автоматического охлажде-

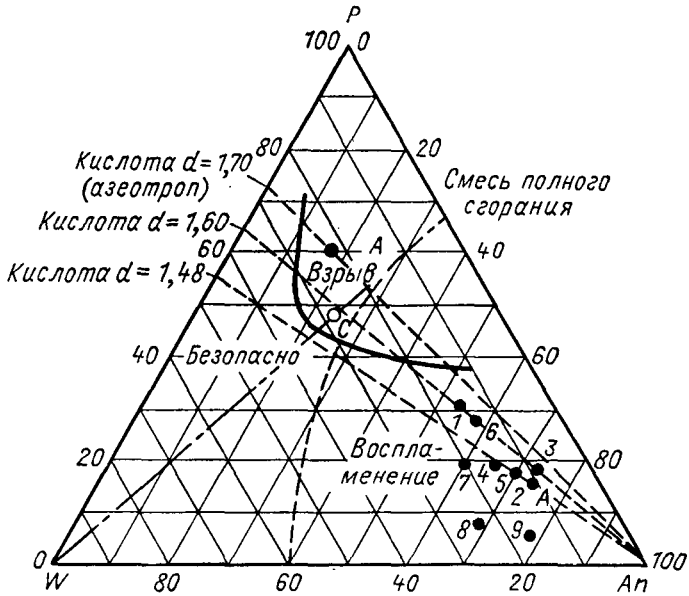


Рис. 11. Тройная (в процентах по массе) диаграмма смесей хлорной кислоты (*P*), уксусного ангидрида (*An*) и воды (*W*), пригодных и непригодных для электролитической полировки:

A — смесь, в которой вся вода, содержащаяся в хлорной кислоте (плотности 1,6), поглощается уксусным ангидридом; *C* — «точка полного сгорания», которая имеет наиболее выраженный взрывчатый характер; *LA* — состав, взорвавшийся в Лос-Анжелесе; *1—9* — растворы, применяющиеся для электрополировки

ния и контакт электролита с органическим веществом (ацетомасляной целлюлозой).

Было проведено тщательное исследование с целью установления взрывобезопасности смеси хлорной кислоты и уксусного ангидрида от детонации, нагрева, искр и т. д. На рис. 11 выше жирной линии показана область опасных концентраций. На этом рисунке видно, что все предложенные электролиты, даже те, которые содержат наибольшее количество хлорной кислоты, лежат вне опасной зоны. Точка *C* характеризует смесь 68% (объемн.) $HClO_4$ плотностью 1,59 г/см^3+32% уксусного ан-

Таблица 10

Составы электролитов на основе хлорной кислоты и уксусного ангидрида или ледяной уксусной кислоты для электрополировки металлографических шлифов и аналогичных образцов

Полируемый металл	Состав электролита	Режим электролиза	Примечание
Алюминий и его сплавы	200 мл хлорной кислоты (γ = =1,60), 200 мл уксусного ангидрида	D_a = 0,2÷0,4 А/см² (в зависимости от состава сплава)	Предварительно электролит насыщают до 5 г/л Al^{3+}
	345 мл хлорной кислоты (γ = =1,55÷1,60) 655 мл уксусного ангидрида	t = 25° С, V = 15—30 В, D_a = =0,04 А/см²	—
	125 мл хлорной кислоты (γ = =1,60), 875 мл уксусного ангидрида	t = 20÷25° С, V = 15÷25 В, время — несколько минут	Катодом служат стенки ванны из нержавеющей стали
	230 мл хлорной кислоты (γ = =1,54), 770 мл уксусной кислоты (ледяной)	t = 5° С, V = 15÷32 В (в зависимости от состава сплава), время 5 мин	—
Бериллий	28 мл хлорной кислоты (γ = =1,60), 200 мл уксусного ангидрида	t = 28° С, D_a = 0,1 А/см²	Слабое перемешивание
Кадмий и его сплавы	200 мл хлорной кислоты (γ = =1,60), 800 мл уксусного ангидрида	t = 0,35÷55° С, V = 25÷35 В, D_a = 0,6÷1 А/см²	Кадмиевый катод. Режим зависит от продолжительности эксплуатации ванны
Хром	50 мл хлорной кислоты (γ = =1,60), 1000 мл уксусной кислоты (ледяной)	V = 35÷45 В, D_a = 0,15 А/см²	—
	200—300 мл хлорной кислоты (γ = 1,60), 800—700 мл уксусной кислоты (ледяной)	V = 10÷12 В, D_a = 0,2÷ ÷0,4 А/см²	Для твердых растворов железа и хрома при любом содержании хрома
Кобальт и его сплавы	304 мл хлорной кислоты (γ = =1,60), 696 мл уксусного ангидрида	—	Для Co—Ni-сплавов понизить концентрацию хлорной кислоты.
Кобальт и его сплавы	240 мл хлорной кислоты, 750 мл уксусной кислоты, 20—30 мл воды	V = 30 В	Для сплава Al—Ni—Co
Гафний	100 мл уксусной кислоты (ледяной), 5 мл хлорной кислоты	V = 18 В, I = 0,4 А (для очень маленьких образцов)	Диза — электрополировочный аппарат. Повторный кратковременный электролиз
Железо и сталь	185 мл хлорной кислоты (γ = =1,60), 765 мл уксусного ангидрида, 50 мл воды	t = 30° С, D_a = 0,04÷0,06 А/см², время 3—5 мин	Желательно присутствие в электролите некоторого количества Fe или Al
	1000 мл уксусной кислоты (ледяной), 50 мл хлорной кислоты (γ = 1,60)	t = 25° С, V = 25÷45 В, D_a = =0,1÷0,2 А/см²	Легкое перемешивание. Режим выбирают в зависимости от возраста ванны
	1000 мл уксусного ангидрида, 140 мл хлорной кислоты (γ = =1,60)	V = 20÷40 В	Легкое перемешивание. Слегка проявляется микроструктура

Продолжение табл. 10

Полируемый металл	Состав электролита	Режим электролиза	Примечание
Свинец и его сплавы	350 мл хлорной кислоты (γ = =1,60), 625 мл уксусного ангидрида, 25 мл воды	V=5÷8 В, D_a=0,09÷ ÷0,14 А/см^2	Соблюдать предосторожности
	700 мл уксусной кислоты (ледяной), 300 мл хлорной кислоты (γ=1,67)	V=10 В, D_a=0,4÷0,6 А/см^2, время 2—5 мин	Применять для сплавов с низким содержанием серебра
Никель и его сплавы	210 мл хлорной кислоты (γ= =1,60), 790 мл уксусной кислоты (ледяной)	В безводной ванне: t=35° С, D_a=0,18 А/см^2 в кислой ванне D_a=0,5÷0,8 А/см^2	—
	40 мл хлорной кислоты (γ= =1,60), 450 мл уксусной кислоты (ледяной), 15 мл воды	t=25° С, V=15 В, D_a=0,19 А/см^2	Для нимоников
Торий	70 мл уксусной кислоты, 20 мл хлорной кислоты (γ=1,64), 5 мл воды	t=10° С, D_a=0,6 А/см^2, время 7—12 с	—
Олово и его сплавы	194 мл хлорной кислоты (γ= =1,64), 800 мл уксусной кислоты (ледяной)	D_a=0,09÷0,15 А/см^2	Умеренное перемешивание, выгрузка образца под током
Титан и его сплавы	795 мл уксусного ангидрида, 185 мл хлорной кислоты (γ= =1,60), 48 мл воды	V=40÷60 В, D_a=0,2÷ ÷0,9 А/см^2	Легкое движение образца. Полируемую плоскость помещают горизонтально, поблизости от катода или под ним
	200 мл уксусного ангидрида, 10 мл хлорной кислоты	t=40° С, D_a=1 А/см^2, время 4 мин	Полированная поверхность на воздухе быстро пассивируется
	1000 мл уксусной кислоты, 60 мл хлорной кислоты (γ=1,60)	D_a=0,3 А/см^2, время 3 мин	Титановый катод большой поверхности. Необходим безукоризненный электрический контакт с образцом
Цинк и его сплавы	100 мл хлорной кислоты (γ= =1,48), 900 мл уксусной кислоты (ледяной)	D_a=0,15÷0,20 А/см^2	Плотность тока нужно строго контролировать
Цирконий и его сплавы	100 мл уксусной кислоты (ледяной), 50 мл хлорной кислоты (γ=1,60)	V=60 В, D_a=0,6÷0,8 А/см^2	Энергичное движение образца
	175 мл уксусной кислоты (ледяной), 50 мл хлорной кислоты (γ=1,60), 100 мл этиленгликоля	D_a>1 А/см^2	—

гидрида, что соответствует полному сгоранию, а точка *A* «безводную» смесь (24,3% $HClO_4$; 75,7% уксусного ангидрида). Смесь *C* взорвалась от запала, содержащего 0,6% гремучей ртути, а смесь *A* не взорвалась даже, когда в детонатор было добавлено 50 г пентрита.

Это исследование показывает, что при условии соблюдения ряда предосторожностей главным образом в отношении температуры и отсутствия пламени уксусно-хлорнокислые ванны безвредны и безопасны. Еще в большей степени снижает опасность замена уксусного ангидрида уксусной кислотой. Готовить смесь рекомендуется путем добавления к укусусному ангидриду небольших количеств хлорной кислоты при помешивании и охлаждении.

По данным Жаке, в ФРГ в начале пятидесятых годов насчитывалось около 40 промышленных уксусно-хлорнокислых установок, разрешенных специальной организацией по предупреждению несчастных случаев.

В приведенном выше исследовании было установлено, что даже при повышении температуры до 200° С смесь не взрывается. Для предупреждения такого нагрева промышленные установки оборудованы приспособлением, которое автоматически подает воду в ванну как только температура повысится до взрывоопасной.

Использование таких электролитов (табл. 10) для приготовления металлографических шлифов, т. е. небольших объемов, не связано с какой-либо опасностью.

Помимо электролитов, на основе хлорной кислоты и уксусного ангидрида (или уксусной кислоты) для ряда металлов и сплавов рекомендуются смеси на основе хлорной кислоты и этилового или метилового спирта иногда вместе с бутилцеллюсолвом, укусусной кислотой или глицерином.

Заслуживают внимания также электролиты, предложенные для полирования некоторых редких и радиоактивных металлов. Тантал рекомендуют полировать в растворе, содержащем 90 мл H_2SO_4 и 10 мл HF при температуре 35—45° С и плотности тока 10 А/дм², можно также применять электролит, содержащий 100 мл HF (48%-ной), 100 мл HNO_3 (плотность 1,42) и 350 мл H_2O при температуре 35—50° С и анодной плотности тока 2—15 А/дм². Вследствие образования на поверхности полируемых изделий плотной пленки сила тока периодически колеблется.

Вольфрам легко полируется в широком интервале концентраций едкого натра (10—120 г/л) и электрического режима; рекомендуются катоды из нержавеющей стали. Метод часто используют для уменьшения диаметра вольфрамовой проволоки тонкого сечения.

Уран можно электролитически полировать в ряде электролитов: 1) 200 мл $HClO_4$ (плотность 1,20); 700 мл C_2H_5OH, 100 мл бутилгликоля при плотности тока 50 А/дм^2, напряжении 40 В и продолжительности электролиза 20 с; 2) 100 мл CrO_3 (84 г/100 мл H_2O), 300 мл CH_3COOH при плотности тока 30 А/дм^2, напряжении 50 В и времени 30—60 с. Этот электролит применим для сплавов с содержанием менее 30% титана и ванадия; 3) 10 г $H_2P_2O_7$ (пирофосфорной кислоты) 10 г CrO_3, 40 мл H_3PO_4 (плотность 1,7), 100 мл H_2SO_4 (плотность 1,84) и 200 мл H_2O при 50 А/дм^2 и времени 5 мин; 4) 20 мл HNO_3 (плотности 1,33), 80 мл диэтиленгликоля при напряжении 7 В.

Плутоний обрабатывается в электролите состава: 20 мл HNO_3 (плотность 1,33) и 80 мл диэтиленгликоля при плотности тока 10 А/дм^2. Получающуюся при этом пассивированную поверхность активируют в растворе, содержащем 50 мл H_3PO_4 и 50 мл диэтиленгликоля при плотности тока 50 А/дм^2 и напряжении 5 В.

Глава III. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ И РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

1. Общие сведения

В первой половине XIX в. русский ученый Б. С. Якоби, работая над усовершенствованием гальванического элемента, обнаружил интересное явление, которое легло в основу гальванотехники — гальванопластики и гальваностегии. Сущность этого явления заключалась в том,

что на одном из электродов гальванического элемента откладывались прочные слои меди, причем та сторона слоя, которая направлена к поверхности электрода, полностью воспроизводила рельеф этой поверхности.

Благодаря энергии, проявленной автором этого изобретения, вскоре на бывшей Экспедиции изготовления государственных бумаг в Петербурге, ныне фабрике «Гознак» в Москве, гальванопластическим методом стали получать стереотипы для печатания кредитных билетов и других ценных бумаг, причем по точности они не уступали тем, которые получались весьма трудоемкой операцией опытных граверов. Под руководством Б. С. Якоби в специально организованном Гальванопластическом заведении герцога Лейхтенбергского в Петербурге было изготовлено большое число монументальных скульптур и барельефов, которые поныне украшают архитектурные ансамбли Эрмитажа, Исаакиевского собора, бывшего Зимнего дворца и др.

Несколько позднее на той же Экспедиции изготовления государственных бумаг под руководством Б. С. Якоби была освоена другая разновидность гальванотехники — гальваностегия, которая позволяет принципиально тем же методом получать прочно сцепленные с основой покрытия из меди, железа и др. В настоящее время гальваностегия имеет достаточно широкое применение во многих отраслях народного хозяйства, включая такие, как машиностроение и приборостроение, строительство, полиграфия, оборонная и электронная промышленность и т. д.

Наряду с гальванотехникой промышленное применение получили электрохимические металлургические процессы, как-то: электрохимическое рафинирование меди и никеля, аффинаж благородных металлов, гидроэлектрометаллургия цинка и т. д. Электрохимическим методом получают при комнатной температуре покрытия из латуни, бронзы и других сплавов, хотя по смыслу процесса «сплавления» следовало бы поддерживать относительно высокую температуру.

Несмотря на то, что со времени изобретения гальванотехники прошло много лет и выполнено большое число исследований, до сих пор в этой области имеется много нерешенных вопросов.

Теория образования новой фазы при протекании электрохимического процесса в последние десятилетия

формировалась работами М. Фольмера, И. Странского, Р. Каищева и др. Процесс возникновения кристалла начинается с создания зародыша достаточной величины, для чего необходимо затратить соответствующую работу. Эта работа будет тем меньше и возникновение зародыша тем вероятнее, чем меньше его размеры. Уменьшение этих размеров происходит при возрастании хими-

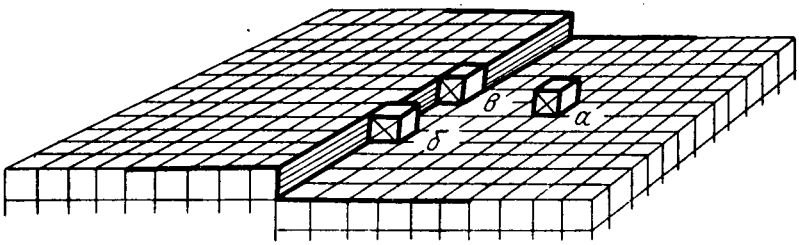


Рис. 12. Энергетическая вероятность выделения атома в различных местах металлического кристалла

ческого потенциала растворенного вещества, т. е. при увеличении степени пересыщения раствора.

Явления при возникновении зародыша новой кристаллической фазы во многом аналогичны наблюдающимся при появлении капли или пузырька, хотя между ними могут существовать большие количественные различия, связанные хотя бы с тем, что поверхностное натяжение σ твердых тел имеет часто гораздо большие значения, чем жидких.

Существенное различие между жидкой и твердой фазой вытекает из того, что дальнейшее присоединение капли жидкости к ранее образовавшейся происходит беспрепятственно, в то время как образование каждого нового слоя на грани растущего кристалла представляет трудности, до некоторой степени сходные с теми, которые возникают при образовании зародыша кристалла. Это происходит потому, что различные положения атома на грани растущего кристалла энергетически неравноценны.

Пусть атом, изображенный в виде кубика, находится на середине грани (рис. 12, *а*); у такого атома имеется только один ближайший сосед, а именно тот атом, который находится под ним. Взаимодействие рассматриваемого атома с поверхностью в основном определяется

взаимодействием с тем единственным атомом, который лежит непосредственно под ним, а не с более отдаленными атомами, входящими в состав кристаллической решетки. С этой точки зрения положение атома, изображенное на рис. 12, *а*, энергетически невыгодно. Положение присоединившегося атома более выгодно, если он примыкает к уже законченному атому (атом, отмеченный крестиком на рис. 12, *б*), так как в этом случае

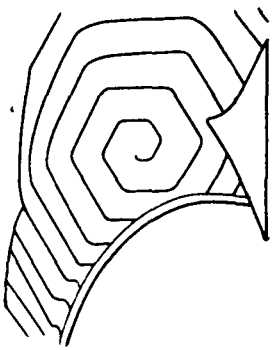


Рис. 13. Спиральный рост граней кристаллов карборунда и желтой кровяной соли

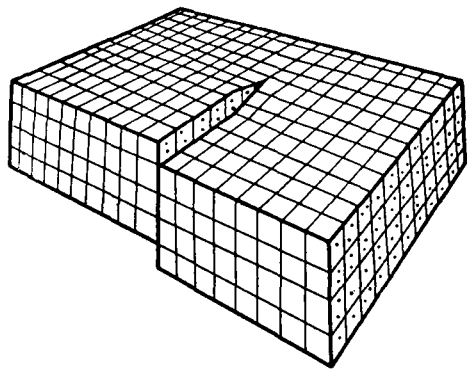


Рис. 14. Уменьшение толщины ступени роста к середине грани

у него имеются два ближайших соседа. Еще больший выигрыш энергии получается, если атом становится в положение, отмеченное крестиком на рис. 12, *в*, когда атом продолжает начатый ряд, соприкасающийся с ранее заполненным; в этом случае атом имеет уже трех ближайших соседей. Если заполнение новой плоскости производить последовательно ряд за рядом, то присоединение подавляющего большинства атомов происходит в условиях, соответствующих последнему рассмотренному случаю.

Таким образом, при некотором пересыщении на законченном слое могут достаточно часто возникать двухмерные зародыши нового слоя. Такой зародыш, быстро разрастаясь, заполняет всю поверхность новым слоем, на котором потом возникает новый зародыш и т. д.

Бюргерс и другие исследователи теоретически показали, что сдвиговая дислокация в кристаллической решетке объясняет возможность спирального роста граней

кристаллов, который может происходить непрерывно без образования двухмерных зародышей. Непрерывный спиральный рост граней был доказан экспериментально вначале на примере кристаллов карборунда и желтой кровяной соли (рис. 13). Причиной спирального роста грани является такое нарушение структуры кристаллической решетки, при котором ступень роста имеется лишь на части грани; толщина этой ступени постепенно уменьшается к середине грани (рис. 14).

Превращение гидратированного иона в металлический атом проходит в несколько стадий: подача к катоду, частичная дегидратация, адсорбция на поверхности кристалла, дегидратация, разряд и вхождение в металлическую решетку. Скорость электродной реакции задается длительностью самой медленной стадии, которая определяет величину и характер полного перенапряжения.

В соответствии со стадией, определяющей скорость, перенапряжение может быть одного из следующих видов: перехода или замедленного разряда, диффузии, реакции и кристаллизации; возможна также омическая поляризация. Для высоких значений перенапряжения ($\varphi_р - \varphi \gg RT/F$) теория замедленного разряда устанавливает связь между плотностью тока и перенапряжением перехода ($\varphi_р - \varphi_п$):

$$i = i_0 e - \frac{\beta z F}{RT}(\varphi_р - \varphi_п),$$

где i_0 — плотность тока обмена;
β — коэффициент переноса;
z — валентность;
F — число Фарадея;
R — газовая постоянная;
T — абсолютная температура, для $T = 298°$ К $RT/F = 59{,}2$ мВ.

Плотность тока i и ($\varphi_р - \varphi_п$) связаны с уравнением Тафеля

$$(\varphi_р - \varphi_п) = a + b \lg i.$$

Перенапряжение диффузии ($\varphi_р - \varphi_д$) в простейшем случае равно

$$(\varphi_р - \varphi_д) = \left(\frac{RT}{2}F\right) \ln\left(\frac{i}{i_д}\right),$$

где $i_д$ — предельный ток диффузии.

Из уравнения диффузионной кинетики следует, что для неперемешиваемого электролита:

$$i_д \sim C^{1,25},$$
$$\delta \sim i^{-0,2},$$

где C — молярная концентрация ионов в растворе;

δ — толщина диффузионного слоя.

Для катода, вращающегося с угловой скоростью ω, при условии ламинарного течения соблюдаются соотношения:

$$i_д \sim \omega^{0,5},$$
$$\delta \sim \omega^{-0,5}.$$

Перенапряжение реакции ($\varphi_р$—$\varphi_р$) наблюдается, когда затруднена химическая реакция, константа скорости которой не зависит от потенциала. Предельная плотность тока реакции не зависит от числа оборотов электрода. Для перенапряжения кристаллизации, связанного с торможением процесса при вхождении атомов в решетку, предельный ток не наблюдается.

Кинетика электрохимических процессов, в том случае если их скорость определяется скоростью разряда, выражается уравнением Фрумкина. Для катодных процессов, протекающих с достаточно большим перенапряжением, бо́льшим нескольких десятков милливольт, она подчиняется следующему уравнению:

$$\eta = a + \frac{1-\alpha}{\alpha}\psi_1 - \frac{1-\alpha}{\alpha}\frac{RT}{F}\ln[M^+] + \frac{RT}{\alpha F}\ln i,$$

где η — перенапряжение;

i — плотность тока;

a — константа кинетического уравнения;

$[M^+]$ — активность разряжающихся ионов (предполагается, что в медленной стадии участвует одна частица M^+);

α — коэффициент переноса;

ψ_1 — потенциал на расстоянии эффективного ионного радиуса от поверхности электрода; в отсутствие специфической адсорбции $\psi_1 = -B + \frac{RT}{F}\ln c$, где B — константа, c — концентрация постороннего 1—1-зарядного электрона, если он присутствует.

Эта зависимость ψ, от C соблюдается при не очень большой концентрации C и при значениях φ_1 более отрицательных, чем потенциал нулевого заряда. В присутствии специфически адсорбирующихся соединений ψ, может достигать весьма больших величин (до 1 В и более).

В тех случаях, когда можно пренебречь ψ, уравнение замедленного разряда получает следующий вид:

$$\eta = a - \frac{1-\alpha}{\alpha}\frac{RT}{F}\ln[M^+] + \frac{RT}{F}\ln i$$

или

$$\eta = a - b' \lg[M^+] + b \lg i.$$

Уравнение Тафеля $\eta = a + b \lg i$ является частным случаем при постоянной концентрации разряжающегося иона.

Когда перенапряжение равно нулю, протекающий во внешней цепи ток $i_a - i_к$ равен нулю и истинный катодный $i_к$ и анодный i_a токи равны между собой. Истинный ток, текущий в обе стороны при равновесном потенциале, называется током, обмена i_0 и связан с константами уравнения Тафеля следующим образом: $i_0 = 10^{-a/b}$.

2. Влияние поверхностно активных веществ на разряд (ионизацию) ионов металлов

Электрохимические процессы часто зависят от наличия в электролите соединений, не принимающих непосредственного участия в разряде. Такие металлы, как свинец и в особенности олово из растворов простых солей, не содержащих поверхностно активных веществ, выделяются на катоде в виде отдельных, не связанных между собой и с основным металлом кристаллов, не представляющих никакой ценности для гальваностегических процессов. Анодные процессы — травление и электрополирование — также в ряде случаев регулируются поверхностно активными веществами. Издавна в электролиты для цинкования и электроэкстракции цинка из кислых электролитов, кадмирования, меднения (и электролитического рафинирования меди) вводят поверхностно активные вещества в виде коллоидов. Долгое время выбор такого рода добавок делался чисто эмпирическим путем; в настоящее время в результате исследований

стало возможным теоретически обосновать механизм их действия.

Принципиально различают два рода механизмов воздействия поверхностно активных соединений на кинетику осаждения и растворения металлов. Первый— блокирование поверхности присутствующими в электролите прочно адсорбированными органическими соединениями. При этом на всей поверхности или отдельных участках ее прекращается выделение или растворение металла до тех пор, пока поверхность не освободится от адсорбированных соединений. Второй механизм действия адсорбированного вещества состоит в большем или меньшем замедлении одного из элементарных актов процесса выделения металла — разряда его ионов.

Адсорбционное влияние поверхностно активных веществ на кинетику электрохимических процессов возможно лишь при тех условиях, при которых эти вещества способны адсорбироваться на электроде. Величина адсорбции зависит от многих факторов, в первую очередь от потенциала электрода, концентрации адсорбирующегося вещества, температуры, присутствия на поверхности электрода других веществ, помогающих или мешающих адсорбции данного поверхностно активного вещества и т. д. Например, на металлах восьмой группы, сильно адсорбирующих водород и кислород, адсорбция молекулярных поверхностно активных органических соединений происходит только в том узком интервале потенциалов, в котором поверхность электрода свободна от водорода и кислорода (так называемая двойнослойная область потенциалов).

М. А. Лошкарев с сотрудниками установили, что при совместном введении в кислые оловянные электролиты клея и крезолсульфоновой кислоты катодная поляризация при плотности тока 1 А/дм^2 составляет 200—250 мВ, между тем как при введении одного клея катодная поляризация при той же плотности тока равна 3,6 мВ. Авторами было высказано предположение, что в присутствии поверхностно активных веществ (в данном случае соединений ароматического ряда) образуется плотная адсорбционная пленка, практически закрывающая всю поверхность электрода и приводящая к резкому торможению процесса. При сравнительно низкой плотности тока наступает резкий скачок потенциала в сторону электроотрицательных значений. После достижения оп-

ределенной плотности тока наступает десорбция пленки и при дальнейшем повышении плотности тока потенциал растет незначительно. Такая зависимость установлена для ряда ароматических соединений (рис. 15).

В дальнейшем было обнаружено, что такие явления наблюдаются при выделении других металлов (свинца, меди, висмута, кадмия, и не только при электроосаждении их на твердом катоде, но и на ртутном. Сопоставление поляризационных кривых с результатами электрока-

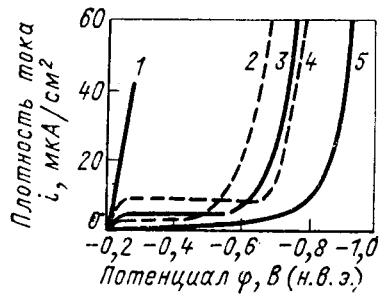


Рис. 15. Поляризационные кривые при осаждении олова из чистого 0,25-н. раствора сернокислого олова (*1*) и в присутствии дифениламина (*2*), крезол-сульфокислоты и желатина (*3*), α-нафтола (*4*), α-нафтола и желатина (*5*)

пиллярных измерений и измерений емкости показало, что низкие значения плотности тока находятся в области потенциалов, соответствующих пониженному поверхностному натяжению, а возрастание плотности тока происходит в области потенциалов, в которых наблюдается острый максимум на кривой емкости (рис. 16, точка *б*). Как известно, понижение поверхностного натяжения указывает на адсорбцию органического вещества, а появление резкого максимума на кривой зависимости емкости от потенциала приблизительно показывает границу области адсорбции. Эта область, как видно на рис. 16, является в то же время областью низких значений предельного тока.

Таким образом, низкий предельный ток наблюдается только в присутствии адсорбированного слоя. Когда благодаря увеличению отрицательного потенциала адсорбированный слой исчезает, сила тока резко возрастает. Этот вывод применим как к жидкой, так и твердой поверхности металла.

Влияние поверхностно активных веществ в значительной степени зависит от природы аниона, с которым связан осаждающийся на катоде металл. При частичной замене сульфатных ионов галоидными, обладающи-

ми большей поверхностной активностью, происходит разрушение адсорбционного слоя добавки и замена его анионами.

Эффективность деполяризующего действия анионов хлора, брома, роданида, иода возрастает с увеличением их концентрации, причем до определенного предела при постоянном потенциале сила тока возрастает пропор-

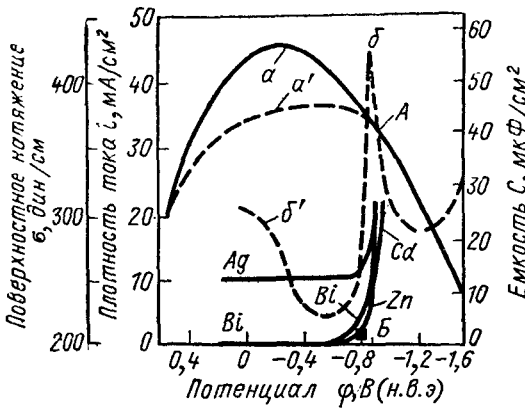


Рис. 16. Возрастание плотности тока в области острого максимума на кривой емкости. Катодные поляризационные кривые на капающем ртутном электроде в подкисленных 0,05-н. растворах солей Bi, Zn, Ag, Cd, насыщенных β-нафтолом, тимолом и дифениламином. Подъем поляризационных кривых происходит при потенциале *Б*, близком к потенциалу пика *б* десорбции на кривой *бб'* емкости *С* двойного слоя и к потенциалу *А* слияния электрокапиллярных кривых чистого раствора Na_2SO_4 (точка *а*) и насыщенного тремя поверхностно активными веществами (точка *а'*)

ционально концентрации добавляемых анионов. Допускается, что при совместной адсорбции органических добавок и галоидных ионов разряд происходит в непосредственной близости от адсорбированных анионов. Энергия активации должна быть при этом ниже, чем при разряде через адсорбированную пленку, образованную только частицами ингибитора.

3. Катодная поляризация и структура электроосажденных металлов

Давно было установлено, что разряд ионов металла при более электроотрицательном потенциале приводит к образованию кристаллических осадков более тонкой

структуры. Большая скорость возникновения новых зародышей по сравнению с ростом ранее образовавшихся зародышей обусловливает получение мелкокристаллических осадков. Возникновение новых зародышей, в особенности на катоде из чужеродного металла, связано с преодолением заметных торможений подобно образованию капли жидкости из пересыщенного пара, кристаллического зародыша из пересыщенного раствора или переохлажденного расплава.

На рис. 17 это положение иллюстрируется в условиях катодного восстановления кадмия из 1-н, раствора $CdSO_4$ на платиновом катоде. Неполяризованный платиновый электрод имеет более положительный потенциал, чем равновесный потенциал кадмия. При включении поляризующего тока потенциал платинового катода резко смещается в сторону отрицательных значений, затем становится положительнее и устанавливается на величине, соответствующей процессу электролиза.

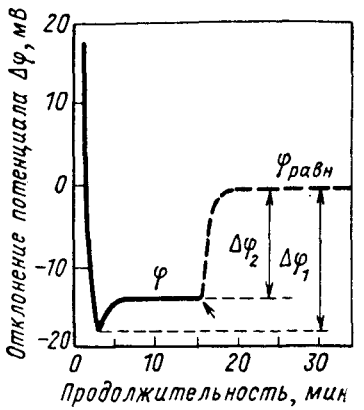


Рис. 17. Катодное восстановление кадмия из 1-н. раствора $CdSO_4$ на платиновом катоде

Наблюдая поверхность катода в микроскоп, можно заметить появление первого зародыша в точке максимума. Дальнейший рост его происходит при потенциале φ. Отклонение от равновесного значения потенциала кадмия соответствует величине $\Delta\varphi_1$; в условиях протекания процесса электролиза поляризация выражается величиной $\Delta\varphi_2$. Поскольку восстановление кадмия из сернокислого раствора протекает без большого перенапряжения; то величина $\Delta\varphi_2$ незначительна и обусловлена главным образом концентрационными изменениями около поверхности электрода. Торможение, наблюдаемое в начале процесса электролиза, и образование первого зародыша или зародышей характерны не только для чужеродного катода, но и для одноименного, например, разряд ионов серебра на серебряном катоде.

Работами ряда исследователей было показано, что

причиной дополнительного торможения процесса в момент включения тока являются поверхностно активные вещества, всегда присутствующие в электролите, хотя бы и в незначительных количествах, адсорбируемые поверхностью катода, который становится «пассивным». Применив весьма тщательную очистку раствора, А. Г. Самарцев добился того, что даже перерыв тока на 50 мин не приводил к «пассивации» катодной поверхности и при включении тока потенциал сразу устанавливался на уровне, соответствующем течению процесса электролиза.

Этот вид «пассивации» отличен от пассивации ряда металлов в присутствии сильных окислителей, а в некоторых случаях под действием кислорода воздуха, как например, пассивация алюминия и пассивация при анодной поляризации металлов.

Пусть электролизу подвергается достаточно концентрированный раствор $AgNO_3$ при возможно низком напряжении тока. Перерыв процесса (выключение тока), обусловливающего рост кристалла (или кристаллов), и последующее включение тока в первый момент повышают перенапряжение, вследствие изменения характера роста — вместо дальнейшего увеличения грани кристалла (до выключения тока), на ней появляется новый кристаллик, который можно микроскопически отличить от исходного. Это зависит от присутствия в растворе посторонних адсорбирующихся веществ. Нормальный рост грани становится при этом практически невозможным и для продолжения роста необходимо повысить потенциал до значения, при котором возможно образование новых зародышей. Если часть поверхности остается незапассивированной, то и в этом случае увеличение эффективной плотности тока приводит к повышению перенапряжения.

Влияние адсорбции примесей сказывается и при нормальном росте, без перерыва тока. Если осаждение серебра из раствора азотнокислого серебра ведется при слабом токе и в присутствии некоторых добавок, например олеиновой кислоты, то на электроде растет лишь один кристаллик и рост его совершается так, что образуется тонкая нить (рис. 18). Такая форма роста зависит от неодинаковой адсорбируемости поверхностно активных веществ на разных гранях кристалла. Те грани кристалла, на которых вещество сильно адсорбируется, не растут, а грань с относительно чистой поверхностью растет беспрепятственно.

Интересное явление наблюдается при изменении силы тока. С уменьшением ее скорость роста кристалла не снижается, но сечение кристаллика пропорционально уменьшается (рис. 19), так что плотность тока, а следовательно, и скорость роста, остаются почти постоянными.

Наряду с влиянием состава и концентрации электролита режим электролиза (плотность тока, температура, перемешивание) оказывает большое влияние на процесс кристаллизации. Можно рассчитывать, что количе-

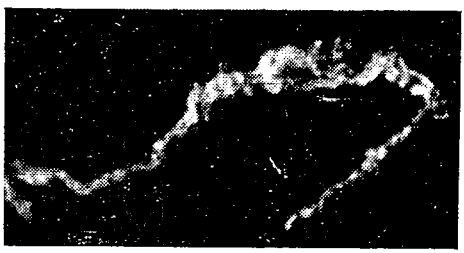


Рис. 18. Нитевидные кристаллы серебра, образующиеся в присутствии примесей (олеиновой кислоты) в электролите

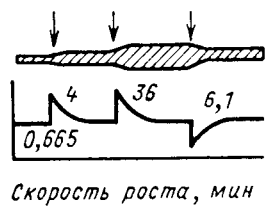


Рис. 19. Изменение сечения образца в зависимости от силы тока. Цифры на кривой показывают силу тока в мкА

ство кристаллов, образующихся на небольшой поверхности катода при прохождении через электролит постоянного электрического тока, тем больше, чем выше плотность тока, меньше концентрация электролита, ниже температура и менее интенсивное перемешивание.

Арндт при увеличении в 500 раз подсчитывал число образующихся кристаллов меди, приходящееся на участок 30×30 мкм при прохождении очень небольшого количества электричества. Катодами служили медные и серебряные пластины размером 4×4 см; плотность тока колебалась в пределах 0,05—0,5 А/дм². В табл. 11 приведены данные для электролита состава, г/л: 125 $CuSO_4 \times 5H_2O$, 50 H_2SO_4 и 50 C_2H_5OH.

Таблица 11

Влияние плотности тока на число кристаллов

Количество электричества, мА/мин	Плотность тока, А/дм²	Продолжительность электролиза, мин	Число кристаллов на поверхности 30×30 мкм
40	0,05	10	17
40	0,1	5	25
40	0,5	1	140

С повышением температуры число кристаллов резко уменьшается. В приведенных выше условиях при плотности тока 0,1 А/дм^2 и температуре 0° С образуется 83 кристалла (на поверхности 30×30 мкм), а при 35° С только 5 кристаллов.

Влияние концентрации раствора азотнокислого серебра изучал А. Т. Ваграмян, который получил следующие данные:

Нормальность раствора $AgNO_3$	2	1	0,5	0,25	0,1
Вероятность образования кристаллов, % . .	60	40	30	20	10

В гальванотехнике стремятся получать не нитевидные кристаллы, а покрытия с плотной мелкокристаллической структурой при возможно высокой плотности тока (в целях интенсификации процесса электролиза). Для этой цели часто применяют концентрированные электролиты, при повышенной температуре и перемешивании с заведомым введением поверхностно активных веществ, что позволяет получать такую же структуру при высокой плотности тока, какую получают в разбавленном электролите при комнатной температуре без перемешивания и введения поверхностно активных веществ.

4. Влияние структуры основы. Блестящие покрытия

При соответствующей подготовке поверхности структура основного металла воспроизводится структурой электроосажденного металла, т. е. наблюдается направленная кристаллизация, так называемая эпитаксия. Такое явление наблюдается при электроосаждении меди из кислых электролитов поверх меди, подверженной глубокому травлению. Если же основной металл подвергнут только обезжириванию, без последующего травления, то эпитаксия не проявляется. Такое различие в структуре осадка в зависимости от подготовки основного металла можно объяснить тем, что на поверхности меди, очищенной лишь щелочью, может остаться пленка водорода, кислорода, окиси или иного постороннего вещества. Действие этого постороннего вещества хотя и недостаточно для того, чтобы воспрепятствовать сцеплению основы с электроосажденным металлом, но мо-

жет быть достаточным для предупреждения воспроизводства структуры. Отсюда вытекает необходимость перед нанесением толстых покрытий изделия из основного металла подвергать хотя бы легкому протравливанию — декапированию.

Продолжение структуры основного металла в электроосажденной меди наблюдается не только при покрытии катаной меди, но и отожженного никеля и серебра

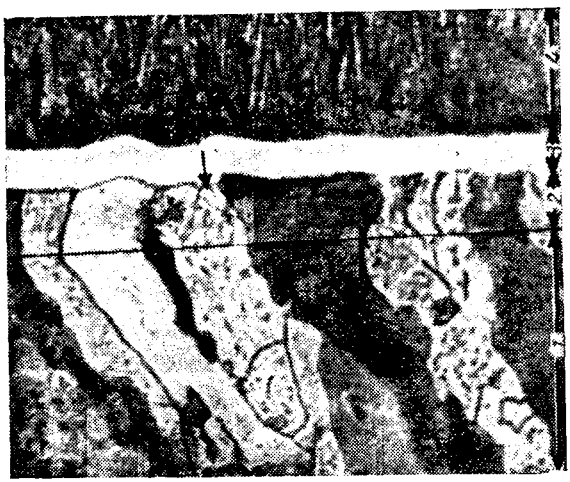


Рис. 20. Продолжение структуры основного металла электроосажденной медью:

1 — основной металл — медь; *2* — медный осадок, воспроизводящий структуру; *3* — никелевый слой; *4* — медный осадок, не воспроизводящий структуру

(рис. 20). Так как это явление способствует улучшению сцепления между основой и покрытиями, то медь часто используют в качестве промежуточного слоя между основным металлом (чаще сталью) и различными гальваническими покрытиями.

Из обычных электролитов, не содержащих специальных блескообразующих добавок, без последующей механической, химической или электрохимической полировок, покрытия получаются блестящими лишь в тонких слоях по полированной поверхности. По мере увеличения толщины покрытия становятся матовыми. Получение блестящих покрытий в слоях значительной толщины представляет большой теоретический и практиче-

ский интерес. Получение блестящих покрытий в слоях значительной толщины без последующей полировки освобождает от выполнения трудоемкой операции полировки, экономит около 20% дорогого цветного металла (например, никеля), теряемого в процессе полировки, позволяет непрерывно осуществлять трехслойное покрытие — меднение, никелирование и хромирование. Считают, что получению блестящих хромовых покрытий способствует мелкий размер зерна и пленка, образующаяся в процессе электроосаждения хрома.

Блестящие покрытия меди и никеля, по мнению разных авторов, получаются в тех случаях, когда размер их зерен меньше самых коротких волн видимого спектра. Однако это не всегда подтверждается. Из цианистых (медных) электролитов обычно получаются мелкокристаллические зерна, которые, однако, не всегда отличаются блеском. Другие авторы считают, что блеск гальванопокрытий улучшается по мере повышения степени совершенства текстуры кристаллов. Однако и это положение встречает возражения. Так, С. М. Кочергин[1] пришел к выводу об отсутствии зависимости между блеском никелевых осадков и степенью совершенства текстуры с основным направлением (001); степень совершенства текстуры растет до толщины 12—15 мкм, блеск же по мере увеличения толщины резко падает. Объяснение этому явлению основано на том, что идеальное отражение поверхности (зеркальное) нарушается в тех случаях, когда высота профиля, образующегося на поверхности, не удовлетворяет требованию:

$$\rho\lambda = 2H\cos\varphi,$$

где λ — длина падающих лучей света;
H — высота профиля;
φ — угол падения лучей;
ρ — небольшая дробь (примерно 0,1).

Подставляя в уравнение соответствующие значения, получаем:

$$0{,}1 \cdot 0{,}5 = 2H \cdot \cos 0°,$$

$$H = \frac{0{,}05}{2} = 0{,}025 \text{ мкм},$$

т. е. на зеркальной поверхности допускаются только та-

[1] Кочергин С. М. — ЖТФ, 1946, т. 16, с. 1325—1336.

кие выступы, которые по своим линейным размерам в 20 раз меньше длины волны падающего света.

Принимая размеры зерна электролитических никелевых осадков в пределах 1,9—2 мкм, что в 80 раз больше допустимого профиля, и учитывая часто наблюдающееся агрегатообразование под влиянием посторонних примесей, можно считать, что рельефность профилей мо-

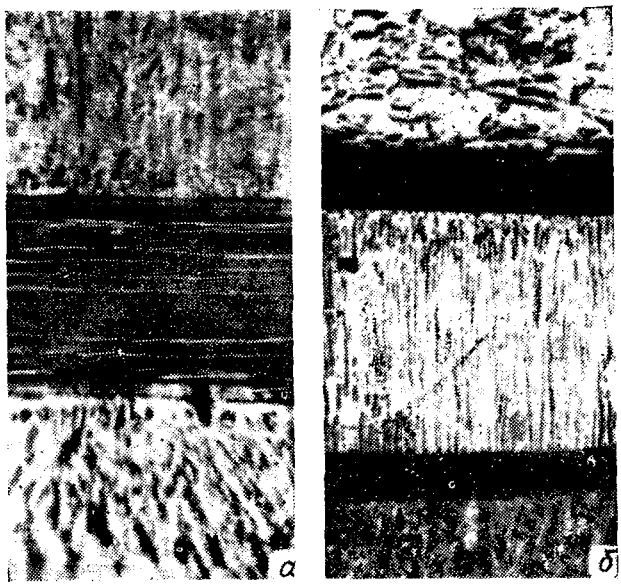


Рис. 21. Никелевые покрытия:

а — блестящее с параллельно расположенными относительно плоскости основания слоями; *б* — матовое с ориентировочными перпендикулярно плоскости основания волокнами

жет быть в несколько раз больше той, которая необходима для зеркального отражения. Рельефность профиля увеличивается по мере увеличения толщины осадка, а это приводит к повышению диффузионного рассеивания света и уменьшению блеска. На этом основании делается заключение, что ввиду большой агрегатной рельефности возникающих при осаждении слоев, превышающих 1—2 мкм без специальных добавок блестящих покрытий получить невозможно.

Блестящие никелевые осадки, полученные в присутствии блескообразователей, имеют слоистое строение.

При рассматривании в микроскопе поперечных шлифов таких осадков нетрудно обнаружить слои, направленные параллельно поверхности основного металла. В матовых никелевых покрытиях кристаллиты растут перпендикулярно плоскости основного металла (рис. 21).

Джон Хенрик[1] дал объяснение происхождению слоистого строения блестящих никелевых осадков и развил адсорбционный механизм образования блестящих покрытий путем интерпретации ранее выполненных исследований. По этому механизму блеск гальванических осадков, получающихся в присутствии органических присадок, объясняется адсорбцией органических веществ типа коллоидных ингибиторов. Эти вещества образуются в катодном слое в результате электровосстановления и могут проявлять свое влияние совместно с неорганическими коллоидами. Образование блестящих осадков вызывается уменьшением размеров зерен и задержкой их роста в перпендикулярном направлении вследствие адсорбции некоторых веществ, присутствующих в катодном слое.

Некоторые органические соединения склонны к электровосстановлению в катодном слое. Осаждающийся на катоде никель при одновременном выделении водорода является хорошей восстановительной средой, в которой наряду с выделением никеля происходит также электровосстановление ряда химических соединений. Так, было установлено, что никелевые катоды, на которых электролизом выделяется водород, могут восстановить $KMnO_4$ до двухвалентного марганца, мышьяковистый ангидрид — до мышьяковистого водорода, вызывать выпадение черного осадка никеля из нормального раствора сульфата никеля и даже образование следов NH_3 из газообразного азота.

Электровосстановление часто происходит и с блескообразователями в электролитах для никелирования. Например, пикриновая кислота восстанавливается до аминофенолов, сернокислый хинин резко снижает катодный выход по току. Ароматические сульфоновые кислоты восстанавливаются до ароматических меркаптанов. Этот факт представляет интерес с двух точек зрения: 1) ароматические меркаптаны нерастворимы и могут существовать в виде адсорбируемых коллоидов в катодном

[1] Henrick J. Trans. Electrochem. Soc. 1943, v. 82, p. 113.

слое или образовывать в нем нерастворимые меркаптиды никеля; 2) арил- и алкилмеркаптаны являются весьма эффективными ингибиторами при травлении (имеют значительное промышленное применение).

Все органические блескообразователи при никелировании (по мнению Хенрика) представляют собой либо ингибиторы, либо такие соединения, которые приобретают свойства ингибиторов в результате восстановления. Широко распространенные протеины, например желатин или альбумин, действуют как блескообразователи и одновременно вызывают хрупкость никелевых осадков, осадков цинка из цианистых и кислых электролитов, осадков меди из кислых электролитов и осадков олова и свинца; эти же соединения применяются как ингибиторы. Ингибиторами являются и такие блескообразователи, как сульфированный нафталин, формальдегид, ацетальдегид, фурфурол, тиомочевина и ее производные и др. Из промышленных блескообразователей, применяемых для никелирования, только сульфамид не является ингибитором сам по себе. Однако будучи введен в 10%-ную H_2SO_4 при 80° С, он значительно снижает выделение водорода малоуглеродистой сталью, что говорит об образовании ингибитора в процессе восстановления.

Механизм действия таких блескообразующих при никелировании можно объяснить следующим образом. Никелевый кристалл в активном центре достигает более высоких значений потенциала, чем окружающие кристаллы. Благодаря этому происходит электровосстановление прилегающих к нему блескообразователей до ингибиторов, которые адсорбируются с образованием изолирующего слоя, временно задерживающего рост кристаллов. Прилегающие кристаллы продолжают расти до тех пор, пока тоже не достигнут потенциала, достаточного для электровосстановления, после чего и они изолируются ингибиторами. Когда вся поверхность таким образом покроется пленкой, на катоде начинается осаждение никеля и весь адсорбционный цикл повторяется.

Блеск осадков, получаемых при ограничении роста кристаллов в виде ряда параллельных поверхности основного металла слоев, на которых адсорбируются коллоиды (ингибиторы), может быть визуально сопоставлен с блеском, получающимся при электрополировке, т. е. не связан с размером зерен.

Адсорбционный механизм действия органических блескообразователей разобран также Хором, Н. Т. Кудрявцевым и Г. В. Эршлером и получил некоторое подтверждение в работах Биком и Рилея с радиоактивными изотопами.

Что касается специфического влияния никелевого катода, на котором наряду с разрядом ионов никеля происходит и разряд ионов водорода, то О. К. Гальдикене показала, что процесс восстановления на таком катоде Na-соли (2,7) — нафталиндисульфокислоты протекает примерно в 3 раза быстрее.

Ю. Ю. Матулис со своими сотрудниками подчеркивает особую роль образующихся во многих случаях в прикатодном слое высокодисперсных золей. Само собой разумеется, что эти золи определенным образом влияют на процесс кристаллизации, обусловливая дополнительное торможение. Однако общеизвестно, что эти золи сами по себе без введения в электролит блескообразователей не могут обеспечить получение блестящих покрытий. Это было показано также в работе Т. М. Овчинниковой и др.

Сильный блескообразователь, помимо увеличения зеркального отражения осадка, производит в электролите для никелирования два измеримых существенных изменения: он повышает катодную поляризацию и увеличивает твердость осадка. Повышенная поляризация приписывается росту сопротивления в катодном слое в результате образования пористой коллоидной пленки.

Мекнотен и его сотрудники получили блестящие никелевые осадки твердостью 457 по Бринелю; после отжига твердость падала до 69. Высокую твердость блестящих никелевых осадков исследователи объяснили включением в них основных солей.

Природа включений определяет механические свойства осадков. Если включения аминов или основных солей вызывают хрупкость, то включения альдегидов и серусодержащих блескообразующих не всегда нарушает пластичность.

Сильный блескообразователь может быть охарактеризован как соединение, которое переводит осадок, получающийся из простого небуферированного никелевого электролита типа Уоттса при высоком значении pH, в блестящий, твердый, слоистый осадок, содержащий включения.

Ингибиторы, вводимые в кислоты, сами по себе вредны в никелевых электролитах; они должны получаться в процессе катодного восстановления.

Было сделано много попыток классифицировать по группам многочисленные органические соединения, способствующие получению блестящих никелевых покрытий, но научно обоснованной классификации до сих пор не удалось разработать. Большинство исследователей склонно относить все предложенные и практически применяемые в большей или меньшей степени алифатические блескообразователи к двум группам — сильным и слабым. Резкой границы между этими группами нет, имеется ряд переходных соединений. Получаемые в присутствии сильных блескообразующих никелевые покрытия не уступают по отражению покрытиям, которые получаются после полировки.

Для сильных блескообразующих характерны следующие признаки:

1) независимость блеска от толщины покрытия;

2) наличие обнаруживаемых включений посторонних веществ в гальванических осадках;

3) сильное повышение катодной поляризации;

4) увеличенная твердость и пониженная пластичность покрытий;

5) повышенные внутренние напряжения в покрытиях.

Слабые блескообразующие дают возможность получать только полублестящие покрытия. Для этих соединений характерно следующее:

1) уменьшение блеска по мере повышения толщины покрытия;

2) отсутствие (как правило) включений посторонних веществ в гальванических осадках;

3) незначительное влияние на катодную поляризацию;

4) незначительное увеличение твердости и незначительное уменьшение пластичности;

5) малая чувствительность электролита к большим количествам блескообразующих.

Из алифатических соединений к сильным блескообразующим относятся формальдегид, ацетальдегид, тиомочевина и некоторые белковые вещества. К слабым блескообразующим относятся спирты и альдегиды с тремя или двумя атомами углерода, многоатомные спирты,

углеводы и некоторые соединения, которые, помимо кетонной группы, содержат одну или несколько аминогрупп.

Сильные блескообразующие алифатического ряда охватывают большое число соединений. Общим для них является переход в электролит в коллоидном состоянии непосредственно или в результате разложения или полимеризации (например, формальдегид, ацетальдегид и тиомочевины). В случае применения тиомочевины происходит, кроме того, отщепление серы, хотя опыты с сульфокислотами показывают, что одной серы недостаточно для получения блестящих покрытий.

Слабые блескообразующие алифатического ряда представляют собой вещества с более или менее длинной цепью и относительно большим молекулярным весом, но в растворе они не находятся в коллоидном состоянии.

Ароматические соединения труднее разделить на две группы. Из этих соединений к сильным блескообразующим причисляют нафталин и его производные, у которых атом водорода в радикале заменен на арил или алкил. К сильным блескообразующим можно отнести также нафтол; фенол почти не оказывает влияния на блеск никелевых покрытий. Нафталин не влияет на механические свойства никелевых покрытий, но если ввести в молекулу нафталина оксигруппу, то это приведет к получению хрупких и плохо сцепленных с основанием покрытий.

Несравненно реже прибегают к введению в никелевый электролит в весьма незначительных количествах солей или других соединений кобальта, кадмия, цинка, мышьяка, селена, теллура, серы.

Блескообразующее действие солей цинка и кадмия в электролитах для никелирования можно рассматривать с точки зрения влияния неорганических коллоидов — оба эти металла выпадают из раствора раньше никеля. Так как pH катодного слоя повышается по сравнению с основной массой электролита, то в присутствии ионов цинка и кадмия коллоидный слой осадков этих металлов утолщается. Хотя кобальт выпадает при более высоких значениях pH, чем никель, он осаждается, как нашел Брдика, применявший капельный электрод, из основного катиона, которому предположительно соответствует формула $Co(H_2O)_3OH$, так что блеско-

образующий характер действия кобальта также следует рассматривать как коллоидный.

Блескообразующее действие мышьяка, селена, теллура и серы объясняется тем, что они способствуют включению водорода и образованию гидридов.

В медные кислые электролиты для получения блестящих покрытий вводят тиомочевину вместе с патокой или 2,6—2,7-дисульфонафталиновой кислотой. С помощью радиоактивных изотопов серы и углерода установлено, что тиомочевина в медных кислых электролитах реагирует с металлической медью с образованием на поверхности сульфидной пленки. Сульфид меди частично включается в гальванический осадок, обусловливая понижение его физико-химических свойств — повышенные внутренние напряжения и хрупкость, пониженную прочность сцепления с основным металлом.

В медно-цианистые электролиты для сообщения блеска покрытиям вводят тиосульфат натрия, тиоцианат, селениты, а из блескообразователей на органической основе — ненасыщенные спирты, например 1,4-бутиндиол, альдегиды, ненасыщенные кетоны и эфиры.

В цианистые серебряные электролиты издавна вводят сероуглерод, тиосульфат и селенит натрия. Из органических блескообразователей можно назвать роданистый калий, тиомочевину, тиосемикарбазид и другие соединения, которые могут быть выражены общей формулой $\left(CS_x < \frac{NA}{NB}\right)$, где A и B — различные органические радикалы, не повышающие щелочности электролита.

А. М. Молчадский и др., исследовавшие поведение большого количества блескообразователей в серебряных электролитах, пришли к выводу, что самыми перспективными являются некоторые производные меркаптанового ряда и смесь тиосульфата натрия с тиомочевиной.

Блестящие цинковые и кадмиевые покрытия, как правило, получаются кратковременным погружением покрытых изделий в слабый раствор азотной кислоты, перекиси водорода или другого окислителя с последующим пассивированием в растворе, содержащем соединения шестивалентного хрома. Однако эффект осветляющего действия зависит от составов и режима электролиза, при которых получены покрытия.

В кислые цинковые электролиты рекомендуется вводить органические дисульфамиды, сульфоновые кислоты, продукты реакции лигнинсульфоната с патокой и трифторуксусной кислотой и др.

В цианистые электролиты рекомендуется вводить глицерин и сульфид натрия (с последующим осветлением), тиомочевину, фурфурол, соединения селена и теллура в комбинации с органическими кислотами жирного ряда, ароматические и алифатические эфиры, содержащие альдегидную группу и др.

В цианистые кадмиевые электролиты вводят ализариновое масло, сульфированное касторовое масло, сульфитный щелок, а также соли никеля, кобальта, молибдена и др.

Хром, осажденный при соответствующем режиме в тонких слоях по блестящей поверхности, имеет хороший блеск. В более толстых слоях хром продолжает сохранять светлый, полублестящий вид. Вводить в хромовый электролит, являющийся сильным окислителем, блескообразователи на органической основе бесполезно и не рекомендуется.

Помимо введения в электролиты блескообразователей, в ряде случаев удается получать блестящие или полублестящие покрытия путем периодического изменения направления тока, применения импульсного тока и других видов токового режима.

Необходимо учесть, что в процессе механической полировки металлопокрытий маскируются все дефекты поверхности основного металла и самих покрытий. Блестящие покрытия, не подвергнутые полировке, не только не маскируют дефекты поверхности, но более четко их выявляют. Поэтому необходимо уделять большое внимание тщательности подготовки поверхности изделий, на которые наносятся блестящие гальванопокрытия, следить за физической и химической чистотой рабочих электролитов, так как они больше чувствительны к растворенным и взвешенным примесям, необходимо строго поддерживать заданную температуру, плотность тока, pH электролита, необходима более высокая культура производства в целом.

5. Выделение металлов на катоде из растворов комплексных солей

Комплексные соли имеют широкое применение в гальванотехнике при электроосаждении металлов и в особенности сплавов из водных растворов. Электролиз комплексных солей обеспечивает более тонкую структуру покрытий, более равномерное их распределение по толщине, создает возможность соосаждать металлы, стандартные потенциалы которых сильно различаются.

По вопросу о механизме выделения металлов на катоде из растворов комплексных солей имеются различные взгляды. Согласно теории Леблана и Шика, предложенной в 1903 г., выделение металлов из растворов комплексных солей происходит в результате разряда простых ионов, возникающих при диссоциации комплексных. Так, в медно-цианистых электролитах протекают следующие реакции:

$$NaCu(CN)_2 \rightarrow Na^+ + Cu(CN)^-_2,$$
$$Cu(CN)^-_2 \rightarrow Cu^+ + 2CN^-,$$
$$Cu^+ + e \rightarrow Cu.$$

В зарубежной литературе, в особенности учебной, этот механизм преобладает поныне, хотя во многих исследованиях показаны его недостатки.

По подсчетам Габера, выполненным в 1904 г. на основании данных Бодлендера, при концентрации 10^{-24} г-ион/л серебра и пути, который им необходимо пройти для разряда не менее радиуса иона, т. е. 10^{-8} см, скорость движения иона должна быть на 6 порядков больше скорости света, что не имеет физического смысла. На этом основании Бодлендер в том же 1904 г. высказал точку зрения о невозможности разряда на катоде простых ионов при электролизе растворов цианистых солей.

Глазунов и Глесстон исходили из непосредственного разряда на катоде комплексного катиона типа $Ag_2(CN)^+$ по схеме:

$$2Ag(CN)^-_2 \rightarrow Ag_2(CN)^+ + 3CN^-,$$
$$Ag_2(CN)^+ + e \rightarrow Ag_2(CN),$$
$$Ag_2CN \rightarrow Ag + AgCN.$$

Несмотря на целый ряд аргументов в пользу такой тео-

рии, она не нашла сколько-нибудь широкого распространения и в литературе как советской, так и зарубежной редко цитируется.

В настоящее время исследованиями Фрумкина, Крюковой, Стромберга, Геришера, Феттера, Ваграмяна и др. достаточно прочно утвердилась теория непосредственного разряда на катоде комплексных ионов.

Т. А. Крюкова [1] впервые обнаружила торможение процесса восстановления анионов на отрицательно заряженной поверхности катода на примере восстановления аниона $S_2O_8^{2-}$ на капельном ртутном электроде. Возникновение специфических минимумов на $I-\varphi$ кривых при протекании электрохимической реакции $S_2O_8^{2-}+2e\rightarrow 2SO_4^{2-}$ вблизи потенциала точки нулевого заряда ртути, близкого к $-0{,}5$В (относительно нормального каломельного полуэлемента), Крюкова объяснила резким уменьшением концентрации восстанавливающихся анионов у отрицательно заряженной поверхности электрода, которое обусловлено появлением сил электростатического отталкивания. Аналогичные спады силы тока на $I-\varphi$ кривых обнаружены при восстановлении на ртутном катоде некоторых комплексных анионов платиновых металлов: $[PtCl_4]^{2-}$, $[PtCl_6]^{2-}$, $[PtBr_4]^{2-}$, $[IrCl_6]^{2-}$, пирофосфатных комплексов анионов меди. Было установлено, что при добавлении фонового электролита эффект уменьшения силы тока значительно ослабевает, а, например, в присутствии 1 — н. Na_2SO_4 в растворах $K_2S_2O_8$ или 10^{-2}-м. KCl в растворах $K_3Fe(CN)_6$ вообще не наблюдается (рис. 22).

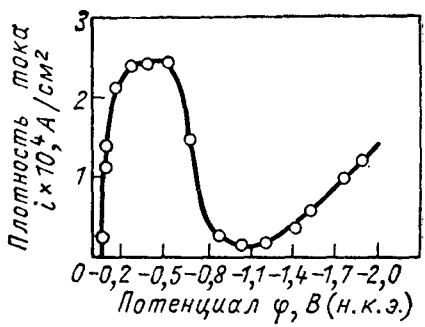


Рис. 22. Спад тока на ртутном катоде при восстановлении анионов в разбавленных растворах при потенциалах, близких к потенциалу нулевого заряда

Эффективность действия фонового электролита на уменьшение силы тока в ряду одновалентных и двухва-

[1] Крюкова Т. А.—ДАН СССР, 1949, т. 65, с. 517—520.

лентных катионов увеличивается в последовательности: Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Ca^{2+}, Sr^+, Ba^{2+}.

Значительно выше эффективность многозарядных катионов: La^{3+}, Th^{4+}. Концентрация La^{3+}, достаточная для уничтожения спада тока, наблюдаемого при восстановлении $[Fe(CN)_6]^{3-}$, составляет всего $5 \cdot 10^{-3}$-н.

Фрумкин и Флорианович показали, что при рассмотрении необратимо протекающего катодного процесса восстановления анионов можно использовать представление о замедленности стадии разряда. Величина катодного тока при отсутствии специфической адсорбции определяется следующим уравнением:

$$\frac{1}{1-\frac{i}{i_d}} = K[A] \exp \frac{\alpha F}{RT}\left(-\varphi + \frac{n+\alpha}{\alpha}\psi_1\right),$$

где $[A]$ — объемная концентрация аниона;
Ψ_1 — потенциал на расстоянии ионного радиуса от поверхности электрода;
i_d — диффузионный предельный ток;
K, α — константы;
n — валентность аниона.

Анализ этого уравнения при учете зависимости Ψ' потенциала от потенциала электрода показывает, что в разбавленных растворах рост силы тока I при увеличении отрицательного потенциала электрода φ происходит немонотонно. При положительном заряде поверхности $\Psi_1 > 0$. В области точки нулевого заряда величина Ψ_1 при увеличении отрицательных значений φ меняет знак. В определенном интервале потенциалов влияния изменения Ψ_1 на величину тока I превосходит над влиянием изменения φ, что и приводит к появлению на кривых характерных минимумов. Введение же в электролит катионов при отрицательно заряженной поверхности электрода сдвигает Ψ_1 потенциал в область более положительных значений, а это согласно уравнению Фрумкина приводит к увеличению скорости реакции. Наблюдаемое увеличение эффективности воздействия катионов с ростом их радиуса объясняется образованием у поверхности электрода так называемых катионных «мостиков»— ионных пар из адсорбированных катионов и восстанавливаемых анионов. В отличие от представлений Гейровского, считавшего, что образование ионных пар происходит в растворе, Фрумкин предполагает существование

их в двойном электрическом слое. Наличие «катионных мостиков» облегчает подход анионов к отрицательно заряженной поверхности.

Геришер для изучения кинетики электрохимических реакций в растворах, содержащих комплексные ионы, использовал уравнение Феттера и Манеке, устанавливающее зависимость плотности тока обмена от концентрации вещества, принимающего участие в суммарной электродной реакции.

Определяя механизм реакции, протекающей на электроде $ZnHg/Zn(CN)_4^{2-}$ в растворах, содержащих избыток KCN, Геришер пришел к выводу, что непосредственным участником электрохимической реакции является $Zn(OH)_2$, несмотря на преимущественное содержание в электролите цианистого аниона $[Zn(CN)_4]^{2-}$. Такое явление объясняется сильной зависимостью тока обмена i_0 от концентрации OH^-, которые не входят в выражение для суммарной электродной реакции. На основании этой зависимости для электрода $ZnHg/[Zn(CN)_4]^{2-}$ реакции, выражающие механизм процесса, были записаны Геришером в следующем виде:

$$[Zn(CN)_4]^{2-} + 2OH^- \rightleftarrows Zn(OH)_2 + 4CN^-.$$

$$Zn(OH)_2 + 2e \rightleftarrows Zn + 2OH^-.$$

Для электрода $[CdHg/Cd(CN)_4)^{2-}+2e$ суммарная электродная реакция имеет вид

$$[Cd(CN)_4]^{2-} + 2e \rightleftarrows Cd + 4CN^-.$$

Однако уравнение элементарной реакции разряда, как это установлено Геришером, зависит от концентрации свободного цианистого калия. При концентрациях цианида меньше 0,05-м. механизм процесса описывается уравнениями:

$$[Cd(CN)_4^{2-}] \rightleftarrows [Cd(CN)_2] + 2CN^-,$$

$$[Cd(CN)_2] + 2e \rightleftarrows Cd + 2CN^-.$$

Для концентрации CN-ионов, больших 0,05-м, справедливы другие уравнения:

$$[Cd(CN)_4]^{2-} \rightleftarrows [Cd(CN)_3]^- + CN^-,$$

$$[Cd(CN)_3]^- + 2e \rightleftarrows Cd + 3CN^-.$$

Выделение серебра из его цианистого комплекса $[Ag(CN)_3]^{2-}$, так же как и кадмия, происходит через

низший комплекс, причем при концентрациях CN-ионов, меньших 0,1-м., процесс идет через образование AgCN:

$$[Ag(CN)_3]^{2-} \rightleftarrows AgCN + 2CN^-,$$

$$AgCN + e \rightleftarrows Ag + CN^-.$$

В случае же выделения серебра из комплекса $[Ag(NH_3)_2]^+$ суммарная электродная реакция $[Ag(NH_3)_2]^+ e \rightleftarrows Ag + 2NH_3$ идентична непосредственно реакции перехода.

Таким образом, учитывая результаты приведенных работ, можно заключить, что выделение металлов из комплексных анионов происходит непосредственно в акте разряда. Нередко участником самой электрохимической реакции становится комплексный ион с меньшим координационным числом или просто незаряженная частица, как например AgCN. Определение же механизма реакции, т. е. последовательности отдельных стадий, образующих суммарную электродную реакцию, в настоящее время возможно лишь с помощью эксперимента.

6. Совместный разряд ионов

При электролитическом выделении металлов из водных расходов необходимо считаться с тем, что совместно с ионами основного металла возможен разряд ионов водорода и других металлов. Выделяющийся совместно с основным металлом водород уменьшает выход по току металла и в ряде случаев ухудшает внешний вид и свойства покрытий, обусловливая образование губчатых и порошкообразных осадков, питтинга и других дефектов.

Принципиальная возможность совместного выделения на катоде металла и водорода и количественное соотношение этих процессов определяются ходом поляризационных кривых металла и водорода, а также величиной перенапряжения водорода на выделяющемся металле. Так, потенциал выделения меди из кислых электролитов (сернокислых или фторборатных) значительно положительнее потенциала выделения водорода, поэтому даже при значительной концентрации кислоты в электролите в пределах обычно применяемых плотностей тока медь выделяется на катоде с выходом по току, близким к теоретическому.

Совершенно иная картина наблюдается при электроосаждении металлов подгруппы железа (Fe, Ni, Co), которые выделяются на катоде с большой поляризацией. Большая концентрация кислоты в электролите в данном случае приводит к резкому снижению выхода металла по току и к ухудшению качества покрытий. В то же время электролитическое выделение других электроотрицательных металлов таких, как цинк, свинец, олово из кислых электролитов может протекать с теоретическим или близким к теоретическому выходу по току потому, что разряд ионов этих металлов протекает с незначительной катодной поляризацией (в особенности в отсутствии поверхностно активных веществ), а перенапряжение выделения водорода на этих металлах достаточно большое.

Совершенно другая зависимость наблюдается при выделении меди из комплексных (цианистых) электролитов, цинка из щелочно-цианистых и олова из щелочных комплексных электролитов. Металлы из таких электролитов выделяются со значительной катодной поляризацией и процесс сопровождается выделением водорода.

pH прикатодного слоя не всегда совпадает с pH в объеме электролита по той причине, что ионы водорода принимают участие в переносе тока и могут разряжаться совместно с ионами металла. Можно считать, что если количество ионов водорода, диффундирующих из объема и переносимых током в единицу времени, меньше количества разряжающихся ионов водорода, то pH прикатодного слоя возрастает по сравнению с его значением в объеме электролита; при обратном соотношении скоростей переноса и разряда будет наблюдаться понижение pH в прикатодном слое. В зависимости от состава раствора разница значений pH прикатодного слоя и объема электролита, имеющая тенденцию к возрастанию по мере повышения плотности тока, либо достигает определенного предела, либо будет непрерывно возрастать.

В растворах кислот подщелачивание прикатодного слоя может происходить только до значений pH=7, так как при полном удалении кислоты из прикатодного слоя там остается чистая вода.

В растворах щелочей и солей металлов, не образующих труднорастворимых гидратов или основных солей,

подщелачивание прикатодного слоя ничем не ограничено. В случае же образования труднорастворимых соединений (гидратов или основных солей) предельное значение pH прикатодного слоя будет соответствовать pH образования этих труднорастворимых соединений.

Для измерения pH прикатодного слоя предложено несколько методов, которые не претендуют на абсолютную точность, но позволяют ориентировочно определять

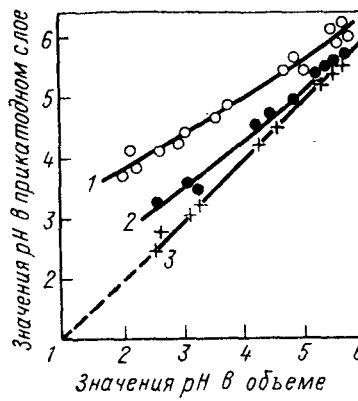


Рис. 23. Значение pH прикатодного слоя в различных растворах, измеренные при помощи микростеклянного электрода:
1 — 20° С; *2* — 50° С; *3* — 50° С с перемешиванием

значения pH прикатодного слоя в условиях установившегося режима электролиза.

В табл. 12 и на рис. 23 приведены данные В. Л. Хейфеца и А. Л. Ротиняна по измерению pH прикатодного слоя в различных растворах при помощи микростеклянного электрода.

В хлористых растворах никеля (150 г/л $NiCl_2$ и 150 г/л $NiCl_2$+120 г/л NaCl) при температуре 55° С pH прикатодного слоя практически не отличается от pH объема раствора даже при плотности тока 8 А/дм². Такое же явление наблюдается при температуре 25° С и низких плотностях тока для раствора с pH=1,5; по-видимому, в этих условиях диффузия водорода достаточна. Таким образом, можно принять, что повышение температуры электролита, перемешивание и высокая концентрация ионов основного металла препятствует подщелачиванию прикатодного слоя в процессе электролиза.

Относительно связи между количеством совместно выделяющегося водорода и включающимся в покрытие достаточно точных данных нет. Можно лишь отметить,

что во многих случаях это количество тем меньше, чем меньше его выделяется и чем больше перенапряжение водорода на выделяющемся металле. Так, содержание водорода в электроосажденном олове весьма незначительно (0,0005—0,0002%), в цинке 0,001—0,01%, в металлах группы железа до 0,1%, а в электроосажденном хроме до 0,45% (по массе).

Таблица 12

Значение pH прикатодного слоя электролита при разных плотностях тока и температуре 20° С

Электролит	Катодная плотность тока, А/дм²	Значение pH	
		начальное в объеме	установившееся у поверхности катода
0,35 моль/л Na_2SO_4	0,0	7	—
	0,5	7	11
	2,0	7	11
0,05 моль/л H_2SO_4	0,0	2	—
	2,0	2	3,2
	6,0	2	5,4
	10,0	2	6,8
1,0 моль/л $NiSO_4+H_2SO_4$	0,0	2	—
	1,0	2	5,4
	2,0	2	5,0
	4,0	2	6,4
0,87 моль/л $NiSO_4$, 0,08 моль/л NaCl, 0,28 моль/л Na_2SO_4, 0,32 моль/л H_3BO_3	0,0	3	—
	2,0	3	4,2
	4,0	3	4,7

В некоторых случаях пузырьки газообразного водорода задерживаются на поверхности покрываемых изделий и препятствуют разряду в этих местах ионов металла. Покрытие вследствие этого становится ноздреватым, в нем образуются пустоты, которые пронизывают всю его толщу. Это явление, которое принято называть «питтингом», чаще наблюдается при никелировании, хотя время от времени приходится сталкиваться с ним и в других процессах электроосаждения металлов. Внешний вид покрытия, пораженного питтингом, пока-

зан на рис. 24. Большая или меньшая вероятность задержки газовых пузырьков зависит от краевого угла смачивания их на катодной поверхности. Если краевой угол очень мал, например $\theta = 18°$, иначе говоря, если поверхность металла хорошо смачивается водой, то пузы-

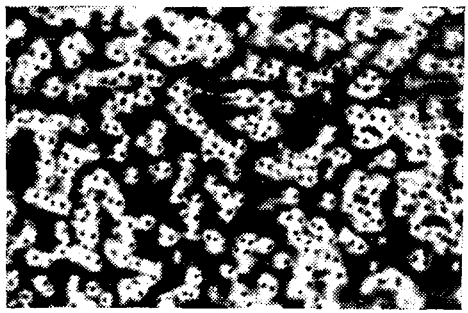


Рис. 24. Внешний вид покрытия, пораженного питтингом

рек сидит на маленьком основании, периметр его соприкосновения с поверхностью мал и вследствие этого он легко отрывается, не успев вырасти до значительных размеров (рис. 25, *а*).

Если краевой угол пузырька с поверхностью значительно больше, например 75°, то периметр соприкоснове-

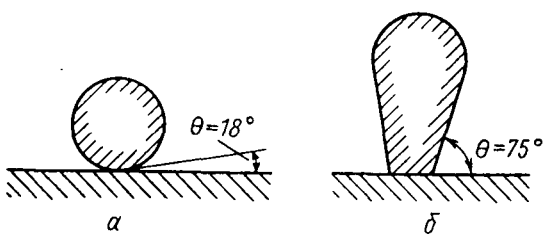


Рис. 25. Влияние краевого угла газового пузырька на его отрыв от поверхности металла

ния его с поверхностью, а следовательно, и сила, удерживающая пузырек на поверхности , больше; благодаря этому пузырек до момента отрыва может вырасти до значительно больших размеров, чем в первом случае. Величина пузырька, который может быть удержан на поверхности, тем больше, чем больше краевой угол (рис. 25, *б*).

Величину равновесного краевого угла можно выразить как функцию поверхностных натяжений на трех границах раздела: раствор/металл, раствор/газ и металл/газ. Из условия равновесия сил поверхностного натяжения следует (рис. 26)

$$\sigma_{13} = \sigma_{12} + \sigma_{23} \cos \theta$$

или

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{12}}{\sigma_{23}},$$

где σ_{12} — поверхностное натяжение между металлом и раствором;

σ_{23} — поверхностное натяжение между раствором и газом, которое для данного раствора не зависит от природы газа;

σ_{13} — поверхностное натяжение между металлом и газом, насыщенным парами воды.

При достаточно большом увеличении катодной поляризации σ_{12} убывает, следовательно, разность σ_{13}—σ_{12} и $\cos \theta$ возрастают, а краевой угол θ уменьшается. Вместе с ним уменьшается прилипание, и величина отрывающегося пузырька увеличивается.

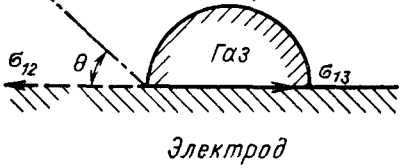


Рис. 26. Схематическое изображение равновесия сил поверхностного натяжения

Физически это можно представить себе так, что при увеличении плотности заряда двойного слоя смачиваемость металла водой увеличивается и вода выталкивает пузырьки с поверхности, смачивая ее. Соответственно этому краевой угол θ имеет наибольшую величину тогда, когда заряд поверхности равен нулю (потенциал нулевого заряда).

Если выделение газа происходит при потенциале, близком к потенциалу нулевого заряда металла в данном растворе, то σ_{12} велико, разность σ_{13}—σ_{12} и $\cos \theta$ малы и краевой угол θ велик. Отрывающиеся пузырьки при этом имеют большие размеры.

Прилипание пузырька водорода при гальваническом осаждении, например никеля, приводит часто к образо-

ванию на осаждаемом металле ячеек, глубина которых простирается иногда на всю глубину осаждаемого металла. Количество и глубина ячеек тем меньше, чем больше катодная поляризация электрода, т. е. чем больше заряд двойного слоя и, следовательно, смачиваемого металла. При добавлении в раствор поверхностно активных веществ изменяются значения всех трех поверхностных натяжений при данном потенциале, а это может увеличить или уменьшить смачиваемость поверхности металла.

В зарубежной литературе приводится большое число запатентованных «смачивателей» поверхности металла. Сильно понижают поверхностное натяжение электролита и повышают смачиваемость поверхности металла лаурил сульфат натрия, алкил сульфат натрия и др.

В СССР для борьбы с питтингообразованием часто прибегают к универсальному моющему средству «Прогресс», который вводят в количестве 0,5—1,0 мл/л.

В. И. Лайнер "Защитные покрытия металлов" 1974

7. Совместный разряд ионов металла при электроосаждении сплавов

При наличии в электролите посторонних ионов металла (или металлов) возможен их разряд наряду с основным металлом. При электролитическом рафинировании или гидроэлектрометаллургическом получении металлов с нерастворимыми анодами такой процесс рассматривается как вредный, поскольку соосаждающийся металл загрязняет основной. Однако довольно широкое распространение получило электролитическое осаждение сплавов путем заведомого введения в электролит, помимо ионов, основного металла ионов другого (или других) металла с тем, чтобы получить покрытие из сплава с определенным составом и свойствами. Процессы латунирования и бронзирования были разработаны Б. С. Якоби почти одновременно с процессами электроосаждения меди, серебра, золота, железа и других металлов.

В годы первой мировой войны применяли покрытие из свинцовооловянистого сплава для защиты морских мин от коррозии. Электроосажденные сплавы часто отличаются рядом ценных свойств: повышенной стойкостью против коррозии, повышенной твердостью, ценны-

ми магнитными свойствами, хорошими антифрикционными свойствами, приятным внешним видом и др. Несмотря на принципиальную возможность, установленную преимущественно в лабораторных условиях, электролитического осаждения большого количества бинарных сплавов (в меньшей степени тройных), широкое промышленное применение, помимо давно разработанных процессов латунирования и бронзирования, получили покрытия из сплавов на основе золота, целый ряд систем сплавов на основе олова, покрытия из магнитных сплавов.

Первая книга, посвященная электролитическому осаждению сплавов, была написана на немецком языке в 1914 г. Р. Креманом. Основные теоретические положения электроосаждения сплавов изложены в книге Ф. Ферстера «Электрохимия водных растворов» (1923 г.). В шестидесятые годы вышли книги (сборники) по электроосаждению сплавов в Ленинграде под редакцией проф. Н. П. Федотьева и в Москве, в издательстве «Машгиз».

В 1963 г. А. Бреннер (США) выпустил двухтомник «Электроосаждение сплавов», который охватил практически все опубликованные исследования к тому времени в области электроосаждения сплавов. Всего двумя годами позднее этот же автор в журнальной статье (Plating, 1965, № 12) опубликовал данные о промышленно применяемых покрытиях сплавами в США (табл. 13).

Из данных табл. 13 следует, что в высоко развитой в техническом отношении стране для электролитического осаждения сплавов по количеству (объему электролитов) первое место занимает латунирование, второе — бронзирование, третье — покрытие свинцовооловянным сплавом. Покрытия сплавами на основе золота по стоимости занимают первое место, а по объему электролитов — четвертое.

Большой интерес представляет критический обзор мировой литературы за 1965—1970 гг. по электролитическому и другим видам нанесения покрытий из сплавов для различных целей.

На рис. 27 видно, что до 1960 г. было опубликовано 113 статей и патентов по электроосаждению сплавов из водных растворов, за период с 1961 по 1964 гг. — 19 и с 1964 г. до середины 1970 г. — 53. Потребовалось добавить к предыдущим шесть новых граф, чтобы включить

новые сплавы, содержащие такие элементы, как алюминий, иридий, ниобий, титан, ванадий и цирконий.

Бреннер в 1965 г. предсказал, что покрытия из сплавов на основе золота будут впредь широко применяться главным образом в электронной промышленности. Истекшие годы подтвердили это предсказание.

Таблица 13

Данные о промышленно применяемых покрытиях сплавами в США

Вид покрытия	Число ванн	Объем, л	Стоимость годовая, млн. долл.	Назначение
Cu — Zn	500	1 000 000	5	Преимущественно для крепления резины со сталью и алюминием
Сплавы на основе золота	50	30 000	10	Электронная и ювелирная промышленность, контакты
Pb — Sn	12	40 000	0,5	Для пайки и притирки (7% Sn)
Cu — Sn	45	70 000	0,4	Шасси радиоприемников и телевизоров, подслой по алюминию перед меднением и никелированием
Ni — Sn	50	30 000	0,4	Улучшение паяемости, детали часов и весов
Sn — Zn	20	25 000	0,3	Паяемость электронной и радиоаппаратуры, заменитель Cd
Co — Ni, Co — P, Co — W	—	—	—	Магнитные покрытия для элементов памяти

Из 53 новых сплавов, разработанных за последнее пятилетие, 32 были впервые предложены советскими исследователями, 7 — в США и 5 — в ФРГ, остальные приходятся на Индию, Великобританию и Чехословакию. Из 600 с лишним аннотаций по вопросам электроосаждения сплавов, помещенных в Chemical Abstracts, начиная с тома 60 (январь 1964 г.) до тома 72 (июль 1970 г.), около половины приходится на долю СССР, 129 публикаций и патентов на долю США, а Япония по этому показателю занимает третье место.

Наибольший интерес за последние 5 лет был проявлен к электроосаждению магнитных сплавов главным образом Fe—Ni, покрытия которых используются в различных вычислительных устройствах в качестве элементов памяти. За последнее пятилетие им посвящено

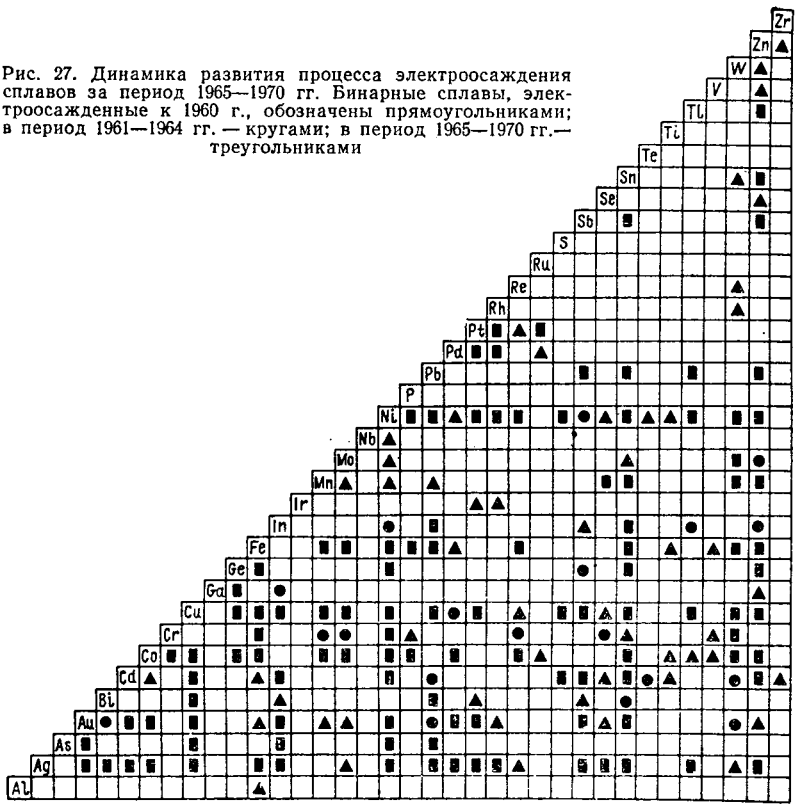


Рис. 27. Динамика развития процесса электроосаждения сплавов за период 1965—1970 гг. Бинарные сплавы, электроосажденные к 1960 г., обозначены прямоугольниками; в период 1961—1964 гг. — кругами; в период 1965—1970 гг.— треугольниками

свыше 90 статей и патентов. Покрытия из сплавов Co—Ni также хорошо представлены в литературе. Другие, часто встречающиеся покрытия из сплавов, получивших давно промышленное применение, это: Cu—Sn; Ni—Sn; Cd—Zn; Co—W; Ni—W; Ni—Zn и Pb—Sn; Au—Cu; Cr—Ni; Sn—Zn. Другие системы упоминаются 10 или меньше раз.

В заключение указывается, что, несмотря на большое число публикаций по вопросам электроосаждения сплавов, за последнее пятилетие большая часть их не

получила промышленного применения — исключение составляет сплав серебро — рений. Декоративные покрытия из сплавов занимают доминирующее положение, но несравненно больший интерес промышленность проявляет к покрытиям из магнитных сплавов.

Как было указано выше, вопросу электроосаждения сплавов уделяется много внимания, в особенности в СССР. Однако следует отметить, что имеется немало нерешенных проблем, которые стоят перед работниками этой новой науки. К этим проблемам можно, по-видимому, отнести следующие:

1. В лабораторных условиях удалось электролитически осадить большое число бинарных и даже тройных сплавов, но промышленное применение получили лишь немногие из них.

2. Некоторые сплавы, представляющие большой практический интерес, не могут быть получены электролитическим путем с надлежащими свойствами (медь — свинец, никель — хром и др.).

3. Возможность применения уже внедренных процессов еще далеко не исчерпана. Например, недавно было установлено, что электроосажденный сплав никель — цинк может служить активным катодом для восстановления адипонитрила и т. д.

Такое положение, по-видимому, связано, с одной стороны, большей сложностью процесса электроосаждения сплавов по сравнению с процессом осаждения отдельных металлов, с другой — недостаточным изучением самого механизма процесса электроосаждения сплавов. Поэтому в последнее время уделяется большое внимание теоретическим исследованиям в области электроосаждения сплавов.

Нет пока такой теории, которая позволила бы заранее определить состав сплава при данном составе электролита и режиме электролиза, установить, почему некоторые металлы в отдельности на катоде не выделяются (например, Mo, W), в то время как совместно с другими металлами они соосаждаются, почему некоторые металлы, разность стандартных потенциалов которых превышает 1 В, соосаждаются без областей предельного тока и т. д. Имеются лишь общие соображения, руководствуясь которыми можно приблизительно заранее сказать, возможно ли соосаждение двух или большего числа металлов с образованием соответствующего спла-

ва. Однако для более точного суждения о составе сплава необходима экспериментальная проверка в каждом отдельном случае.

Главными факторами, которые определяют принципиальную возможность соосаждения двух или большего числа металлов и относительное содержание их в сплаве, являются:

1) величины равновесных потенциалов каждого металла в данном электролите;

2) катодная поляризация каждого металла;

3) относительная концентрация ионов осаждающихся металлов, в особенности в прикатодном слое;

4) перенапряжение водорода на осаждающемся сплаве;

5) режим электролиза — температура, плотность тока, перемешивание, наличие в электролите коллоидов и других поверхностно активных веществ. Влияние каждого фактора в отдельности может быть приблизительно учтено, но чрезвычайно трудно заранее предвидеть эффект одновременного изменения двух или нескольких перечисленных выше факторов.

В растворах простых солей лишь немногие металлы имеют близкие значения равновесных стационарных потенциалов. Так, например, потенциалы никеля и кобальта в сернокислых растворах, свинца и олова в борофтористоводородных растворах столь близки, что совместное выделение их на катоде и регулирование состава сплавов возможно при самых низких значениях плотности тока. В то же время равновесные потенциалы меди и цинка в растворах простых солей (например, сернокислых) отличаются больше чем на 1 В и при одновременном присутствии в электролите меди и цинка, мы можем при невысокой плотности тока (а при перемешивании электролита и при высокой плотности тока) количественно выделить на катоде медь, в то время как цинк выделяться совершенно не будет. Как известно, на этом принципе основан метод определения меди в медно-цинковых растворах (электроанализ). Отсюда вытекает необходимость максимально сблизить равновесные потенциалы соосаждающихся металлов.

Равновесный потенциал металла определяется следующим уравнением:

$$\varphi_p = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln a^{n+},$$

где $\varphi_р$ — равновесный потенциал;
φ_0 — нормальный или стандартный потенциал;
R — газовая постоянная;
T — абсолютная температура;
n — валентность;
F — число Фарадея;
a^{n+} — активность ионов.

В приведенном выше уравнении величины стандартного потенциала (для данных металлов), газовой постоянной и числа Фарадея постоянные; валентность в данном электролите тоже величина постоянная. Поскольку в уравнении фигурирует абсолютная температура, то повышение ее даже на несколько десятков градусов существенно не изменит величину равновесного потенциала. На активность ионов в растворах простых солей мы практически не можем существенно влиять путем изменения концентрации, так как увеличение в 10 раз концентрации одновалентных ионов облагораживает потенциал на 0,057 В (соответственно при уменьшении концентрации в 10 раз потенциал уменьшается на такую же величину), а для двухвалентных ионов это изменение потенциала вдвое меньше (—0,029 В). Совершенно очевидно, что для сближения равновесных потенциалов, стандартные значения которых отличаются на десятые доли вольта и даже на целый вольт, мы лишены возможности прибегать к сильному повышению или понижению концентрации ионов в электролите. Повышать концентрацию ионов в электролите на много порядков мы не можем из-за ограниченной растворимости, уменьшать активность ионов путем разбавления простых солей на много порядков мы практически тоже не можем.

Единственная возможность сближения равновесных потенциалов, стандартные значения которых отличаются на 0,5—1,0 В, сводится к связыванию разряжающихся ионов в комплексы, руководствуясь таким положением, согласно которому более благородный металл связывается в более прочный комплекс и наоборот. Так, например, при связывании ионов меди и цинка в цианистые комплексы активность ионов цинка (при одинаковых значениях потенциалов меди и цинка, равных —1,0 В) в 10^{18} раз больше активности ионов меди. Часто прибегают к цианидам щелочных металлов для сближения равновесных (и катодных) потенциалов, стандартные

значения соосаждающихся металлов которых сильно различаются.

Поскольку цианид является сильным ядом, были сделаны попытки замены его другими комплексообразователями, которые, однако, в большинстве случаев нельзя рассматривать как полноценные заменители. Наряду с этим можно назвать такие случаи, когда оба соосаждающихся металла не могут быть связаны в цианистые комплексы. Так, например, олово не образует устойчивых цианистых комплексов, поэтому соосаждение меди и олова (процесс бронзирования) осуществляется из цианисто-щелочных растворов, в которых медь присутствует в виде цианистого комплекса, а олово — в виде щелочного.

Мы должны стремиться к сближению не только равновесных потенциалов, но и потенциалов выделения, т. е. учитывать величину поляризации при соответствующей плотности тока. В табл. 14 приведены значения равновесных и катодных потенциалов меди и цинка в растворах простых и комплексных солей (по данным А. И. Стабровского).

Таблица 14

Влияние исходной соли на равновесные и катодные потенциалы меди и цинка при 18—20° С

Формулы соединений меди и цинка	Потенциал равновесия, В		Разность равновесных потенциалов, В	Потенциал выделения (В) при $D_к = 0{,}5$ А/дм²		Разность потенциалов выделения меди и цинка, В
	меди	цинка		меди	цинка	
$CuSO_4$, $ZnSO_4$	+0,285	—0,815	1,100	+0,261	—0,878	1,139
$Na_6Cu(P_2O_7)_2$, $Na_6Zn(P_2O_7)_2$	+0,082	—0,972	1,054	—1,102	—1,392	0,290
$Na_4Cu(C_2O_4)_2$, $Na_4Zn(C_2O_4)_2$	+0,044	—0,926	0,970	—1,016	—1,292	0,276
$Cu(NH_3)_4(OH)_2$, $Zn(NH_3)_4(OH)_2$	+0,051	—1,040	1,091	—1,042	—1,305	0,263
$NaCu(C_3H_5O_9)$, Na_2ZnO_2	—0,125	—1,255	1,130	—1,262	—1,473	0,211
$Na_2CuC_4H_2O_6$, Na_2ZnO_2	—0,087	—1,255	1,168	—1,272	—1,473	0,201
$Na_2Cu(CN)_3$, $Na_2Zn(CN)_4$	—0,763	—1,108	0,345	—1,438	—1,424	—0,024

Данные табл. 14 показывают, что в то время, как равновесный потенциал меди в цианистом растворе смещается в сторону электроотрицательных значений больше чем на 1 В по сравнению с потенциалом в сернокислом растворе, потенциал цинка смещается только на 0,293 В. Максимальная катодная поляризация цинка в пирофосфатных электролитах при плотности тока 0,5 А/дм^2 не превышает 0,420 В, а меди 1,184 В. При замене простых солей комплексными потенциалы выделения меди и цинка сильно сближаются по сравнению с их равновесными потенциалами, однако наибольшее сближение наблюдается в растворах цианистых солей, где при 0,5 А/дм^2 потенциалы выделения меди и цинка отличаются только на 25 мВ, причем потенциал выделения меди отрицательнее потенциала выделения цинка, в то время как во всех остальных растворах потенциал выделения цинка отрицательнее потенциала выделения меди как в растворах простых, так и комплексных солей. По этой причине в производственных масштабах латунирование осуществляется только в цианистых электролитах. Хотя в лабораторных условиях для соосаждения меди и цинка относительно положительные результаты получены и в пирофосфатных электролитах, но они не нашли промышленного применения.

Помимо сближения потенциалов как равновесных, так и катодных, необходимо заботиться об устойчивости электролита, о возможности применения в нем достаточно высокой плотности тока, позволяющей получать доброкачественные покрытия, о нормальном течении анодного процесса и поддерживании постоянства электролита, и ряде других показателей, характеризующих процесс в целом. Как выше указано, лишь для электроосаждения весьма ограниченного числа сплавов (Ni—Co, Pb—Sn) пригодны растворы простых солей, иногда в присутствии поверхностно активных веществ. Что же касается растворов комплексных солей, то выбор их достаточно ограничен и далеко не все из исследованных с положительным результатом растворов в лабораторных условиях оказались пригодными для промышленного использования.

Катодная поляризация отдельных компонентов сплава играет часто решающую роль с точки зрения принципиальной возможности соосаждения металлов и количественного соотношения их в сплаве. Катодный потенциал

включает значение равновесного потенциала и величину поляризации

$$\varphi_к = \varphi_р + \Delta\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln a^{n+} + \Delta\varphi.$$

Электролитическое осаждение сплавов не всегда протекает с теоретическим выходом по току, для вычисления которого необходимо исходить из электрохимического эквивалента сплава. Процесс часто сопровождается выделением водорода, который не только сказывается на выходе по току и качестве покрытия, но и оказывает влияние на его состав, поскольку выделяющийся водород перемешивает прикатодный слой электролита и тем самым может изменять относительную концентрацию ионов осаждающегося металла. Если не учитывать выделяющийся одновременно с металлическими компонентами водород и возможность смещения потенциала выделения сплава в результате энергии взаимодействия компонентов с образованием сплава типа твердых растворов или интерметаллидов, то, построив поляризационные кривые для каждого металла в отдельности, можно графически найти зависимость химического состава осаждающегося сплава от плотности тока. При совместном осаждении двух металлов на катоде (M_1 и M_2) потенциалы выделения их должны быть равны:

$$\varphi_1^0 + \frac{RT}{n_1F} \ln a_1^{n_1^+} + \Delta\varphi_1 = \varphi_2^0 + \frac{RT}{n_2F} \ln a_2^{n_2^+} + \Delta\varphi_2.$$

Из рис. 28 следует, что металлы M_1 и M_2 при значении потенциала V_1 выделяются в эквивалентном соотношении, равном отношению плотности тока d_2 к d_1, а при значении потенциала V_2 в соотношении d_4 к d_3. При потенциале V_1 доли количества электричества, расходуемого на выделение металлов M_1 и M_2 соответственно равны d_2/d_1+d_2 и d_1/d_1+d_2, а при потенциале V_2 равны d_4/d_3+d_4 и d_3/d_3+d_4. Если равновесные потенциалы двух металлов достаточно близки, но процесс разряда ионов металла с более электроотрицательным потенциалом сопровождается большей поляризацией, чем разряд ионов металла с менее электроотрицательным потенциалом, то выделение металла затруднено (рис. 29, *I*). Напротив, при достаточно большой разности потенциалов, но большей поляризации, для ионов металла с менее электроотрицательным потенциалом выделение сплава

облегчается по мере повышения плотности тока, причем процентное содержание в нем металла с более электроотрицательным потенциалом увеличивается по мере повышения плотности тока (рис. 29, *II*).

Поскольку гальваническому покрытию сплавами часто подвергаются сильно профилированные изделия, на различных участках которых устанавливается различная плотность тока, мы заинтересованы в том, чтобы с изменением плотности тока состав сплава и его внешний вид сильно не менялись и чтобы на участках с минимальной плотностью тока осаждался сплав нужного состава; это выполнимо при достаточной близости потенциалов выделения компонентов сплава.

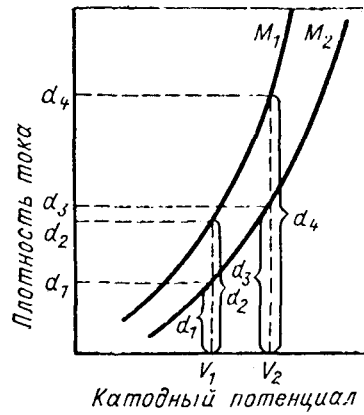


Рис. 28. Влияние потенциалов соосаждающихся металлов на эквивалентное соотношение их в катодном осадке

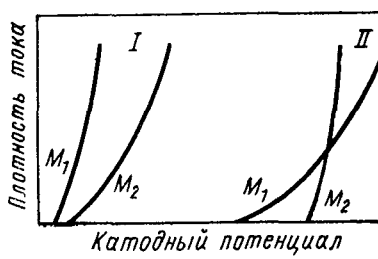


Рис. 29. Влияние хода поляризационных кривых соосаждающихся металлов на относительное содержание их в катодном осадке

Химический состав электроосаждаемых сплавов зависит от отношения в электролите, особенно в прикатодном слое, концентрации солей осаждающихся металлов. В общем можно принять, что с увеличением отношения M_1/M_2 в электролите увеличивается процентное содержание M_1 в сплаве, но это увеличение далеко не пропорционально. В одних случаях для увеличения содержания металла M_1 в сплаве на 5—10% необходимо увеличить его концентрацию в растворе в несколько раз, в других случаях самое незначительное повышение относительной концентрации соли металла M_1 в электролите влечет за собой резкое повышение его содержания в сплаве. Легче всего регулировать состав сплава путем изменения относительной кон-

центрации солей металлов (простых) в электролите в тех случаях, когда равновесные потенциалы и потенциалы выделения отдельных металлов в данном электролите достаточно близки. Как и при исследовании процессов электроосаждения отдельных металлов, применительно к электроосаждению сплавов руководствуются ходом поляризационных кривых.

При анализе результатов, полученных поляризационными измерениями, часто применяют так называемый способ «разложения». Сущность этого способа заключается в том, что на основании химического анализа осадка при различных значениях плотности тока и определения выхода по току строят поляризационные кривые по каждому компоненту, т. е. при каждом значении потенциала разлагают суммарную плотность тока на доли, соответствующие каждому компоненту, входящему в состав сплава и выделяющемуся водороду. Полученные таким способом кривые называют парциальными, которые сопоставляют с кривыми для каждого компонента при отдельном осаждении, условно принимая эти кривые в качестве стандартных для сравнения.

Перед разбором реальных случаев электроосаждения сплавов рассмотрим гипотетический случай, когда при совместном осаждении двух или большего количества металлов условия, определяющие их совместное осаждение, не изменяются; другими словами, процесс разряда ионов каждого металла, входящего в состав сплава, протекает так же, как в отсутствие сопутствующих ему процессов. Таким образом, можно построить гипотетическую суммарную поляризационную кривую при осаждении сплава на основании кривых каждого компонента при отдельном его осаждении. Такая гипотетическая кривая получается суммированием для каждого потенциала соответствующих им отрезков плотностей тока (рис. 30).

Из рис. 30 видно, что гипотетическая суммарная поляризационная кривая для электроосаждения сплава должна быть всегда расположена левее (положительнее) поляризационных кривых для отдельных металлов, входящих в его состав. В реальных случаях часто наблюдаются отклонения от такого положения.

Для простоты мы будем рассматривать соосаждение двух металлов, игнорируя сопутствующим выделением

водорода, поскольку принципиально это не влияет на ход наших рассуждений. Если полученная парциальная кривая для какого-либо компонента при соосаждении металлов расположена левее, т. е. в области потенциалов более положительных по сравнению с поляризаци-

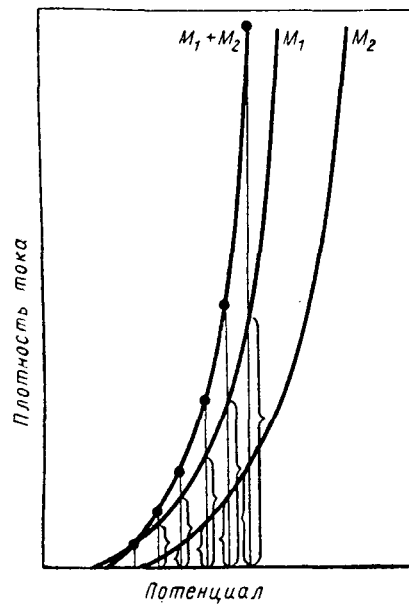


Рис. 30. Графический способ построения гипотетических поляризационных кривых двух соосаждающихся металлов:

M_1 — более благородного металла; M_2 — менее благородного металла; M_1+M_2 — суммарная кривая при отсутствии какого-либо взаимодействия между соосаждающимися металлами.

онной кривой для его осаждения в отдельности, то такого рода отклонение принято называть «деполяризацией» (или облегчением) данного процесса.

Отклонение в другом направлении называют «сверхполяризацией» (или торможением) процесса.

8. Условия электролитического осаждения сплавов, содержащих фазу пересыщенного твердого раствора

Уже в ранних работах, посвященных вопросам изучения фазового строения электроосажденных сплавов, отмечалась возможность образования на катоде метастабильных фаз, не свойственных равновесным условиям. Такими фазами могут быть интерметаллические соединения и пересыщенные твердые растворы. Так, напри-

мер, для системы серебро — свинец обнаружена фаза пересыщенного твердого раствора свинца в серебре. Фаза пересыщенного твердого раствора была обнаружена также в электролитических сплавах медь — свинец, олово — медь, серебро — медь и др. При исследовании процесса выделения сплава медь — свинец и медь — кадмий из комплексных электролитов (цианистых, глицератных и пирофосфатных) было показано, что и в этом случае возникает фаза пересыщенного твердого раствора свинца в меди, однако величина пересыщения твердого раствора значительно меньше, чем при выделении этого сплава из растворов простых солей.

Имеются, однако, работы, в которых исследовался фазовый состав электролитических сплавов медь — сурьма, серебро — сурьма из подобных растворов. Сплав медь — сурьма представляет собой двухфазную систему и состоит из пересыщенного твердого раствора сурьмы в меди и всех интерметаллидов (кроме высокотемпературных), присутствующих в равновесном состоянии, хотя и со смещенными по концентрации полями гомогенности. В системе серебро — сурьма также возникают пересыщенные твердые растворы сурьмы в серебре.

К. М. Горбунова и Ю. М. Полукаров[1] рассмотрели причину образования пересыщенных твердых растворов на основе более благородного металла. Было высказано предположение о том, что причиной возникновения пересыщенных твердых растворов в значительной степени является трудность образования новой фазы более электроотрицательного металла. К факторам, затрудняющим выделение самостоятельной фазы более электроотрицательного металла, относится отсутствие кристаллохимического соответствия решеток металлов. Кроме того, выделению пересыщенных твердых растворов способствует образование сплава при потенциалах более положительных, чем равновесный потенциал электроотрицательного металла, поскольку в этих условиях появляется возможность разряда его ионов с внедрением атомов в решетку кристаллов более положительного компонента. Кроме того, в случае электроосаждения сплавов при значительных перенапряжениях, атомы электроположительного компонента обладают некоторым избытком

[1] Полукаров Ю. М., Горбунова К. М.—ЖФХ, 1956, т. 30, с. 515—521, 871—881.

энергии по сравнению с равновесным состоянием, что должно привести к повышению растворимости электроотрицательного компонента в положительном. Повышение величины растворимости атомов металла, а следовательно, и снижение парциальной молярной свободной энергии приводит к смещению потенциала выделения электроотрицательного компонента в положительную сторону. Атомы более благородного металла, переходя в равновесное состояние, теряют избыток энергии и полученная система становится неравновесной, т. е. твердый раствор становится пересыщенным по сравнению с данными диаграммы состояния. При образовании твердых растворов необходимо принимать во внимание значительные искажения решетки при внедрении одного компонента в другой, на преодоление которых требуется дополнительная энергия.

При достижении потенциала выделения электроотрицательного компонента появляется возможность его осаждения в виде самостоятельной фазы вместе с фазой пересыщенного твердого раствора. Так, например, отмечается, что после достижения потенциала выделения свинца наряду с пересыщенным твердым раствором свинца в меди появляется вторая фаза, представляющая собой чистый свинец. Появление фазы чистого таллия вместе с фазой твердого раствора таллия в меди обнаружено для системы медь — таллий.

Авторы предлагают уравнение, позволяющее установить связь между величиной перенапряжения в процессе выделения электроположительного металла и пределом растворимости в нем электроотрицательного металла.

$$\Delta Z_B = RT \ln X_B (1 - X_B)^2 (U + \alpha\eta nF),$$

где

$$U = ZN \left(U_{AB} - \frac{U_{AA} + U_{BB}}{2} \right);$$

X — концентрация этого компонента (молярная доля);

U_{AA} и U_{BB} — энергии связи атомов A и B;

Z — координационное число;

N — число атомов в одном моле;

α — коэффициент, зависящий от скорости процесса выделения металла.

Из уравнения следует, что повышение перенапряжения при выделении более электроположительного компонента сплава должно приводить к повышению растворимости в нем второго компонента. Однако необходимо учитывать, что величина предела растворимости определяется не только перенапряжением катода, но зависит также от скорости процесса. Эта зависимость характеризуется величиной α.

Чем больше скорость процесса, тем больше пересыщение твердого раствора при данном перенапряжении катода. Вследствие этого, пересыщение сплавов, полученных из растворов комплексных солей, может быть меньше, чем из растворов, содержащих простые ионы разряжающихся металлов. Это подтверждается экспериментальными данными, полученными в работе Ю. М. Полукарова с сотрудниками.

9. Фазовый состав, структура и свойства электроосажденных сплавов

Идентичны ли сплавы, электроосажденные при комнатной или несколько повышенной температуре, со сплавами такого же состава, но полученными обычным металлургическим способом? На этот вопрос нельзя дать однозначный ответ.

В качестве примера можно привести электроосажденный оловяннониклевый сплав (NiSn), который другим, кроме электролитического, способом вообще получить не удается. В то же время ряд электроосажденных сплавов как по фазовому составу, так и по физико-механическим свойствам не отличаются или почти не отличаются от сплавов аналогичного состава, но полученного кристаллизацией из расплавленного состояния.

Если подвергать электролизу раствор, содержащий сульфат меди и кадмия, то по мере уменьшения содержания медной соли в электролите катодный осадок будет все меньше походить на медь, а потенциал сплава будет постепенно приближаться к потенциалу кадмия, но существенно отличаться от потенциалов сплавов, полученных кристаллизацией из расплавленного состояния, — у последних потенциал резко снижается при достижении интерметаллида Cu_2Cd_3.

Потенциалы медноцинковых электроосажденных

сплавов плавно меняются без каких-либо скачков, в то время как для таких же сплавов, полученных кристаллизацией из расплавленного состояния, потенциалы меняются скачкообразно в соответствии с диаграммой состояния. Сильно отличаются друг от друга потенциалы сплавов, электроосажденных из цианистых и нецианистых электролитов. По-видимому, это следует объяснить гетерогенностью сплавов, электроосажденных из нецианистых электролитов. В табл. 15 сопоставлены значения потенциалов покрытий в 1-н. $ZnSO_4$ в зависимости от состава покрытия и природы электролитов, из которых они получены.

Таблица 15

Значения потенциалов покрытий, измеренных в 1-н. $ZnSO_4$, в зависимости от состава и природы электролита

Раствор	Содержание меди в электролите, %	Потенциал, В
Щавелевокислый с добавкой желатины	50	—0,694
	57	—0,572
Щелочный с глицерином	57	—0,480
	87	—0,156
Щелочный с сегнетовой солью	58	—0,463
	85	—0,215
Цианистый	53	—0,035
	56	+0,007

Фазовый состав электроосажденных сплавов исследовали рентгенографическим методом. Было установлено, что сплавы Ag—Cd и Pb—Sn находятся в полном соответствии с диаграммой состояния, в то время как при электроосаждении сплавов Ag—Pb и Cu—Sn получаются пересыщенные неустойчивые твердые растворы. В сплавах, полученных обычным металлургическим способом, растворимость свинца в серебре не превышает 1,3%; при электролитическом осаждении удается ввести в твердый раствор 8,4% Pb, но после четырехчасового нагрева при температуре 300° С происходит распад пере-

сыщенного твердого раствора с выпадением избыточного свинца. Медноолovянные сплавы, осажденные из станнатно-цианистых электролитов, по данным рентгеновского анализа, представляют пересыщенные твердые растворы вплоть до 14,1% Sn.

Часто наблюдаемую слоистую структуру электроосажденных сплавов Фауст объясняет чередующимся обеднением прикатодного слоя ионами более благород-

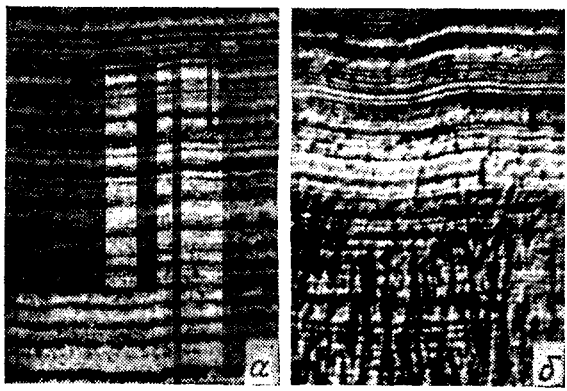


Рис. 31. Микроструктуры электроосажденных сплавов: *а* — Ag—Pb (9% Pb); *б* — Fe—Ni (7,8% Fe)

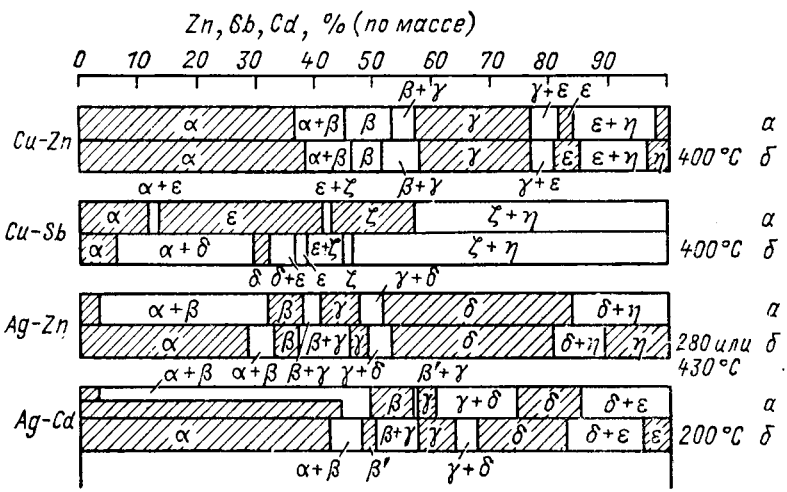


Рис. 32. Фазовое строение электроосажденных сплавов непосредственно после электролиза (*а*) и после нагрева до температуры рекристаллизации (*б*)

ного металла вплоть до достижения потенциала ионов разряда менее благородного металла и последующим пополнением в результате диффузии прикатодного слоя ионами более благородного металла.

По мнению некоторых исследователей, электроосажденные сплавы не всегда находятся в термодинамическом равновесии и лишь в результате более или менее длительного нагрева при определенной температуре они приходят в равновесное состояние. На рис. 31 показано, как повлиял отжиг на структуру серебряносвинцового (6,7% Pb) и железоникелевого сплава.

До отжига видно ярко выраженное слоистое строение, которое характерно также для других электроосажденных сплавов (Ag—Pb, Fe—Ni). Темные зоны соответствуют участкам с повышенным содержанием свинца. После 10-ч нагрева при 600° С включения свинца коагулируют, а после 24-ч нагрева электроосажденный сплав приобретает структуру, характерную для нормальной свинцовистой бронзы.

На рис. 32 показано фазовое строение ряда электроосажденных сплавов непосредственно после процесса электролиза и после нагрева до температуры рекристаллизации. Одни сплавы не претерпевают никаких фазовых превращений, например Cu—Zn из цианистых электролитов, а на других сплавах видны весьма существенные изменения.

Глава IV. МАКРО- И МИКРОРАССЕИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ВЫРАВНИВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ

1. Связь между равномерностью покрытий и их защитными свойствами

Толщина гальванических покрытий имеет решающее значение при оценке их защитных свойств. Между толщиной так называемых анодных покрытий (цинковых и

кадмиевых) и их защитными свойствами существует прямая зависимость; для катодных покрытий она не всегда соблюдается, однако в большинстве случаев с повышением толщины покрытий, имеющих удовлетворительную структуру, пористость понижается. Износостойкость покрытий тоже определяется их толщиной.

При электролитическом осаждении металлов для расчета толщины покрытия руководствуются законом Фарадея с учетом выхода металла по току. Расчетная толщина покрытия прямо пропорциональна применяемой плотности тока, электрохимическому эквиваленту, выходу по току и продолжительности электролиза и обратно пропорциональна плотности осаждаемого металла.

Расчет дает, однако, представление только о средней толщине на всей покрываемой поверхности. Между тем опыт показывает, что даже на плоских катодах, отстоящих на одинаковом расстоянии от анодов, плотность тока и толщина покрытия распределяются неравномерно: на углах и краях плотность тока значительно больше расчетной, а на средней части меньше.

Еще в большей степени неравномерность распределения тока и металла наблюдается при покрытии профилированных изделий, у которых имеются значительные выступы и углубления. В технических условиях обычно оговаривается не средняя, а местная (минимальная) толщина покрытия на ответственных или определенных участках покрываемых изделий.

Выбор типа электролита, оптимальной концентрации компонентов, входящих в его состав, а также режима электролиза делается с учетом возможности получения максимально равномерных по толщине покрытий на различных участках изделий. Так, для цинкования и кадмирования сильнопрофилированных изделий кислые электролиты неприемлемы из-за невозможности получения в них равномерных по толщине покрытий.

Неравномерность толщины гальванических покрытий на различных участках изделий со сложной конфигурацией объясняется прежде всего неодинаковым сопротивлением между анодом и различными катодными участками, а следовательно, различной плотностью тока на этих участках. Такое распределение тока имеет место не только при электролизе, но и при разветвлении постоянного и переменного тока по двум проводникам с различным электрическим сопротивлением.

При электролизе необходимо, однако, принять во внимание падение потенциала на границе электролит — катодная поверхность. Распределение тока в результате этого влияния становится на профилированном катоде более равномерным. Вследствие большей поляризации на выпуклых участках с повышенной плотностью тока по сравнению с более удаленными от анода углубленными участками, где катодная поляризация меньше, часть тока отвлекается от выпуклых участков и распределяется на участках с меньшей катодной поляризацией.

Степень изменения начального распределения тока зависит от степени изменения поляризации с плотностью тока. При этом сказывается также сопротивление электролита, так как отклонение тока к участкам с пониженной катодной поляризацией влечет за собой дополнительное падение напряжения вследствие прохождения тока через более длинный столб электролита.

2. Понятие о макро- и микрорассеивающей способности

При электролизе происходит перераспределение тока в сторону большей равномерности по сравнению с тем распределением, которое соответствует расстоянию различных катодных участков от анода. Степень перераспределения тока и металла на поверхности катода (анода) при электролизе в сторону большей равномерности их характеризует макрорассеивающую способность электролита. Мерилом рассеивающей способности может служить процентное соотношение между наибольшей и наименьшей толщиной покрытий двух выделенных участков определенного изделия.

Микрорассеивающая способность определяет разницу в толщине покрытия на двух выделенных участках микропрофиля, обычно в углублении и на пике микропрофиля. Поскольку переход от макро- к микропрофилю непрерывен, то для обозначения понятия макро- и микрорассеивающей способности необходимо знать определяющие их факторы.

При хорошей конвекции электролита в области макрорассеивающей способности нет никакой заметной разницы в толщине катодного диффузионного слоя. Основанием макрорассеивания является первичное распределе-

ние тока. Напротив, в области микрорассеивания вследствие недостаточной конвекции появляется иногда значительная разница в толщине катодного диффузионного слоя. Это приводит к тому, что разряд определяется транспортом способных к разряду частиц. Первичное распределение тока в области микрорассеивающей способности не имеет больше места. Граница между макро- и микрорассеивающей способностью лежит там, где вследствие недостаточной конвекции дополнительную поставку разрядоспособных ионов определяет диффузия.

Выравнивание обозначает уменьшение первоначальной неровности поверхности изделия в процессе нанесения гальванического покрытия. Выравнивание не идентично микрорассеиванию, однако при определенных условиях оно находится в области микрорассеивающей способности.

Мерилом микрорассеивающей способности и выравнивания на одном определенном профиле может также служить процентное соотношение между толщиной покрытия в углублениях и на пиках микропрофиля.

3. Факторы, влияющие на макрорассеивающую способность

Краевой эффект. При погружении в какой-нибудь электролит двух параллельных электродов одинаковых размеров наблюдается прохождение тока не только по главным силовым линиям, которые идут от одного электрода перпендикулярно к другому, но и по дополнительным силовым линиям. Измеренное сопротивление меньше, чем это соответствует сечению электролита, расположенного между двумя электродами. Даже при одинаковом расстоянии и расположении электродов относительно друг друга измеренная электропроводность зависит от местоположения электродов в сосуде — достаточно вспомнить роль электролитической емкости сосуда при измерении электропроводности.

Совершенно равномерное распределение тока на всех участках покрываемой поверхности возможно только в исключительных случаях, например на цилиндре с таким же анодом или на параллельных плоских электродах, полностью пересекающих однородный по составу электролит. Если электроды расположены параллельно друг

другу, но неполностью пересекают электролит, то в зависимости от расстояния между электродами и боковыми стенками электролизера, а также между нижними краями электродов от дна ванны и верхними краями электродов до уровня электролита силовые линии будут в большей или меньшей степени концентрироваться на краях электродов и огибать их. В соответствии с расположением параллельных электродов в электролизере

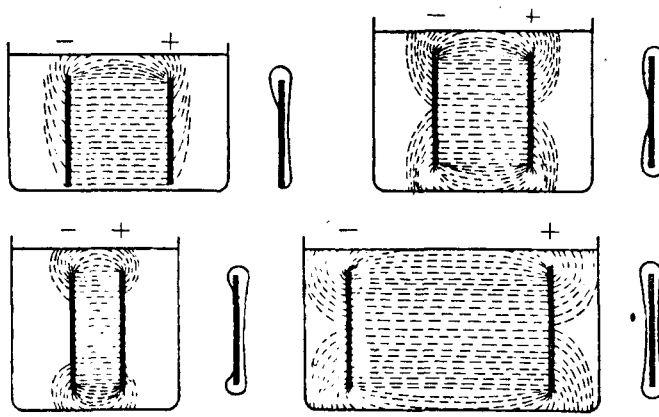


Рис. 33. Схема распределения силовых линий на электродах при различном положении их в электролите

по отношению к боковым стенкам, дну ванны и уровню электролита будет распределяться металл на различных участках поверхности (рис. 33).

Известен факт преимущественного осаждения и растворения металлов на углах и краях электродов, расположенных в больших сосудах (так называемый краевой эффект). Контур распределения силовых линий в электролите можно теоретически вычислить, но это чрезвычайно сложно и не всегда целесообразно. Распределение тока и металла на различных участках поверхности профилированных изделий определяется электрохимическими факторами, характерными для данного состава электролита и режима электролиза, и геометрическими факторами, определяемыми размерами и формой электродов, а также относительным расположением их в электролизере. Одновременный учет всех факторов, влияющих на распределение тока на электродах, прак-

тически невозможен. Влияние электрохимических факторов целесообразно рассматривать изолированно, без накладывания на них геометрических факторов.

Влияние электрохимических факторов на равномерность распределения тока и металла на электродах многократно изучалось различными исследователями и в настоящее время можно установить некоторые количественные соотношения. В первую очередь необходимо установить понятие о первичном и вторичном распределении тока, а также о распределении металла.

Первичное и вторичное распределение тока. Впервые роль основных факторов, влияющих на равномерность распределения металла на покрываемых изделиях, была установлена двумя американцами (Haring and Blum) еще в 1923 г. С тех пор в этом направлении выполнены многочисленные исследования.

Первичным распределением тока называется такое распределение, которое определяется только размерами электродов и расстоянием между ними в электролите. Такое распределение возможно только при отсутствии катодной поляризации либо при одинаковой поляризации на различных катодных участках, либо при пользовании переменным током такой частоты, при которой поляризация сведена к минимуму. Электролитическое выделение металла, как известно, сопровождается изменениями катодного потенциала во время процесса в соответствии с господствующей на отдельных участках покрываемых изделий плотностью тока. Такое распределение тока практически не имеет места и с точки зрения равномерности толщины осадка оно было бы наименее желательным.

Вторичным распределением тока называется фактическое распределение тока, которое зависит также от состава электролита и режима процесса. Вторичное распределение тока в любом электролите всегда более равномерно, чем первичное.

Распределение металла зависит от вторичного распределения тока и характера изменения выхода по току с изменением плотности тока. Оно равно произведению вторичного распределения тока на отношение величин выходов по току при различных плотностях тока.

Первичное распределение тока мы впредь будем обозначать через k, которое соответствует отношению рас-

стояния от анода различных катодных участков и может быть вычислено при помощи масштабной линейки.

Вторичное или фактическое распределение тока обозначим через $i_б/i_д$, где $i_б$ — плотность тока на ближнем катодном участке, а $i_д$ — плотность тока на дальнем катодном участке.

Распределение металла, т. е. отношение количеств осажденного металла на различных катодных участках или отношение толщин осадков на этих участках, обозначим через $K=M_б/M_д$, где $M_б$ — толщина осажденного металла на ближнем катодном участке, а $M_д$ — толщина осажденного металла на дальнем катодном участке.

Для выяснения факторов, влияющих на вторичное распределение тока и распределение металла, рассмотрим два катодных участка, находящихся от анода на различном расстоянии. В процессе прохождения тока концентрация ионов непосредственно у катодной поверхности быстро уменьшается, в связи с чем катодный потенциал смещается в сторону электроотрицательных значений. Эта концентрация будет быстрее уменьшаться около того участка катода, где плотность тока больше; соответственно и потенциал, необходимый для продолжения прохождения тока, будет быстрее смещаться на том участке катода, где плотность тока больше.

Можно принять, что повышению потенциала на ближайшем участке катода соответствует эквивалентное повышение сопротивления на том же участке. Вследствие этого плотность тока на ближнем участке катода снижается и распределение тока делается более равномерным, чем первичное распределение. Подобный случай распределения тока представлен на рис. 34.

Примем для этого случая следующие обозначения:

$\varphi_б$ — катодный потенциал на участке *б*;

$\varphi_д$ — катодный потенциал на участке *д*;

$\varphi_а$ — анодный потенциал;

$E_б$ — падение напряжения (омическое) в электролите от анода до участка *б*;

$E_д$ — падение напряжения (омическое) в электролите от анода до участка *д*.

Так как металл (анодный и катодный) является несравненно лучшим проводником, чем электролит, то можно принять, что внутренний потенциал будет одинаковым во всех точках анода и катода. При электролизе разность потенциалов между электродами складывается из

трех величин: анодной поляризации, падения напряжения на преодоление омического сопротивления электролита и катодной поляризации.

Все эти три величины могут быть измерены. Скачок потенциала на различных участках анод — раствор неодинаков, однако для простоты можно допустить, что этот потенциал одинаков, по крайней мере, его можно

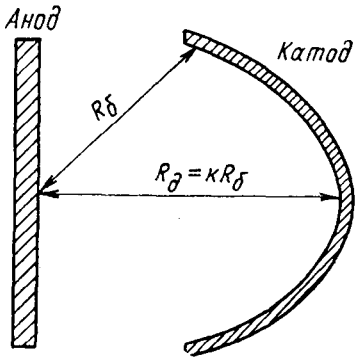


Рис. 34. Схема распределения тока на поверхности профилированного катода: *б* — единица катодной площади, наиболее близко расположенной от анода; *д* — единица катодной площади, наиболее отдаленной от анода; $R_б$ — сопротивление электролита от анода до участка *б*; $R_д$ — сопротивление электролита от анода до участка *д*; κ — отношение расстояния между участками *д* и *б* от анода

сделать одинаковым. Разность потенциалов между анодом и какими-нибудь двумя катодными участками будет также одинакова, т. е. можно написать уравнение

$$\varphi_а + E_б - \varphi_б = \varphi_а + E_д - \varphi_д. \qquad (1)$$

Поскольку выше мы условились принять $\varphi_а$ везде одинаковым, можно написать:

$$E_б - \varphi_б = E_д - \varphi_д, \qquad (2)$$

$$E_б = i_б R_б, \qquad (3)$$

$$E_д = i_д R_д = i_д k R_б, \qquad (4)$$

$$i_б R_б - \varphi_б = i_д k R_б - \varphi_д, \qquad (5)$$

$$\frac{i_б}{i_д} = k - \frac{\varphi_д - \varphi_б}{i_д R_б}, \qquad (6)$$

$$\frac{i_б}{i_д} = k - \frac{k(\varphi_д - \varphi_б)}{E_д}, \qquad (7)$$

$$\frac{i_б}{i_д} = k\left(1 - \frac{\varphi_д - \varphi_б}{E_д}\right), \qquad (8)$$

где $\frac{i_б}{i_д}$ — есть отношение плотностей тока на различных катодных участках *б* и *д*, которое и является показа-

телем вторичного распределения тока, в то время как k служит мерилом первичного распределения тока и является только функцией расстояния.

Мы видим, что вторичное распределение тока равно первичному минус поправочный коэффициент. Последний вместе с учетом катодного выхода по току определяет распределение металла и содержит только такие величины, которые могут быть измерены.

Из уравнения (6) следует, что вторичное распределение тока всегда равномернее первичного. Это объясняется тем, что числитель дроби, которая вычитается из k, всегда имеет положительное значение, так как потенциал на ближнем катодном участке, хотя бы на незначительную величину, всегда отрицательнее потенциала на дальнем участке. Но при вычитании отрицательной величины всегда получается положительное значение, следовательно, вся дробь тоже всегда имеет положительное значение. Если, например $k=5$, а $\frac{\varphi_д - \varphi_б}{i_д R_б} = 0{,}5$, то $\frac{i_б}{i_д} = 5 - 0{,}5 = 4{,}5$. Чем больше значение вычитаемой дроби, тем равномернее фактическое распределение тока и тем в большей степени оно приближается к единице. Теоретически это явление легко объяснимо, так как поляризация может рассматриваться как включенное добавочное сопротивление, в результате которого плотность тока на выступающих участках катода (ближе расположенных от анода) уменьшается в значительно большей мере, чем на отдаленных (углубленных) участках.

Распределение металла на различных катодных участках подчиняется уравнению (6) только в том случае, если выход по току принят равным 100% или во всяком случае независим от плотности тока. Так как это не всегда возможно, то для учета распределения металла необходимо принять во внимание изменение выхода по току в зависимости от плотности тока.

Между распределением металла и вторичным или фактическим распределением тока существует следующая зависимость:

$$\frac{M_б}{M_д} = \frac{i_б}{i_д} \cdot \frac{\eta_б}{\eta_д}, \qquad (9)$$

где $\eta_б$ — выход по току на ближнем катодном участке;
$\eta_д$ — выход по току на дальнем катодном участке.

В различных гальваностегических процессах выход по току может оставаться либо постоянным в значительных пределах плотности тока, либо возрастать или понижаться по мере повышения плотности тока. Разобранные случаи графически изображены на рис. 35.

Распределение металла совпадает с вторичным распределением тока в тех процессах, которые подчиняются кривой *1*; распределение металла становится менее равномерным по сравнению с вторичным распределением тока в процессах, подчиняющихся кривой *2*, и более равномерным в процессах, подчиняющихся кривой *3*.

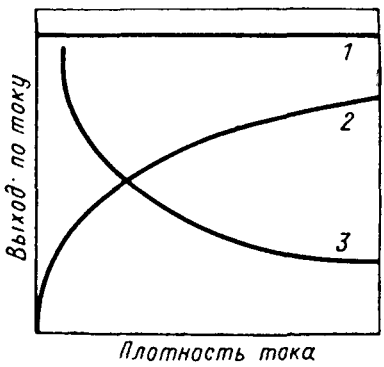


Рис. 35. Принципиальная зависимость выхода металла по току от плотности тока при электролитическом осаждении из различных водных растворов:

1 — электроосаждение меди из кислых электролитов; *2* — хромирование или никелирование при низких pH; *3* — осаждение металлов из растворов цианистых и других комплексных соединений

Выше мы характеризовали рассеивающую способность электролита как степень перераспределения тока и металла на поверхности электродов в сторону большей равномерности. Для количественной оценки этой степени перераспределения предложено рассеивающую способность выражать как отклонение (в процентах) распределения металла от первичного распределения тока. Приняв постоянным выход по току при плотностях тока $i_б$ и $i_д$, мы получим значение рассеивающей способности по формуле

$$РС = \frac{k - k\left[1 - \frac{\varphi_д - \varphi_б}{E_д}\right]}{k} \cdot 100 = \frac{\varphi_д - \varphi_б}{E_д} \cdot 100\%. \quad (10)$$

Если же учесть уравнение (9), т. е. изменение выхода по току в зависимости от плотности тока, то получим

$$РС = 100\left[1 - \frac{\eta_б}{\eta_д}\left(1 - \frac{\varphi_д - \varphi_б}{E_д}\right)\right]. \quad (11)$$

Уравнение (11) переходит в уравнение (10) в частном случае, когда $\eta_б/\eta_д$ принимает значение, равное единице.

Наибольший интерес представляет уравнение (10); оно показывает, что если выход по току с плотностью тока не меняется, то рассеивающая способность может быть вычислена путем двух, максимум трех измерений.

В отношении $\frac{\varphi_д - \varphi_б}{E_д}$ числитель определяет степень изменения катодного потенциала в пределах двух значений плотности тока. Рассеивающая способность тем больше, чем больше численная величина этого отношения и чем более наклонна кривая поляризации в данных интервалах плотности тока. Иллюстрацией этому служит хорошая рассеивающая способность в цианистых медных ваннах с сильно выраженной поляризацией по сравнению с ничтожной рассеивающей способностью в медных сернокислых ваннах, где поляризация незначительна.

При данном значении рассеивающая способность может быть увеличена либо повышением катодной поляризации, в результате чего увеличится абсолютное значение отношения $\frac{\varphi_д - \varphi_б}{E_д}$, либо увеличением электропроводности. Известно, например, что с этой целью часто вводят соли, увеличивающие электропроводность раствора, повышают температуру электролита и т. д. Но сказать заранее, увеличится ли рассеивающая способность с повышением электропроводности, нельзя. Если факторы, способствующие повышению электропроводности, одновременно в большей степени уменьшают катодную поляризацию, то рассеивающая способность в конечном итоге понизится.

Для представления о равномерном распределении тока нельзя исходить из величины катодной поляризации вообще, а следует исходить из разности катодных потенциалов (величины катодной поляризации) в интервале тех плотностей тока, которые фактически устанавливаются на различных участках поверхности электродов. Как известно, металлы группы железа, в частности никель, осаждаются со значительной катодной поляризацией. Однако в пределах практически применяемых плотностей тока катодный потенциал меняется весьма незначительно. Такое же явление наблюдается при электролитическом осаждении хрома; общая величина катод-

ной поляризации не меньше, чем в медных цианистых электролитах, но в интервалах тех значений плотностей тока, при которых практически осуществляется процесс хромирования, ветвь кривой потенциал — плотность тока поднимается почти параллельно оси ординат. По этой причине вторичное или фактическое распределение тока при хромировании мало отличается от первичного распределения.

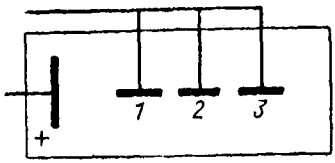


Рис. 36. Распределение металла в простых и комплексных электролитах при параллельном включении катодов на различном расстоянии от анода

В настоящее время нет рациональной формулы, выражающей зависимость катодного потенциала от плотности тока в интервалах любых ее значений. Поэтому для выражения этой зависимости целесообразно пользоваться графическим методом.

Представление о распределении металла (а не рассеивающей способности) в различных электролитах можно составить по данным табл. 16. Указанные в этой таблице катоды *1*, *2* и *3* коротко замкнуты (рис. 36) и могут, следовательно, изображать различные катодные участки одного объекта. После прохождения некоторого количества электричества катоды *1*, *2* и *3* взвешивали, на основании чего представлялось возможным вычислить распределение металла в различных электролитах.

Медные цианистые ванны, отличаясь бо̀льшей катодной поляризацией, имеют и бо̀льшую рассеивающую способность по сравнению с кислыми ваннами. Однако с увеличением плотности тока рассеивающая способность в них меняется незначительно. Это объясняется тем, что прирост катодного потенциала с увеличением плотности тока становится меньше.

Повышенная температура снижает катодную поляризацию, причем при высоких плотностях тока в меньшей степени, чем при низких. Это объясняется тем, что выход по току уменьшается с повышением плотности тока и выделяющийся водород интенсивно перемешивает слой электролита, примыкающий к катоду, что понижает поляризацию. Поэтому повышенная температура оказывает при высоких плотностях тока меньшее влияние на поляризацию, уже сниженную благодаря перемешиванию водородом, сравнительно с ее влиянием при низких плот-

ностях тока, когда выход по току больше и выделяется меньше водорода. Так как выход по току в холодных ваннах меньше, чем в горячих, то металл при пониженной температуре распределяется равномернее. Влияние перемешивания примерно такое же, как и повышенной температуры. Применяемый для получения блестящих и мягких осадков гипосульфит в медных цианистых ваннах несколько снижает катодную поляризацию и рассеивающую способность.

Таблица 16

Распределение металла на короткозамкнутых катодах различных электролитов

Электролит	Распределение металла на катодах, %		
	1	2	3
Медный кислый	65,7 66,0	19,5 21,0	14,8 13,0
Медный цианистый	37,0	31,5	31,5
Цинковый сернокислый	70,0 74,0	19,1 18,5	10,9 7,5
Цинковый цианистый	43,1	32,8	24,1
Цинковый щелочноцианистый	40,4	33,7	25,9

Методы непосредственного изучения распределения тока и металла. Все предложенные до сих пор методы имеют один существенный недостаток — они не воспроизводят условий реального электролиза. В идеальном случае на основании показаний лабораторного прибора мы должны иметь возможность судить о распределении тока и металла в реальном электролизере на реальных изделиях с различной геометрической формой. Такой прибор пока не создан и, пожалуй, принципиально не может быть создан вследствие сильного влияния геометрических факторов.

Предложенные до сих пор методы измерения равномерности распределения металла могут быть разделены

на две основные группы. Первая группа предусматривает параллельное расположение электродов при полном пересечении ими электролита; катоды располагаются по одну или обе стороны анода на различном расстоянии от него (рис. 37). Вторая группа методов предусматривает применение катодов, согнутых под различным углом при плоских анодах. В одних методах катоды не пересекают весь электролит, в других они полностью пересекают его.

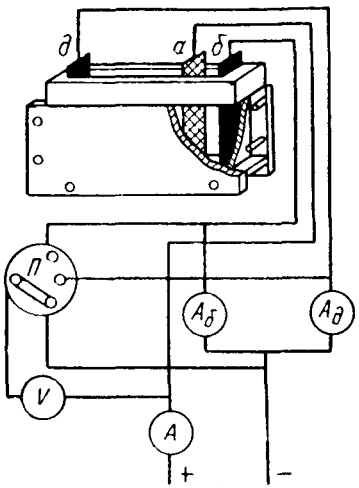


Рис. 37. Схема измерения распределения тока, по Херингу и Блюму:

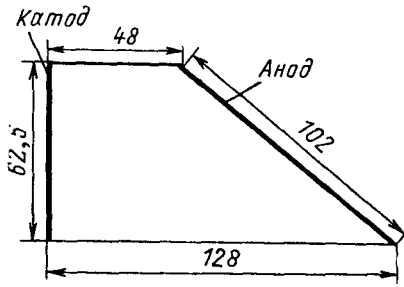
$д$ — дальний катод; $б$ — ближний катод; $а$ — анод; $A_д$ — амперметр для дальнего катода; $A_б$ — амперметр для ближнего катода; A — амперметр для измерения общей силы тока; V — вольтметр; $П$ — переключатель

Особенностями первой группы приборов являются прямолинейное распределение силовых линий и отсутствие в них краевого эффекта. Хотя в реальном электролизере силовые линии не распределяются прямолинейно и краевой эффект (без искусственных приемов) оказывает заметное влияние, приборами первой группы удобно пользоваться для сравнения между собой электролитов различного состава, при различном электрическом и температурном режиме. Для получения воспроизводимых результатов измерения необходимо производить в электролизерах со строго постоянными размерами при одинаковом отношении расстояний катодов от анода.

Приборы второй группы имеют то преимущество, что они дают некоторое представление о распределении металла на выпуклых участках и в углублениях, но в качестве приборов сравнения менее пригодны. Они дают представление о том, как распределяется металл на данном или на подобных ему катодах, при таком же краевом эффекте, при таком же экранировании силовых линий и т. д.

Не следует обязательно соблюдать определенные раз-

меры электродов и расстояние между ними, например, обязательно применять электроды с площадью 1 дм^2, а расстояние двух катодов от анода поддерживать в отношении 5 : 1 или 2 : 1. Как размеры электродов, так и расстояние между ними могут быть произвольными. Однако для получения воспроизводимых и сравнимых результатов эти размеры должны быть фиксированы и оговорены, поскольку рассеивающая способность зависит как от размеров электродов, так и от расстояния между ними, не только относительного, но и абсолютного; с этими параметрами связано сопротивление электролита.



Рис,. 38. Ячейка Хулла

Ячейка Хулла, получившая в последнее время широкое применение для исследования рассеивающей способности электролитов, отличается тем, что катод расположен не параллельно аноду, а под определенным углом к нему (рис. 38). Горизонтальная проекция такой ячейки имеет вид не прямоугольника, а трапеции с определенным соотношением между размерами каждой стенки. Распределение тока на таком наклонном катоде чисто математическим путем весьма трудно рассчитать, однако экспериментально достаточно легко установить количество осажденного металла (или силу тока) на отдельных катодных полосках. Зная изменение выхода по току с плотностью тока, можно внести соответствующий коэффициент и кривые распределения тока пересчитать на кривые распределения металла. Удобнее катод сделать сборным, например, из 10 равных нумерованных частей, лежащих в одной плоскости. При этом представляется возможным каждый катодный участок взвешивать на аналитических весах до и после электролиза. Полученные при этом в результате несложного расчета значения толщин покрытий по меньшей мере на 15—20% точнее определения значений, полученных всеми другими методами.

В ячейке Хулла можно получить представление не только о количественном распределении тока (металла)

на участках катода, находящихся на различном расстоянии от анода, но и качественное представление о допустимых плотностях тока для получения светлых, полублестящих и блестящих покрытий, об изменении твердости, пористости и других характеристик на этих участках и т. д. При электроосаждении сплавов в ячейке Хулла можно устанавливать также состав сплава на различных катодных участках.

На основании данных, получаемых в ячейке Хулла, можно корректировать производственную ванну по основным и вспомогательным компонентам, например блескообразователям и др.

Для максимальной равномерности распределения тока на различных участках профилированных изделий решающую роль играют изменение потенциала с плотностью тока, электропроводность электролита и изменение выхода по току с плотностью тока. В хромовых электролитах катодный потенциал весьма незначительно меняется в пределах тех значений плотности тока, при которых происходит осаждение металла, а выход по току повышается по мере повышения плотности тока. По этим причинам при хромировании наблюдается исключительно неравномерное распределение металла и приходится прибегать к различным искусственным приемам, например к специальному расположению профилированных анодов, к применению экранов и т. д.

Кроющая способность. Помимо рассеивающей способности, различают еще так называемую кроющую способность. Последняя также характеризует способность ванны покрыть имеющиеся на катоде углубления. Но в то время, как рассеивающая способность дает представление о количественном распределении металла на катодной поверхности, кроющая способность дает представление о наличии или отсутствии покрытия на различных участках изделий независимо от толщины покрытия. Если какой-нибудь предмет сложной формы покрыт по всей поверхности, то это еще не значит, что толщина осажденного металла везде одинакова. В ряде случаев при весьма тонких покрытиях (порядка тысячных или десятитысячных долей миллиметра) кроющая способность ванны играет большую роль.

Для измерения кроющей способности может служить ванна с плоским анодом и согнутым под прямым углом катодом (рис. 39). Графически кроющую способность

изображают вычерчиванием покрытых граней выпрямленного угла.

Кроющая способность или работа в глубину определяется не только характером распределения силовых линий в электролите и на электродах, но и минимальной плотностью тока, при которой достигается потенциал выделения металла. Так, например, при хромировании этот минимум плотности тока в десятки и сотни раз больше, чем при меднении, серебрении, никелировании и др.

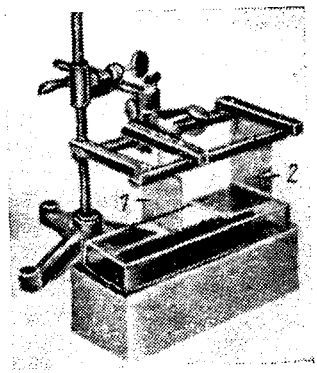


Рис. 39. Ванна для определения кроющей способности: *1* — анод; *2* — катод

Для количественного определения работы ванны в глубину Пен предложил в качестве катода использовать пластину, в которой просверлены углубления диаметром 12,5 мм. Высота каждого углубления постепенно возрастает от 1,25 до 12,5 мм, т. е. в первой ямке глубина составляет 10% от ее диаметра, а в последней 100%. Пен выражал кроющую способность 40%, если 4-я ямка покрылась полностью, а 5-я неполностью.

4. Факторы, влияющие на микрорассеивающую способность

Особенности распределения металла при осаждении на мелкопрофилированной металлической поверхности впервые наблюдались в 1935 г. Мейером. На микроскопических снимках медных покрытий, полученных из кислых электролитов, покрытие наблюдается также и в порах основного металла, в то время как при меднении из цианистых электролитов поры почти не покрываются. Поскольку цианистые электролиты обладают значительно лучшей макрорассеивающей способностью, чем кислые, то предполагается, что факторы, влияющие на макрорассеивающую способность, распространяются и на микрорассеивающую способность. Было также установлено, что при определенных обстоятельствах в углублениях микропрофиля может даже высадиться больше металла, чем на микропиках.

В последнее десятилетие микрорассеивающая способность была объектом многих исследований, поскольку она влияет на выравнивание поверхности при получении блестящих гальванических покрытий. Из-за трудностей, возникающих при изготовлении подходящих микропрофилей, часто получаются очень разбросанные результаты. Микропрофиль образуется в результате наличия пор и других поверхностных пороков, так же как и в результате шлифовочных и полировочных рисок. Было также выяснено, что явление микрорассеивающей способности может встретиться на профилях, размеры которых совершенно не укладываются в области микроизмерений. В настоящее время изготавливают различные виды подобных профилей для целевых испытаний.

Микрорассеивающую способность часто исследуют на катодах с определенными пилообразными углублениями. Можно также получать гальванопластическим способом отпечатки катодов с V-образными насечками различной глубины и углов наклона, чтобы располагать воспроизводимыми величинами профилей. Профили квазисинусоидной формы получают путем спиралеобразного обматывания проволокой цилиндрических стержней. При этом величина профиля может изменяться в результате применения проволоки различного диаметра. Для этих целей в качестве катодов широко используют секторы от матриц патефонных пластинок; толщину покрытия в глубине и на остриях канавок измеряют под микроскопом на изготовленных шлифах.

При помощи бритвенного лезвия можно наносить на латунное основание Y-образные надрезы различной величины..

Как уже было сказано, понятие о микрорассеивающей способности применяют к поверхностям, у которых не проявляется первичное распределение тока. Следовательно, область микрорассеивающей способности ограничивают профилями, у которых первичная плотность тока везде одинакова. При одинаковой первичной плотности тока процессы транспорта вещества к катоду служат мерой распределения металлопокрытий. Так как микрорассеивающая способность распространяется также на такие величины профиля, которые находятся еще в области «макроразмеров», то при этом не может быть речи о транспортировке или поверхностной диффузии к месту кристаллизации адсорбированных атомов, возни-

кающих вначале при разряде на катодной поверхности. Под этим больше понимается транспортировка в электролите разрядоспособных частиц именно в катодном диффузионном слое. Следовательно, микрорассеивающая способность появляется в области поверхностных профилей, в которых имеется действительная разница в толщине катодных диффузионных слоев.

В электролитах с высокой концентрацией разрядоспособных гидратированных или других комплексных ионов уменьшение концентрации комплексов в катодном диффузионном слое в результате разряда при электролизе обычно мало. В катодной области с большой толщиной диффузионного слоя в углублениях профиля дополнительная доставка ионов к катоду происходит без значительного замедления. Такие электроды обычно обладают хорошей микрорассеивающей способностью и ограниченной концентрационной поляризацией. И только при высоких катодных плотностях тока можно придти к местному сильному обеднению разрядоспособными комплексами и тем самым к отличительной черте микрорассеивающей способности — к действительной разнице в толщине катодного диффузионного слоя. Следовательно, микрорассеивающая способность этих электролитов часто очень сильно зависит от плотности тока.

В электролитах с ограниченной концентрацией разрядоспособных комплексов уменьшение концентрации этих комплексов в диффузионном слое сильное. В результате высокой концентрационной поляризации местные различия в толщине катодного диффузионного слоя сильно сказываются на дополнительной доставке разрядоспособных ионов. Транспортировка разрядоспособных комплексов к катоду зависит от различия в толщине диффузионного слоя. В местах с повышенной толщиной диффузионного слоя дополнительная доставка разрядоспособных комплексов сильно замедлена. Обусловленное этим уменьшение концентрации разрядоспособных комплексов вызывает в таких местах повышение катодной поляризации и тем самым уменьшение катодной плотности тока. Благодаря этому скорость роста металлопокрытия замедляется по отношению к остальным частям поверхности. В качестве примера можно привести медноцианистый электролит, в котором разряд происходит через комплекс $[Cu(CN)_2^-]$. В результате разряда на катоде ионов меди происходит

дополнительное образование свободного цианида. Он не оказывает никакого влияния на диффузию комплекса $[Cu(CN_2)]^-$, но обусловливает сдвиг равновесия комплекса $[Cu(CN)_2]^-$ в сторону комплекса $[Cu(CN)_3]^{2-}$. Этим самым затрудняется дополнительное образование $[Cu(CN)_2]^-$, в результате чего вновь повышается концентрационная поляризация. В остальных электролитах местные различия в толщине диффузионного слоя при ограниченной концентрации разрядоспособных комплексов также замедляют транспортировку ионов к катоду.

Форма перераспределения металла на различных участках покрываемых изделий проявляется по-разному в зависимости от факторов, влияющих на макро- и микрорассеивающую способность. В электролитах с небольшой концентрационной поляризацией макрорассеивающая способность относительно плоха, а микрорассеивающая способность, напротив хороша. У электролитов с хорошей макрорассеивающей способностью чаще всего бывает плохая микрорассеивающая способность. Все факторы, снижающие концентрационную поляризацию, как, например, ограничение содержания свободного цианида в цианистых электролитах или сильное перемешивание электролита и повышение его температуры, улучшают микрорассеивающую способность этих электролитов, одновременно ухудшая макрорассеивающую способность.

Следовательно, электролиты с ограниченной концентрацией разрядоспособных комплексов должны иметь обычно плохую, а электролиты с высокой концентрацией разрядоспособных комплексов хорошую микрорассеивающую способность.

В никелевых электролитах, содержащих гидратированные ионы никеля или комплексные хлоридные ионы, концентрация разрядоспособных ионов относительно велика, а концентрационная поляризация мала. Обеднение катодной пленки ионами никеля, способствующее сильному повышению поляризации, значительно затрудняется.

Напротив в медноцианистых электролитах медь сильно связана в комплексы и концентрация разрядоспособных комплексов мала. Поэтому концентрационная поляризация высока. Если при этом появляются сильные различия в диффузионном слое, то на местах с высокой

толщиной диффузионного слоя, поляризация сильно возрастает, а осаждение металла по отношению к частям поверхности с более слабым диффузионным слоем соответственно снижается. Поэтому медноцианистый электролит имеет хорошую макрорассеивающую и плохую микрорассеивающую способность.

Тот факт, что при таких профилированных формах, которые еще находятся в макрообласти, встречаются явления микрорассеивающей способности, объясняется тем, что в глубине узких полых форм толщина диффузионного слоя уже значительно больше, чем на выступах. Следовательно, подача разрядоспособных ионов к катодной поверхности, как и в области микрорассеивающей способности, определяется диффузией. Недостаточная конвекция в углублениях является причиной значительного замедления доставки разрядоспособных ионов к катоду. Сильное перемешивание электролита повышает жидкостную конвекцию также и в узких пустотах и тем самым снижает концентрационную поляризацию. В перемешиваемом электролите микрорассеивающая способность по отношению к макрорассеивающей лучше.

Цианистые электролиты, хотя и имеют обычно ограниченную концентрацию разрядоспособных комплексов, могут, несмотря на это, обладать хорошей микрорассеивающей способностью. Характерное различие показывают, например, цианистые электролиты меднения и серебрения.

Интересны отличительные черты распределения медных покрытий из цианистых электролитов, характерные для электролитов с плохой микрорассеивающей способностью. При малых углах выемки толщина покрытия в углублениях ограничена. С повышением угла выемки толщина покрытия значительно увеличивается.

По разному ведут себя серебряноцианистые электролиты с различным содержанием свободного цианида при различной температуре. Цианистые электролиты серебрения, содержащие KCN в количестве 24 г/л, имеют отчасти хорошую микрорассеивающую способность. При температуре электролита 20° С и плотности тока 0,3—1 А/дм^2 при увеличении угла выемки вначале происходит некоторое падение рассеивающей способности. Однако начиная с 60° С, рассеивающая способность покрытия быстро повышается, а при 90° С и наиболее низкой плотности тока уже достигает 1. При более высоких плотно-

стях тока (от 1 до 1,5 А/дм^2) микрорассеивающая способность существенно уменьшается. При осаждении серебра повышение температуры электролита до 50° С приводит к сильному снижению рассеивающей способности.

С повышением содержания цианида до 60 г/л улучшается распределение металлопокрытия при более низких катодных плотностях тока. Соотношение толщин серебряных покрытий, полученных при температуре 20° С и плотности тока 0,3 А/дм^2 для всех углов выемок, составляет около 1. Это означает, что толщина покрытия в углублениях и на краях одинаковая.

Однако при повышенных плотностях тока микрорассеивающая способность цианистых электролитов серебрения ухудшается. При 1,5 А/дм^2 в углублениях профиля с углами выемок в 30 и 60° осажденное серебро имеет очень ограниченную толщину. Повышение температуры электролитов, содержащих 60 г/л цианистого калия, с 20 до 50° С положительно сказывается на распределении металла в выемках лишь при наиболее низкой плотности тока (0,3 А/дм^2); при малых углах выемок повышение температуры сказывается отрицательно. При высокой температуре рассеивающая способность улучшается, что сказывается также на микрорассеивающей способности медных электролитов.

Повышение содержания цианида до 120 г/л вызывает общее ухудшение микрорассеивающей способности электролита серебрения. Это обнаруживается прежде всего при низких плотностях тока (0,3 А/дм^2), при которых соотношение толщины покрытия для выемок с углами от 30 до 60° падает ниже 0,3. Частичного улучшения микрорассеивающей способности у электролитов, содержащих 120 г/л цианистого калия, можно достичь путем повышения температуры.

Вследствие различной устойчивости цианистых комплексов в электролитах серебрения и меднения механизм осаждения протекает по разному. В электролите серебрения можно наблюдать в зависимости от режима электролиза как хорошую, так и плохую микрорассеивающую способность, что объясняется механизмом разряда серебра. Разряд меди из цианистых электролитов обычного состава происходит в виде комплексов $[Cu(CN)_2]^-$ или $[Cu(CN)_3]^{2-}$, а в цианистых электролитах серебрения — в виде неустойчивого комплекса $[Ag(CN)_2]^-$. Уже в вод-

ных растворах, содержащих серебро и цианид в молекулярном соотношении 1 : 2, появляется легкое помутнение в результате образования цианистого серебра. Достаточно незначительного избытка цианида, чтобы в результате диссоциации не было превзойдено произведение растворимости цианистого серебра. При серебрении из цианистых электролитов разряд ионов определяется концентрацией цианистого серебра. Так как цианистое серебро трудно растворимо в воде, то оно диссоциировано на 100%, и конечный разряд в электролитах серебрения происходит через простой или гидратированный ион серебра. Положение равновесия диссоциации зависит от содержания цианида в растворе. При повышении содержания цианида образование цианидов серебра, а следовательно, и ионов серебра сильно задерживается, в результате чего количество имеющегося цианида серебра становится недостаточным для разряда. Разряд при этом должен происходить непосредственно из комплекса $[Ag(CN)_2]^-$. Электролиты серебрения имеют хорошую микрорассеивающую способность только в случае ограниченного содержания свободного цианида.

В отношении рассеивающей способности цианистые электролиты серебрения занимают среднее место между кислыми электролитами никелирования и меднения и медно-цианистыми электролитами. Зависимость от состава электролита и в особенности от содержания цианида и плотности тока приближает их к кислым или цианистым электролитам меднения.

Из имеющихся в настоящее время исследований микрорассеивающей способности гальванических ванн можно сделать практические достаточно обоснованные выводы. Если подлежащие покрытию изделия имеют резкий профиль, то покрытия из цианистых электролитов распределяются равномернее, чем из кислых, до тех пор, пока конвекция в углублениях профиля не будет иметь значительного торможения. Напротив, при узких профилях и значительном торможении конвекции рассеивающая способность цианистых электролитов становится не лучше, а даже хуже, чем кислых. Вопреки правилам рассеивающую способность цианистых электролитов в этих случаях можно улучшить путем сильного перемешивания электролита, так как в результате повышенной конвекции углубления профиля скорее пополняются разрядоспособными ионами.

Макро- и микрорассеивающие способности зависят от противоположных факторов.

Выравнивание поверхности

Мелкопрофилированная поверхность может быть выравнена путем нанесения гальванического покрытия в том случае, когда толщина покрытия в углублениях микропрофиля h_1 больше толщины на равных участках или микропиках h_2. Мерой выравнивания может служить соотношение $d_2 : d_1$. Аналогично с макрорассеивающей способностью, выражаемой в процентах, целесообразно рассчитывать выравнивание для геометрически простых поверхностных профилей по следующей формуле:

$$B = \frac{h_1 - h_2}{h_3} \cdot 100\%,$$

где h_1 — толщина покрытия в микроуглублениях;
h_2 — толщина покрытия на равном участке;
h_3 — толщина покрытия в средней части углубления.

100%-ное выравнивание, или идеальная выравнивающая способность бывает в том случае, когда профиль полностью выравнен. При значении выравнивания 0% сохраняется первоначальная форма изделия, в этом случае мы имеем так называемую «нулевую выравнивающую способность».

При плохой микрорассеивающей способности выравнивание имеет отрицательное значение, т. е. на равных участках толщина больше, чем в микроуглублениях.

Выравнивание простого поверхностного профиля вычисляют также по формуле

$$B = \frac{h' - h''}{h'} \cdot 100\%,$$

где h' — глубина впадины до покрытия;
h'' — глубина впадины после нанесения покрытия.

На рис. 40 показаны характерные примеры выравнивания простых V-образных насечек при помощи гальванических покрытий. Действительное выравнивание происходит тогда, когда скорость осаждения в глубине насечек больше, чем на их краях. В результате многочисленных исследований выяснилось, что действительное выравнивание объясняется разницей поляризации на выступах и углублениях профиля, в результате которой

в углублениях больше откладывается металла, чем на выступах.

Такой вид выравнивания обусловлен так называемыми «выравнивающими добавками», в качестве которых могут быть органические вещества или некоторые ионы металла. Характерной чертой для выравнивателя является всегда то, что он включается в гальваническое покрытие, тем в меньшей степени, чем выше плотность тока.

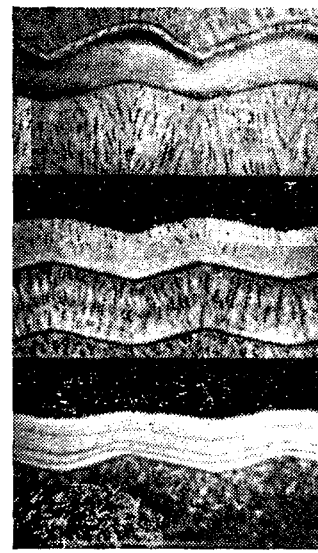


Рис. 40. Примеры выравнивания поверхности в процессе электроосаждения металлов. Сверху вниз: отрицательное, нулевое, положительное выравнивания

Выравниватели добавляют в гальванические ванны в относительно малых количествах. В результате адсорбции выравнивателей катодной поверхностью происходит обеднение этими веществами катодного диффузионного слоя. Убыль их компенсируется конвекцией и диффузией. В области микрорассеивающей способности конвекция слабо развита и компенсация выравнивателей определяется лишь одной диффузией. При различной толщине диффузионного слоя и соответственно малой концентрации добавки компенсация ее происходит с различной скоростью, что в свою очередь вызывает различную концентрацию добавки в катодной пленке. На остриях профиля диффузионный слой тоньше и поэтому здесь происходит меньшее истощение выравнивателя и большая, чем в углублениях профиля, адсорбция. В углублениях в результате значительного замедления в поставке выравнивателя скоро наступает сильное его истощение. Вследствие значительного повышения концентрации выравнивателя на остриях поляризация на них больше, чем в углублениях.

Таким образом, область наиболее высокой плотности тока сдвигается к углублениям, в результате чего здесь происходит повышенный катодный разряд и более быстрый рост толщины покрытия. Для действительного вы-

равнивания наряду с действующими добавками необходима еще высокая концентрация разрядоспособных комплексов электролита.

Произведенные Бикомом измерения показали, что в углублениях профиля диффузионный слой, полученный из выравнивающего электролита блестящего никелирования, толще, чем из никелевой ванны Уоттса. При плотности тока 6 А/дм^2 разница толщин диффузионных слоев на выступе и в углублении в электролите блестящего никелирования в два раза выше, чем в электролите матового никелирования. Обычно при повышении плотности тока и понижении температуры толщина диффузионного слоя повышается и тем самым ухудшается выравнивание.

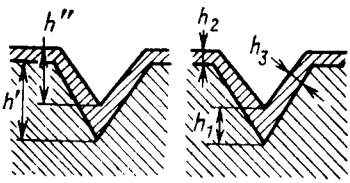


Рис. 41. Схема количественного измерения выравнивающей способности

Отличительные признаки выравнивания изучают обычно на тех же профилированных образцах, которые служат для определения микрорассеивающей способности. Распределение покрытий, полученных при различных условиях осаждения, лучше всего наблюдается на снимках поперечного сечения гальванически покрытого профиля.

При надлежащей технике травления можно выявить слоистое строение покрытия блестящим никелем. Наибольшая часть выравнивающих добавок адсорбирована и включена на микропиках покрытия. С увеличением глубины насечки слоистое строение покрытия уменьшается. В самом углублении имеется та же структура, что и при матовых никелевых покрытиях, так как на этом месте практически уже нет никаких добавок. Согласно рис. 41 кристаллизация в глубине профиля происходит почти без участия ингибитора, т. е. как у свободных от добавок электролитов матового никелирования. С увеличением расстояния от наиболее глубокой части профиля влияние добавок на кристаллизацию повышается.

Выравнивание увеличивается с ростом толщины слоя. При толщине покрытия блестящего никеля, равной 40 мкм, из электролита с выравнивающими добавками глубина насечки выравнена почти полностью.

Очень чувствительным прибором для измерения степени выравнивания является интерференционный микроскоп, который можно применять лишь при глубине шеро-

ховатости около 0,02—2 мкм и, следовательно, он больше всего подходит для сравнения выравненных поверхностей. С его помощью можно хорошо следить за выравнивающим действием некоторых электролитов блестящего никелирования.

В настоящее время для изучения выравнивания широко используют радиоактивные элементы. Биком и Рилей, а также С. С. Кругликов и др. осадили никель из электролита Уоттса, содержащего в качестве выравнивающей добавки натрийалилсульфонат, маркированный радиоактивной серой S^{35}. Полученные никелевые покрытия были сняты, отпрессованы и заложены между фотографической бумагой. Положение остриев проточек предварительно отмечено при помощи насечек. Авторадиограмма подобного покрытия показала, что наиболее сильная оптическая плотность относится к остриям канавок, т. е. у насечек никелевого покрытия авторадиограмма показала усиленное включение посторонних веществ на краях насечек. Это указывает на то, что выравнивающие добавки или ее продукты распада адсорбируются предпочтительно на остриях проточек и включаются в покрытия.

Влияние на выравнивание различных факторов исследовано в целом ряде работ. В большинстве случаев установлено уменьшение выравнивания с повышением плотности тока. Наряду с этим наблюдается, что с увеличением плотности тока повышается и выравнивание.

Влияние температуры не однозначно. В зависимости от вида действующего выравнивателя и его количества, а также от имеющегося профиля, повышение температуры может вызывать различное действие.

Благоприятно влияет на выравнивание перемешивание электролита. Однако и здесь могут получиться противоположные результаты.

Получающиеся зачастую прямо противоположные результаты исследования объясняются применением профилей различной формы. Такая часть геометрической формы профиля, как глубина, величина угла и т. д. наряду с прочими условиями исследования имеет большое значение.

Выравнивание зависит от таких факторов, как режим работы, состав ванны, вид, количество выравнивающих добавок и т. д. Едва ли возможен математически точный расчет выравнивания. При упрощенных предпо-

ложениях и ссылке на определенную систему можно использовать лишь приближенные формулы.

Эффект выравнивающего действия кумарина в электролитах блестящего никелирования был исследован с помощью шлифов, изготовленных из матриц долгоиграющих грампластинок. Для предупреждения повреждения никелевых покрытий в процессе изготовления шлифов образцы дополнительно покрывали толстыми слоями меди из обычных сернокислых электролитов. Как следует из рис. 42, максимальное выравнивание микропрофиля достигается при введении в электролит 0,1 г/л кумарина. При дальнейшем увеличении концентрации кумарина степень выравнивания ухудшается и при 2 г/л никакого выравнивания не наблюдается. Все это, по-видимому, связано с разницей в толщине диффузионного слоя различных участках катода, т. е. в местах углублений и выпуклостей, а также с разницей в концентрации выравнивающей добавки в диффузионном слое на катоде, вследствие выделения ее добавки из электролита адсорбцией или включением в покрытие.

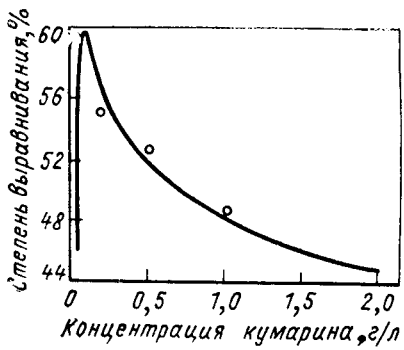


Рис. 42. Влияние концентрации кумарина на выравнивание поверхности

Можно полагать, что при малых концентрациях добавки диффузия ее на выпуклых участках намного облегчена по сравнению с углублениями, благодаря чему происходит повышение катодной поляризации на выпуклостях и выделение металла в этих местах затрудняется.

При увеличении концентрации кумарина в электролите концентрация его в прикатодном диффузионном слое сильно растет и часть его уже адсорбируется в углублении, тем самым уменьшая степень выравнивания.

При измерении катодной поляризации в широких интервалах плотностей тока (0,05—3,0 А/дм^3) в зависимости от концентрации кумарина было установлено, что максимальная поляризация для всех исследованных плотностей тока соответствует 0,2 г/л кумарина. Эта ве-

личина близка к той концентрации (0,1 г/л), при которой достигается максимальное выравнивание.

Все исследователи выравнивающее действие добавок объясняют диффузионно-адсорбционным механизмом. Они считают, что выравнивающие добавки включаются в состав электролитического осадка благодаря соосаждению или адсорбции и повышают катодный потенциал в соответствии с концентрацией на поверхности осадка. Включение или совместное осаждение с никелем этой добавки из раствора уменьшает ее концентрацию в прикатодном слое и приводит к установлению концентрационного градиента в нем. На шероховатой поверхности количество ионов или молекул, диффундирующих к выступам катодной поверхности, больше, чем к впадинам. Поэтому на выступах сосредоточивается большое количество адсорбированной или соосаждаемой добавки и более значительное повышение катодного потенциала происходит на выступающих участках поверхности, а электрический ток сосредоточивается в углублениях, способствуя тем самым сглаживанию осадка.

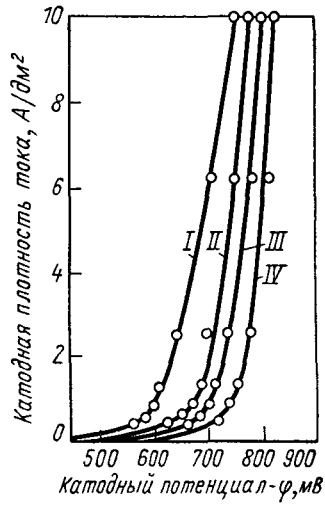


Рис. 43. Влияние скорости вращения дискового электрода на катодную поляризацию в никелевом электролите, содержащем и не содержащем кумарин:

I — без добавок при скорости вращения 36—972 об/мин; *II—IV* — с добавкой 0,15 г/л кумарина при скорости вращения: *II* — 36 *об/мин*; *III* — 972 *об/мин*; *IV* — 2916 *об/мин*

Детальные исследования, посвященные механизму выравнивания поверхности в присутствии специальных добавок, выполнены в Московском химико-технологическом институте им. Д. И. Менделеева. Диффузионно-адсорбционный механизм действия выравнивающих добавок был экспериментально проверен методом измерения катодной поляризации на вращающемся дисковом электроде. Варьируя режим электролиза и вращение электрода, исследователи могли установить зависимость торможения катодного процесса от скорости подачи добавки и ее поверхностной концентрации.

Рис. 43 показывает, что в никелевом электролите, не

содержащем выравнивающих добавок, катодная поляризация не зависит от скорости вращения электрода, при введении же в электролит 0,15 г/л кумарина поляризационные кривые заметно сдвигаются в сторону электроотрицательных значений по мере увеличения числа оборотов дискового электрода. Так как скорость поступления выравнивания добавок в углубленные участки значительно меньше, чем на выступающие, на последних катодный процесс тормозится в большей степени. Происходит перераспределение тока по микропрофилю поверхности — в углублениях осаждается больше металла, чем на плоских или выпуклых участках.

Было также установлено, что скорость удаления выравнивающей добавки должна быть достаточно большой, чтобы диффузионный поток к микровыступам был значительно больше, чем к микроуглублениям. Следовательно, повышение поляризации в результате добавки недостаточно, чтобы судить о ее выравнивающей способности; необходимо, чтобы она возрастала с увеличением числа оборотов электрода.

Помимо экспериментального исследования влияния скорости подачи выравнивающих добавок с помощью вращающегося дискового электрода, было изучено влияние периодических перерывов тока на потенциал катода в момент включения. Полученные данные позволили полнее объяснить диффузионно-адсорбционный механизм действия выравнивающих добавок.

Глава V. ЦИНКОВАНИЕ

1. Общие положения нанесения покрытий методом погружения в расплавленный металл

Горячие методы нанесения покрытий применялись значительно раньше других методов. В XVI в. был известен способ горячего лужения меди и медных сплавов, затем лужение железных листов; горячее цинкование железа известно с XVII в. Алюминирование и покрытие сплавом на основе свинца получило промышленное применение значительно позднее. Характерным для горячих методов нанесения металлических покрытий является их низкая температура плавления, значительно более

низкая, чем температура плавления покрываемого металла.

Непременным условием нанесения металлического покрытия методом погружения в расплавленный металл является образование промежуточного сплава между покрываемым металлом и покрытием, причем промежуточный сплав не может представлять собой ни твердый раствор, ни эвтектику, а только интерметаллид. Таким образом, покрытие железа (стали) медью, никелем, кобальтом, хромом не может осуществляться горячим путем не только из-за их высокой температуры плавления, но и по той причине, что между ними образуются сплавы типа твердых растворов, а не интерметаллиды.

Скорость образования покрытия при погружении в расплавленный металл несравненно больше, чем при других методах, например электролитическом. Толщина цинкового покрытия на нелегированной стали при выдержке в течение 1 мин и температуре расплава около 450° С (в отсутствии легирующих компонентов) равна 80 мкм. При цинковании мелких деталей, например шурупов, болтов, гаек и т. п., где нет нужды в такой большой толщине, избыток покрытия удаляют центрифугированием. Регулируя скорость вращения центрифуги, можно довести толщину покрытия и ее равномерность до заданных величин; для сложных по форме изделий этим методом воспользоваться нельзя.

В некоторых случаях, например при горячем лужении при выходе листов из расплавленной ванны, избыток оловянного покрытия отжимается в высококипящем масле при помощи роликов, причем отжатое олово повторно используется по назначению.

В расплавленный металл иногда вводят небольшие количества металлических присадок, которые оказывают благоприятное влияние на внешний вид покрытия, не изменяя его строения и коррозионную стойкость, в некоторых случаях присадки влияют на строение покрытия, его механические и коррозионные свойства. Иногда введение металлических присадок в расплав необходимо для образования тройного интерметаллида. Например, в расплавленный свинец вводят сурьму или олово, без таких присадок железо и медь не смачиваются со свинцом и при выгрузке покрываемых образцов из расплавленной ванны никакого покрытия на их поверхности не наблюдается.

В отличие от электролитического метода, где время пребывания в ванне в соответствии с законом Фарадея пропорционально толщине покрытия при горячем методе, такая зависимость не соблюдается. Так, например, при горячем цинковании увеличение времени выдержки в расплаве в отношении 3,0:4,5:6,0 обусловливает изменение толщины в отношении 1:1,1:1,2. В других процессах увеличение времени выдержки в расплаве приводит к образованию столь толстого промежуточного сплава, что покрытия и покрытые изделия становятся негодными.

По своей структуре горячие покрытия состоят по крайней мере из двух слоев, отличных друг от друга, из которых внутренний представляет собой сплав типа интерметаллида, а наружный — металлическое покрытие. Интерметаллиды отличаются большой твердостью и хрупкостью, что сказывается на механических свойствах покрытых изделий, наружная поверхность представляет собой пластичное металлическое покрытие.

При погружении металла с более высокой температурой плавления в расплав металла с более низкой температурой плавления, например железа в медь, происходит расплавление подобно растворению соли в воде. Металл из твердого состояния диффундирует в расплав, а расплав диффундирует в металл. Таким образом, могут образоваться два и большее число сплавов различного состава. Редко случается, что образующиеся таким методом сплавы не мигрируют друг в друга, а сохраняют свой состав и между ними имеется резкая граница. Когда погруженный металл вместе с образованным в жидкой ванне сплавом выгружают из ванны, он удерживает на поверхности слой расплавленного металла, который затвердевает и образует наружное покрытие.

Относительная толщина слоя сплава при горячем методе покрытия бывает самая разнообразная. Например, при горячем лужении железа промежуточный сплав очень тонок, в то время как при горячем цинковании малолегированных сталей при повышенной температуре на долю образующихся промежуточных сплавов приходится бо́льшая доля всей толщины покрытия.

В простейших случаях процессы нанесения покрытий горячими методами осуществляются при помощи несложных приспособлений и емкостей для расплавленного металла. При высокотоннажном производстве для по-

крытия листов, непрерывной полосы, проволоки, труб и т. п. требуется механизированное оборудование не только для нанесения покрытия, но и для обезжиривания, травления, сварки, резки и т. д.

2. Горячее цинкование

Цинк является одним из наиболее реакционно способных металлов. Вычисленная свободная энергия при коррозии в гидрат окиси составляет 71500 кал на 1 г-атом металла.

Пленка, образующаяся на поверхности корродирующего цинка и состоящая из продуктов коррозии, определяет конечную скорость течения процесса коррозии.

Под воздействием кислорода воздуха с малой или средней влажностью свежеподготовленная поверхность покрывается псевдоаморфной пленкой окиси цинка, переходящей несколько часов спустя в обычную кристаллическую пленку, рост которой обусловлен линейной зависимостью. Следовательно, скорость коррозии цинка определяется скоростью перехода псевдоаморфной окиси в нормальную окись цинка, пористость которой не может служить препятствием к продолжению процесса окисления.

Характер коррозионного процесса цинка в атмосфере с повышенной влажностью меняется — он становится электрохимическим. Так, при достижении в атмосфере 75%-ной влажности продукты коррозии цинка представляют уже расплывающуюся пленку, которая ускоряет дальнейший процесс коррозии, способствуя подводу влаги к поверхности металла.

В сельских, городских и приморских местностях дождевые осадки смывают большую часть продуктов коррозии цинка. Остающиеся на поверхности продукты коррозии становятся основными по своему характеру и несколько замедляют в дальнейшем скорость коррозионного процесса. В атмосфере, загрязненной промышленными газами, такая пленка не образуется и коррозия протекает быстро, не проявляя тенденций к замедлению.

Таким образом, становится очевидным, что скорость коррозии цинка в сильной степени определяется наличием влаги в окружающей атмосфере и степенью загрязненности последней промышленными газами.

Потемнение цинковых покрытий со временем не сказывается на их защитных свойствах, но для сохранения лучшего внешнего вида существует ряд мероприятий: нанесение бесцветного лака, пассивация, фосфатирование с последующим окрашиванием и др. К таким мероприятиям иногда прибегают в целях сохранения внешнего вида и повышения химической стойкости оцинкованной продукции.

Цинк является наиболее распространенным металлом, применяемым для защиты железа и его сплавов от атмосферной коррозии. По литературным данным, около 40% мировой добычи цинка потребляется для защиты черных металлов от коррозии.

Из различных методов цинкования изделий и конструкций из железа, стали и чугуна на долю горячего метода, по данным авторитетных литературных источников, приходится 95—98%.

Горячее цинкование в качестве средства защиты железа и стали от агрессивной атмосферной коррозии в настоящее время вытесняет способ окрашивания. Это объясняется тем, что горяче-оцинкованная продукция, в особенности с дополнительным окрашиванием, надежно защищена от коррозии в течение нескольких десятилетий, в то время как пятикратное окрашивание при помощи коррозионностойкого лака требует обновления (в агрессивной атмосфере) каждые 5 лет. Следовательно, горячее цинкование имеет несомненное преимущество перед окрашиванием с точки зрения экономии рабочей силы.

Причинами, которые все более усложняют проблемы защиты стали от коррозии, являются развивающаяся индустриализация и тем самым повышенное загрязнение атмосферы такими коррозионными агентами, как двуокись серы, хлороводород, сероводород, органические сернистые соединения, нитраты, аммиак и пр. Резко возрастает потребление воды для промышленных целей и тем самым ее загрязнение.

Постепенный переход в строительстве и промышленности к более легким конструкциям уменьшает их толщину, что в свою очередь обусловливает необходимость более надежной защиты от коррозии, причем горячее цинкование играет при этом доминирующую роль. Горячему цинкованию прерывистым способом подвергаются различные строительные детали, элементы различ-

ных конструкций, а также детали машин, в частности резьбовые, а непрерывным методом — оцинкованная жесть, непрерывная полоса и проволока.

В настоящее время мировая ежегодная горячеоцинкованная стальная продукция составляет свыше 20 млн. т, в том числе: 11 млн. т жести и непрерывной полосы, 2,5 млн. т труб, 2,5 млн. т проволоки, 5,0 млн. т готовых изделий.

По роду коррозионного воздействия различают коррозию в атмосфере, в жидких средах и в почве.

Атмосферная коррозия протекает с различной интенсивностью в зависимости от относительной влажности атмосферы и степени загрязнения ее различными промышленными газами, в особенности двуокисью серы, копотью, пылью и другими загрязнениями. Вследствие амфотерности цинка его коррозионная стойкость наиболее сильно выражена в слабо кислых и не сильно щелочных средах, — при значениях водородного показателя в пределах 6—12; при более низких и более высоких значениях pH скорость коррозии резко возрастает (рис. 44).

Большой интерес представляет коррозионное поведение цинка в воде. В зависимости от состава воды и, в частности, от содержания в ней кислорода при температуре, превышающей 60° С, цинк покрывается плотной защитной пленкой и электродный потенциал цинка и железа меняются своими местами — цинк перестает защищать электрохимически железо от коррозии (рис. 45). Скорость растворения цинка меньше, чем железа в парах воды в 7 раз, в дистиллированной воде в 10 раз, в соленой воде в 8 раз, в подкисленной воде ($pH \approx 4$) в 4 раза, в слабощелочной среде ($pH \sim 10$) в 11 раз. В атмосферных условиях промышленных, городских и сельскохозяйственных районов коррозионная стойкость цинка примерно в 20 раз больше, чем стали, что в значительной степени определяется строением защитных пленок их продуктов коррозии. В сухих тропических районах горячее цинковое покрытие теряет в год примерно 2 мкм, во влажных 3 мкм и в приморских 6 мкм.

В тех случаях, когда горячеоцинкованные стальные конструкции предназначены для длительной эксплуатации в агрессивных условиях или в целях эстетики горячее цинкование технически и экономически целесообразно комбинировать с последующей окраской. Тогда цело-

стность лакокрасочного покрытия после определенного периода эксплуатации не влечет за собой коррозию стали с образованием трудно удаляемой ржавчины, так как от этого предохраняет цинк, продукты коррозии которого заполняют несплошности, образовавшиеся в верхнем лакокрасочном покрытии, возобновляющемся после истечения определенного срока. Для прочного сцепления

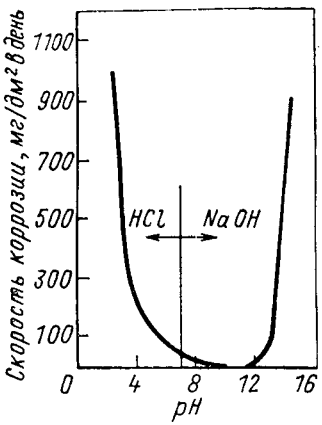


Рис. 44. Влияние водородного показателя на скорость коррозии цинка

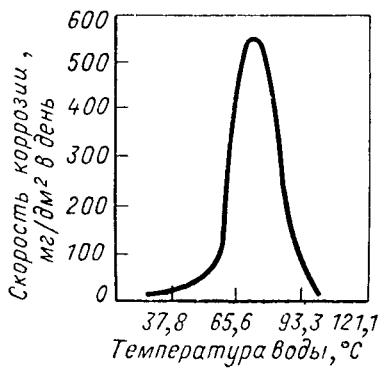


Рис. 45. Влияние температуры воды на скорость коррозии цинка

цинкового и лакокрасочного покрытий цинк обрабатывают различными химическими или металлургическими методами, подвергая его, например, фосфатированию, хроматированию, отжигу и др.

При горячем методе цинкования минимальная толщина покрытия составляет 47—86 мкм при толщине покрываемой стали 1—7 мм. Горячеоцинкованная продукция находит весьма разнообразное применение: в строительстве (кровля, устройства для верхнего света, противогрозовые установки, водосточные трубы, газопроводы, трубы для подачи холодной и горячей воды и частично для нагревательных целей), в энергетике (для защиты от коррозии опор линий высоковольтных электропередач, различного рода арматуры электрофицированных железных дорог), в сельском хозяйстве (при сооружении хлевов для крупного рогатого скота, свиней), в горнорудной промышленности (проволока, вагонетки и другие средства транспорта).

Фазовый состав горячих цинковых покрытий

Как известно, при горячем методе нанесения металлических покрытий между основным металлом и металлопокрытием образуется слой интерметаллидов. Особенно это характерно для горячего цинкования, причем фазовый состав промежуточного слоя оказывает существенное влияние на химические и физические свойства покрытия и зависит от многих факторов, как, например: температуры процесса, состояния поверхности, присутствия легирующих элементов в цинковом расплаве, состава железной основы и др.

Формирование диффузионного слоя можно объяснить теорией флуктуации, согласно которой образование зародышей новой интерметаллической фазы и их рост являются результатом возникновения устойчивых флуктуаций, зависящих от концентрации диффундирующего компонента.

Возникновение первоначальной интерметаллической фазы на поверхности твердого металла вследствие реакционного диффузионного взаимодействия затрудняет доступ жидкого металла к железной основе и, таким образом, влияет на структуру и кинетику образования диффузионного слоя.

Образование железоцинковых фаз, образующих диффузионный слой цинкового покрытия, можно рассматривать как комплексный процесс, который состоит из процесса возникновения интерметаллических фаз вследствие достижения предельной концентрации диффундирующего элемента к границам слоя жидкой фазы, и реакционного взаимодействия железной основы с расплавом цинка. Каждый из этих процессов протекает с определенной скоростью и в зависимости от соотношения скоростей обоих процессов формирование диффузионного слоя развивается либо по схеме атомной диффузии, либо по схеме реакционного диффузионного взаимодействия.

Независимо от рассмотренных выше механизмов образования железоцинковых интерметаллических фаз, образующих структуру горячих цинковых покрытий, их вид и природа определяются одинаково на диаграмме состояния системы железо — цинк.

М. Хансен и К. Андерко[1] обобщили исследования равновесной диаграммы системы железо — цинк, положив в основу наиболее достоверные работы, выполненные с применением различных физико-химических методов исследования (рис. 46). В богатой цинком части си-

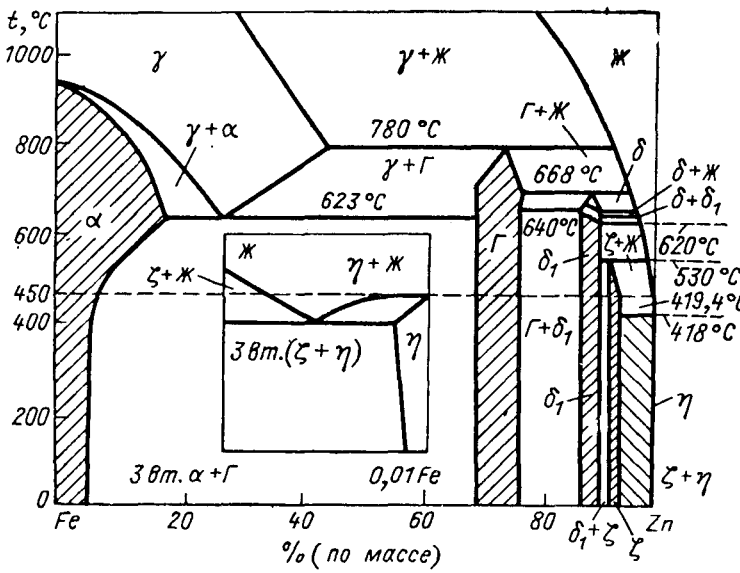


Рис. 46. Диаграмма состояния системы железо—цинк

стемы железо — цинк установлены следующие интерметаллические фазы.

Гамма (Г)-фаза с содержанием железа 20—28% и приблизительной формулой Fe_5Zn_{21} имеет объемноцентрированную кубическую решетку с очень большими параметрами ($\alpha = 8{,}9560 \div 8{,}9997$ Å).

Дельта (δ_1)-фаза ($FeZn_7$), находящаяся в интервале концентрации железа 7—11,5%, имеет гексагональную решетку с размерами элементарной ячейки $a = 12{,}8$ Å, $c = 157{,}6$ Å.

Дзета (ζ)-фаза с наибольшим содержанием цинка и 6—6,2% железа имеет формулу $FeZn_{10}$, моноклинную

[1] Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т. II. М. Металлургиздат, 1962, 607 с.

решетку с параметрами: $a=3{,}65$ А, $b=7{,}71$ А, $c=5{,}05$ Å, $\beta=178°44'$.

Кроме указанных трех интерметаллических фаз, на диаграмме можно обнаружить в прилегающей к железу

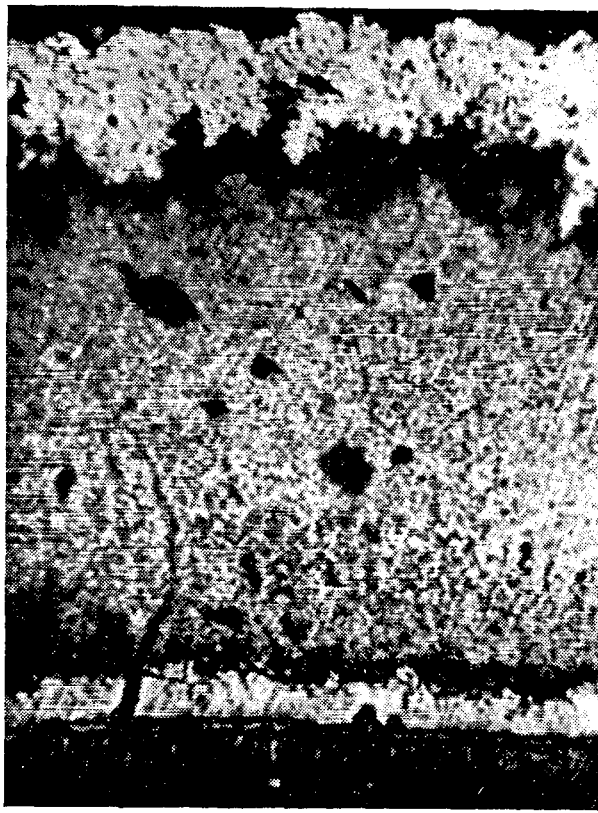


Рис. 47. Микроструктура цинкового покрытия стали Ст2, полученного при 430—450° С в расплаве чистого цинка

области существование твердого раствора цинка в железе (α) с предельной концентрацией $\sim 20\%$ Zn, имеющего объемноцентрированную кубическую решетку с параметром $c=2{,}862 \div 2{,}914$ Å; η-фазы, растворимость железа в которой составляет 0,003%. Она имеет гексагональную плотную решетку с параметрами: $a=2{,}6600$ Å; $c=4{,}9379$ Å, $c/a=1{,}8563$.

В области концентрации между ζ-фазой и η-фазой находится гетерогенная область эвтектики (ζ+η).

В промежуточных областях между фазами γ—δ и δ—ζ, находятся гетерогенные области перитектик (Г+ + δ_1^*) и (δ_1+ζ).

Согласно диаграмме состояния системы железо — цинк в температурном интервале 430—520° С структура цинкового покрытия, образующегося по механизму атомной диффузии, состоит из следующих фаз в их последовательности, начиная с железной основы и доходя до поверхности: α — твердый раствор цинка в железе с содержанием железа до 5% при комнатной температуре; Г, δ и ζ интерметаллические фазы, эвтектика (ζ+η) и находящаяся на поверхности цинковая фаза η.

Многочисленные исследования структуры покрытий, полученных методом погружения в расплавленный цинк, показали, что чаще всего она соответствует равновесной (рис. 47). Но наряду с этим существуют и другие, например структуры покрытий, полученных на стали Ст.2 в температурном интервале 480—520° С в расплаве чистого цинка; на стали Ст.2, полученных при 430—470° С в расплаве цинка, легированного алюминием (0,1—0,2%) и цинковых покрытий, на стали 25ГС при 430—480° С в расплаве чистого цинка. По-видимому, технологические факторы оказывают влияние на процесс получения покрытий, механизм их образования, структуру и свойства.

Факторы, влияющие на структуру и кинетику нарастания диффузионного слоя железоцинковых фаз

Диффузионное взаимодействие твердого железа и жидкого цинка в условиях процесса горячего цинкования приводит к образованию отдельных слоев железоцинковых интерметаллических фаз, толщина и структура которых зависит от условий их образования и от принятой технологии цинкования.

Из факторов, оказывающих определенное влияние, являются: температура цинкового расплава, продолжительность погружения, состав жидкой фазы, состав железной основы и режим дополнительной термической обработки.

Процесс горячего цинкования можно рассматривать как коррозионное разрушение твердого металла в контакте с жидкой фазой. Количественной мерой скорости реакционного взаимодействия для определенной температуры является потеря массы железа на единицу поверхности, которая является функцией времени выдержки в расплаве цинка и выражается уравнением

$$g = at^n,$$

где g — потеря массы;

a и n — константы, не зависящие от времени выдержки в цинке t.

Величины a и n являются функциями температуры, составов железного сплава и цинкового расплава.

Характерной особенностью является существование температурной области, в которой скорость реакции очень высока и подчиняется линейному закону времени

$$g^2 = at.$$

В температурной области, расположенной выше или ниже указанной (см. рис. 48), скорость процесса подчиняется параболическому закону

$$g^2 = at.$$

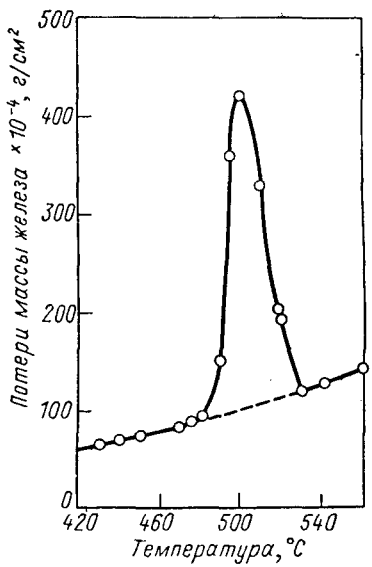


Рис. 48. Зависимость между температурой цинкового расплава и скоростью растворения технически чистого железа

Соответствующие области называются верхней и нижней параболической областью.

На рис. 48 показана зависимость между скоростью растворения технически чистого железа, выраженной потерей массы железа в течение 1 ч, и температурой. Из приведенной зависимости ясно, что область интенсивного растворения железа находится в температурном интервале 480—530° С с максимумом при 500° С. Для интервалов 420—480° С (нижняя параболическая об-

ласть) и 530—560° С (верхняя параболическая область) характерна более низкая скорость растворения железа.

Как было выше упомянуто, константа a является функцией температуры и состава покрываемой стали и цинкового расплава и не зависит от продолжительности выдержки. С продолжительностью выдержки стали в расплаве толщина покрытия хотя и увеличивается, но весьма незначительно, например, при отношении времени 30 : 45 : 60 толщина покрытия увеличивается в отношении 1 : 1,1 : 1,2.

Если в процессе диффузионного взаимодействия образуются одно или несколько интерметаллических соединений в виде резко ограниченных слоев, то с течением времени каждый из них нарастает с различной скоростью. Коэффициент диффузии каждого слоя может быть определен, если концентрации меняются линейно и при определенной температуре разница их остается постоянной. При соблюдении этих условий зависимость количества диффундирующего вещества dg от времени dt можно выразить следующей формулой:

$$dg = DF\frac{\Delta C}{y}dt,$$

где D — коэффициент диффузии;

$\frac{\Delta C}{y}$ — концентрационный градиент в направлении толщины слоя;

F — соответствующее сечение.

Влияние состава цинкуемой стали

Из обычно присутствующих в стали компонентов особый интерес представляют фосфор, углерод и кремний; содержание марганца и серы мало влияет на строение покрытия. При одинаковых условиях цинкования толщина цинкового покрытия на стали с содержанием 0,15% С примерно на 10% больше, чем на стали, содержащей 0,04—0,07% С. Присутствие несколько повышенного содержания кремния приводит к уменьшению толщины цинкового покрытия и обусловливают его хрупкость по сравнению с бескремнистой сталью.

При высоком содержании фосфора (0,15%) наблюдается рост фаз ζ и δ_1, за счет уменьшения толщины η-фазы цинка. Подобно фосфору, кремний способствует

ускорению диффузии железа и быстрому росту фаз δ_1 и ζ. Хрупкость объясняется ростом последней фазы. Только при малой выдержке в расплаве покрытие обладает удовлетворительной пластичностью. Таким образом, можно считать, что в нелегированной стали при обычном способе цинкования повышенное содержание кремния, фосфора или углерода ухудшает пластические свойства покрытия.

Определенное влияние — увеличение скорости роста железоцинковых фаз δ_1 и ζ — оказывают металлы, входящие в состав малолегированных, высокопрочных сталей, все шире применяемых в строительстве. По своей эффективности добавки располагаются в следующем порядке: 0,1% V; 0,2% Cr; 0,2% Ni и 0,5% Mn. Положительный эффект вводимых добавок проявляется при обычно рекомендуемой для горячего цинкования температуре 450° С, но сохраняется также при снижении температуры до 430° С.

Влияние состава цинкового расплава

Сопутствующие обычно цинку примеси и присутствующие в расплаве олово, висмут, сурьма, свинец, кадмий оказывают незначительное влияние на образование и рост железоцинковых фаз, а также на толщину и пластичность покрытия. В некоторых случаях специально вводят небольшие количества добавок, влияющих соответствующим образом на кристаллизацию цинкового расплава. Так, например, при введении в расплав 0,5% Sn на поверхности образуются крупные блестки («мороз»). При добавлении в расплав 0,3% Sb на оцинкованной поверхности образуются менее крупные блестки. Блестящие цинковые покрытия, а также «мороз» не могут служить критерием для оценки их качества. Получение того или иного покрытия определяется его назначением: декоративное или техническое. Для технических целей в основном получают матовые покрытия.

Свинец в качестве примеси в цинке марки Ц3 присутствует в количестве до 1%. При температуре 450° С он полностью растворяется в жидком цинке, но при более низкой температуре частично оседает на дно. Примесь свинца оказывает незначительное влияние на течение процесса, хотя при 0,5% Pb цинковое покрытие получается несколько темным. Примеси кадмия (0,2%)

подобно сурьме увеличивают растворимость железа в цинке. Мышьяк даже в малых количествах (0,01% в Ц3) считается вредной примесью, увеличивающей хрупкость покрытия. Медь еще в меньших количествах (0,005%) оказывает благоприятное влияние, уменьшая толщину интерметаллического слоя.

Часто в цинковый расплав специально вводят небольшие количества алюминия, оказывающего заметное влияние на течение процесса в целом, на фазовый состав и свойства покрытия. При добавлении в цинковую ванну 0,05% Al на зеркале расплава создается защитная окисная пленка, уменьшающая или полностью предупреждающая угар цинка. Предполагают, что при добавлении 0,2% Al образуется тонкая пленка примерного состава Al_5Fe_2, которая практически не растет даже при значительном увеличении, содержащая алюминия в расплаве, например, до 5%. Образующаяся пленка резко тормозит скорость растворения железа и образования железоцинковых сплавов вплоть до полного их исчезновения и покрытие состоит из пластичного цинка, прочно сцепленного с основой.

Влияние скорости выгрузки деталей из цинковой ванны и применения механизированных средств на формирование цинковой η-фазы

Цинковая η-фаза в структуре покрытия образуется в результате затвердевания цинка, стекающего по поверхности покрываемых изделий в момент их выгрузки. Толщина и равномерность η-фазы зависят от скорости охлаждения, которая обусловлена скоростью выгрузки из ванны и применением механизированных средств.

Применение механизированных средств для регулирования толщины цинковой фазы (выжимные вальцы, центрифуги, вибраторы и др.) способствует уменьшению расхода цинка, обеспечивает равномерность покрытия и лучший внешний вид. Толщина η-фазы в этом случае может быть сведена до минимума или она полностью исчезает, как, например, при центрифугировании покрытий или применении вибраторов. Цинковое покрытие образуется в результате диффузии, и его коррозия под действием атмосферы или воды определяется электрохимическими свойствами железоцинковых фаз.

Хотя в последнее время широкое распространение получили такие методы травления, при которых на поверхности обрабатываемых изделий не остается продуктов травления и влаги, во многих случаях погружение цинкуемых изделий в расплав осуществляется через слой флюса[1]. Назначение флюса сводится к удалению продуктов реакции железа с травильными растворами, не полностью удаляемыми при промывке, а также окислов, которые появляются на поверхности протравленного железа под действием влаги и кислорода воздуха. Флюсы также способствуют смачиванию поверхности железа расплавленным цинком, уменьшая его поверхностное натяжение.

При горячем цинковании флюс, как правило, состоит из хлористого аммония и хлористого цинка. Полагают, что при взаимодействии флюса с расплавленным цинком образуются комплексные соединения по реакциям:

$$Zn + 2NH_4Cl \rightarrow Zn(NH_3)_2Cl_2 + H_2,$$

$$Zn(NH_3)_2Cl_2 \rightarrow ZnNH_3Cl_2 + NH_3.$$

Восстановление окислов железа может протекать по реакциям:

$$FeO + NH_4Cl \rightarrow FeOHCl + NH_3,$$

$$FeOHCl + ZnNH_3Cl_2 \rightarrow FeCl_2 + ZnOHCl + NH_3.$$

Аналогично реагируют и окислы цинка. По имеющимся литературным данным, железо растворяется во флюсе в 3 раза быстрее, чем в расплавленном цинке и, несмотря на незначительную продолжительность контакта с флюсом, определенное количество его переходит в гартцинк. При цинковании с расплавленным флюсом наиболее целесообразно применять двойную соль хлористого цинка с хлористым аммонием ($ZnCl_2 \cdot 3\,NH_4Cl$) с добавкой 6% глицерина.

Цинкование с ее «подсушенным флюсом» заключается в том, что перед погружением изделия в ванну цинкования концентрированный раствор флюса предварительно подогревают и осушивают. Флюс состоит из 9% хлористого аммония, остальное — хлористый цинк. Для

[1] Подготовка поверхности перед покрытиями изложена в гл. I.

лучшего омывания поверхности железа флюсом в раствор добавляют 1—2% глицерина, содержание соли 30 г на 100 $см^3$ воды. Предельное количество железа в растворе 5,68 г/л; при большем содержании его осаждают гидроокисью аммония в присутствии перекиси водорода. Раствор нагревают до 100° С, что способствует высушиванию флюса и удалению водорода, поглощенного при травлении.

Исходя из изложенного следует различать два способа флюсового цинкования — мокрое и сухое. При мокром цинковании травленые промытые листы мокрыми погружают в цинковый расплав через находящийся на поверхности ванны расплавленный флюс. Один хлористый цинк не может при этом играть роль флюса; находясь длительное время на поверхности расплавленного цинка, хлористый цинк превращается в основную соль. При дополнительном введении NH_4Cl который разлагается на NH_3 и HCl, высвободившийся NH_3 связывается с $ZnCl_2$ в комплекс.

При сухом цинковании флюс находится в отдельной ванне. В данном случае в качестве флюса используют один хлористый цинк, иногда с небольшой добавкой хлористого аммония. Стальной лист проходит через концентрированный раствор $ZnCl_2$. Сушка флюса должна быть быстрой, оптимальной считается температура в пределах 150—200° С. В процессе сушки флюс теряет большую часть воды. Поскольку такой флюс действует слабее, необходимо более тщательно подготавливать поверхность стали — она должна быть хорошо обезжирена и протравлена.

При мокром цинковании травильное действие флюса примерно в 2 раза выше, чем при сухом, и протекает в области температур от 100° С до температуры цинкового расплава. Мокрым способом можно удалить все дефекты обезжиривания и травления. При сухом цинковании положительное влияние оказывает добавляемый иногда к расплаву алюминий в количестве до 0,2%, который предотвращает поверхность цинкового расплава от окисления. Такое действие алюминия объясняется его большим сродством к кислороду (теплота реакции 380 ккал/моль вместо 85 ккал для ZnO). Кроме того, незначительные количества алюминия в цинке позволяют окислам алюминия (Al_2O_3) создать тончайшую пленку ($\sim 10^{-5}$ см), которая защищает находящиеся под

ней слои расплава от дальнейшего окисления. Визуально эта пленка не видна и создается впечатление, что цинк сохраняет свой блеск. При мокром способе цинкования нельзя вводить в ванну алюминий в количествах, превышающих 0,02—0,03%, так как он реагирует с солями флюса, образуя соединения $AlCl_3 \cdot NH_3$, которое при температуре флюса находится в газообразном состоянии.

При сухом цинковании также наблюдаются небольшие потери алюминия в результате его реакции с кристаллизационной водой сухого флюса. Образующийся на входной стороне так называемый цинковый пепел состоит в значительной степени из Al_2O_3. Для пополнения потерь алюминия его вводят с избытком (1,5% от массы цинка), причем толщина алюминиевой окисной пленки и фазовый состав цинкового покрытия при этом не меняются.

Цинкование листов

Механизированный процесс цинкования листов состоит из следующих операций: травление, флюсование, сушка, цинкование, укладка оцинкованных листов. Травильный раствор проходит между отдельными листами, расположенными в специальных корзинах. Травление чаще осуществляется в 6—10%-ной серной кислоте при температуре 45—65° С в течение 20—30 мин. После травления листы укладывают в 5—13%-ный раствор хлористого цинка, а затем во флюсовую ванну агрегата цинкования с раствором хлористого цинка. Раз в неделю производится полное обновление ванны. После обработки во флюсе листы сушат при такой температуре, при которой не происходит разложение флюса, характеризующееся появлением в середине листа ржавой окраски. У входа листа в сушильную печь поддерживают температуру около 150° С, в середине 280° С и в конце 300° С.

Цинкование в зависимости от толщины листа осуществляется при следующих оптимальных температурах:

Толщина листа, мм	0,5—0,7	0,8—0,9	1 и более
Температура, °С	435—445	430	420

Движение листов в цинковальной ванне осуществляется непрерывно при скорости 3—40 м/мин, длитель-

ность его пребывания 5—30 с. После выхода из цинковальной ванны и охлаждения листы поступают к правильной машине. При мокром цинковании лист проходит ванну с солянокислым раствором *1* и отжимные ролики *2* (рис. 49). С помощью пары валков *3* через флюсовую коробку *4* по направляющей решетке лист подводится к одной или двум парам приводных валков, расположенных у дна цинковальной ванны. Для тонких

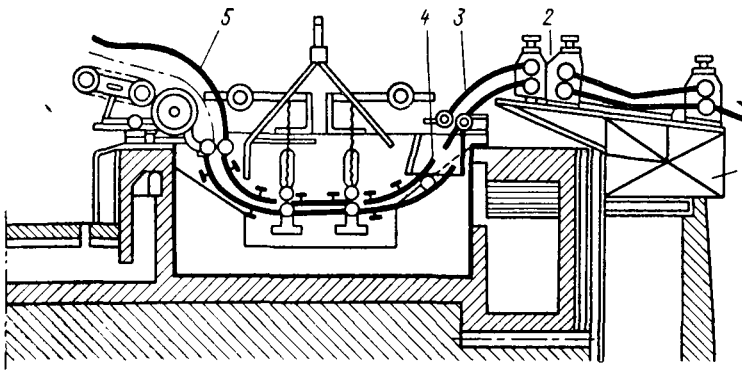


Рис. 49. Оборудование механизированной ванны горячего цинкования

листов достаточна одна пара валков. Лист, выходящий из направляющих валков, по направляющей решетке подходит к выводящим валкам *5*, которые частично погружены в цинковальную ванну.

Валки цинковальной установки изготовляют из стали примерного состава: 0,5—0,6% C; не более 0,03% Si; 0,55—0,80% Mn; 0,015—0,04% P и 0,03—0,05% S. Исходный диаметр валков 250 мм. В процессе эксплуатации валки изнашиваются из-за воздействия жидкого цинка, поэтому их периодически перетачивают до минимально допустимого диаметра (175—150 мм).

Цинковальные ванны чаще имеют прямоугольную форму с минимальным количеством сварных швов. Масса цинка в ванне в 20—50 раз больше массы листов, проходящих через ванну за 1 ч. Средний срок службы цинковальной ванны примерно 1 год.

Цинковальные ванны изготовляют из стальных листов с минимальным содержанием углерода и кремния. В США для этой цели часто используют чистое армкожелезо. Производство оцинкованного листа на агрега-

тах полистного цинкования постепенно вытесняется непрерывным цинкованием полосы. В настоящее время производство оцинкованного листа во всем мире составляет 10—15% от общего выпуска полосовой и листовой оцинкованной продукции.

Цинкование непрерывной полосы

В СССР и технически развитых капиталистических странах наблюдается тенденция к замене метода горячего цинкования листа на горячее цинкование непрерывной полосы. Эта тенденция особенно резко выражена в США и Японии. В 1960 г. в США в эксплуатации находились 37 линий непрерывного горячего цинкования стальной полосы и монтировались еще 7 линий. В Японии в 1958 г. производство оцинкованного листа составляло 1244 тыс. т, в том числе на линиях непрерывного цинкования 324 тыс. т. В 1965 г. производство оцинкованного листа возросло до 1800 тыс. т, в том числе на непрерывных линиях 900 тыс. т, т. е. увеличилось в 2,8 раза.

Процесс непрерывного горячего цинкования ведут двумя способами: с отжигом в печах, включенных в линии цинкования (линии Сендзимира), и с отжигом в отдельно стоящих отжигательных печах (линии Кука — Нортмана). В линиях Сендзимира обезжиривание и очистка холоднокатаной полосы производится путем окислительного нагрева до температуры 470—480° С. Образующаяся при этом тонкая окисная пленка восстанавливается при последующем отжиге в восстановительной атмосфере. Освобожденную от окисной пленки полосы охлаждают до 480—520° С и погружают в ванну цинкования, уменьшая тем самым расход тепла на нагрев цинка до его рабочей температуры. Таким образом, в линиях Сендзимира отсутствует операция флюсования.

На рис. 50 приведена схема установки для цинкования, по способу Сендзимира, производительностью 115 тыс. т в год. Длина линии 220 м, ширина 14 м. Общая продолжительность всех процессов 2,5—3,5 мин. На этой установке температура окисления 455° С, температура восстановительного отжига 700—730° С и температура нормализации 900—950° С. Из охлаждающей части полоса выходит с температурой около 500° С.

В расплавленный цинк полоса поступает с темпера-

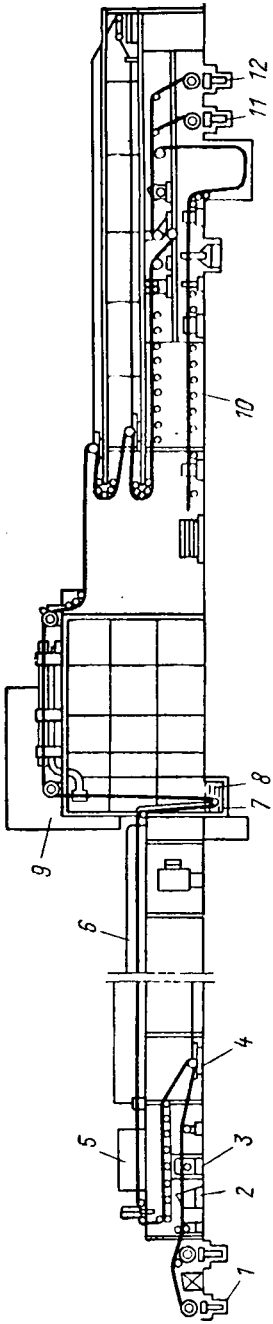


Рис. 50. Схема современной линии цинкования по методу Сендзимира:
1 — разматыватель полосы; *2* — ножницы для резки полосы; *3* — электросварочный аппарат; *4* — тянущая станция; *5* — окислительная печь; *6* — печь для термической обработки; *7* — устройство для ввода полосы в расплавленный цинк; *8* — цинковальная ванна; *9* — установка для охлаждения; *10* — устройство для резки полосы на листы; *11* и *12* — моталки

турой на 40—50° С выше температуры плавления цинка. В ванну добавляют эвтектический сплав Zn—Al (90—95% Zn, 5—6% Al); чтобы предупредить образование толстого промежуточного слоя $FeZn_7$ и получить покрытие с хорошим блеском. Толщина промежуточного слоя составляет около 7% от общей толщины покрытия.

На выходе из ванны полоса охлаждается воздухом от трех вентиляторов. Затем воздухом от двух цилиндрических компрессоров удаляют размоченный осадок окиси цинка. Для предупреждения окисления полосу пропускают через пассивирующий раствор 15%-ной хромовой кислоты при температуре 85° С.

Линия цинкования Кука — Нортмана состоит из трех секторов:

1) подачи полосы, включающей разматывание рулонов и сварку концов;

2) предварительной обработки поверхности цинкования, охлаждения и химической обработки;

3) выдачи готовой продукции в виде рулонов или листов.

Во втором секторе установлены ванны для обезжиривания, травления и

промывки, флюсования при температуре 80° С в смеси хлористого цинка и хлористого аммония с последующей сушкой и нагревом металла до температуры 260° С. Разогрев ванны цинкования осуществляется с помощью индукторов. Разработан также способ цинкования в присутствии алюминия, который путем перемешивания равномерно распределяют в цинковом расплаве, цинкуемую полосу отжигают в печи с восстановительной атмосферой до такой температуры, чтобы не требовалось дополнительно нагревать ванну цинкования.

На линиях непрерывного цинкования Сендзимира и Кука — Нортмана скорость прохождения полосы достигает 100 м/мин, а иногда и больше. Для цинкования предпочтительно прокатывать полосу из кипящей стали, поскольку поверхностный обезуглероженный слой замедляет реакцию между железом и цинком, а отсутствие в поверхностном слое карбидов предотвращает образование промежуточного железоцинкового сплава. Этому способствует также введение в цинковый расплав таких элементов, как алюминий, свинец и кадмий.

Наличие 0,16% Al в цинковом расплаве подавляет тенденцию к росту промежуточного железоцинкового сплава при повышенной температуре. При более низкой концентрации алюминия заметного эффекта не наблюдается. Для получения красивой поверхности с равномерно распределенными блестками в ванну цинкования вводят свинец или олово в количестве около 1%. Внешний вид оцинкованной полосы зависит также от состояния холоднокатаной поверхности. Лучший блеск покрытия получается на более тонкой полосе с гладкой поверхностью.

Оцинкованная полоса хорошо поддается различной степени деформации без отслаивания покрытия, поэтому находит широкое и разнообразное применение: в устройствах для кондиционирования воздуха, для отопления и вентиляции, для изготовления сборных и клепаных водосточных труб, в производстве предметов домашнего обихода и др.

Цинкование проволоки

Оцинкованная стальная проволока имеет весьма разнообразное применение. В зависимости от назначения различают проволоку:

1) канатную — для морских и авиационных канатов;

2) морскую — для стоячего морского такелажа;

3) семафорную — для семафоров и подвески троллей;

4) для сталеалюминиевых проводов;

5) бронекабельную — для бронирования электрических кабелей;

6) телеграфную — для телеграфных линий связи;

7) торговую — для прочих надобностей.

В зависимости от сорта и диаметра проволоки ГОСТами предусмотрена толщина слоя цинка от 25 до 170 г/м² (3,5—24,5 мкм).

Горячее цинкование проволоки — это старый технологический процесс, включающий следующие основные операции: 1) разматывание; 2) травление в соляной кислоте, 3) промывание в воде, 4) флюсование, 5) цинкование, 6) охлаждение, 7) намотка.

В зависимости от размера проволоки современные агрегаты строят для одновременного цинкования 20 или 24 проволок. В некоторых случаях стальную проволоку цинкуют в цинке, легированном алюминием (~0,2%). Цинковое покрытие при этом способе составляет 30—80 г/м² и состоит из чистого цинка — железоцинковые фазы в покрытии отсутствуют. Иногда оцинкованную проволоку сразу после выхода из ванны цинкования подвергают кратковременному нагреву при температуре, несколько превышающей температуру цинкования. В этом случае оцинкованная проволока подвергается обтирке углем, а толщина покрытия составляет 200—250 г/м². Все покрытие при этом составляют железоцинковые фазы, цинковая η-фаза отсутствует, сцепление с железной основой прочнее, чем без термической обработки.

Наиболее толстый слой покрытия (от 300 до 350 г/м²) получается при предварительном цианировании поверхности (способ Крапо); легированный слой составляет 0,1—0,2 от общей толщины покрытия, но покрытие при изгибе не отслаивается. Проволоку из малоуглеродистой стали обычно пропускают через свинцовую ванну при температуре 700—800° С, которая на стороне выхода проволоки покрыта слоем расплавленной соли, содержащей цианистый калий в смеси с хлористым и углекислым натрием. В таком расплаве проволока выдерживается около 15 с при температуре 650—700° С.

Цинкование труб

Горячее цинкование труб осуществляется в длинных, глубоких механизированных ваннах, обеспечивающих большую поверхность нагрева. Процесс может осуществляться с нашатырным спиртом или с высушенным флюсом. Для водопроводных труб толщина покрытия достигает 40—50 мкм.

Подготовка поверхности состоит в травлении в серной или соляной кислоте, причем хорошее протравливание внутренней поверхности достигается при помощи механизированных приспособлений. С внутренней стороны получается более толстый слой, чем с наружной, причем слой чистого цинка здесь сохраняется поверх железоцинковых фаз, в то время как с наружной стороны слой чистого цинка почти весь снимается в процессе обтирки. В результате легкого изгиба труб в процессе цинкования жидкий цинк стекает к середине и здесь покрытие получается более толстым. Вследствие большей толщины середина труб медленнее остывает, и для предупреждения реакции железа с цинком, которая приводит к росту железоцинковых фаз, трубы автоматически погружаются в вагонетки с охлаждающей водой.

Ванна для цинкования имеет длину 8 м, ширину 0,8 м и глубину 1,2 м. Бóльшая часть ванны заполнена свинцом и только на 30—40 см от поверхности — цинком. Ванны снабжены направляющими поводками, по которым перемещаются трубы. Последние погружают последовательно одну за другой или сразу по 10 штук.

Обтирка труб осуществляется асбестовым шнуром, пропитанным графитом. Расход цинка составляет 9—10% к массе труб; 5—6% идет на покрытие, а около 2% расходуется на образование золы и гартцинка.

Известно, что пластичность труб несколько улучшается с повышением температуры: при 24° С относительное удлинение цинка составляет 2%, при 62° С 7%, а при 145° С от 25 до 50%. Для того, чтобы предупредить отслаивание цинкового покрытия от основы при сгибании трубы подогревают до 100—150° С путем пропускания через них пара.

По имеющимся литературным данным, коррозионная стойкость горячеоцинкованных труб повышается в результате последующей термической обработки или при

термодиффузионном методе нанесения покрытий. Однако термодиффузионный способ недостаточно производителен.

Цинкование мелких изделий насыпью

Винты, болты, гайки и другие аналогичные изделия загружают в перфорированные корзины и травят в 15%-ной соляной кислоте в течение 15 мин, после чего промывают в воде и обрабатывают флюсом, состоящим из

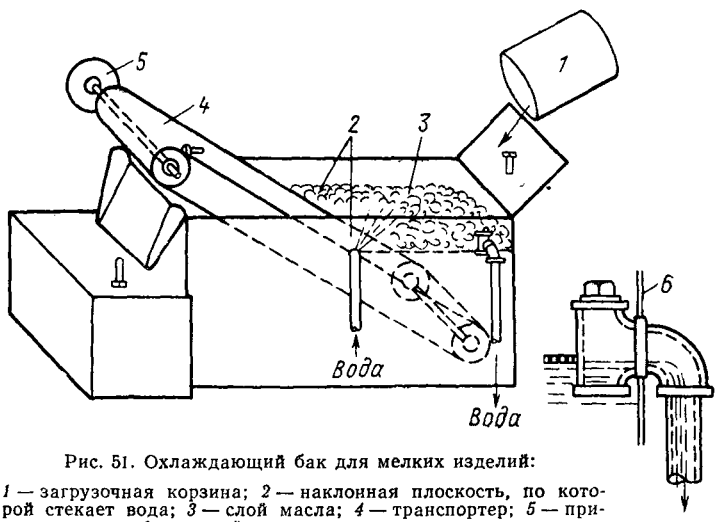


Рис. 51. Охлаждающий бак для мелких изделий:

1 — загрузочная корзина; *2* — наклонная плоскость, по которой стекает вода; *3* — слой масла; *4* — транспортер; *5* — привод; *6* — устройство на стороне стока воды

400 г/л $ZnCl_2$ и 110 г/л NH_4Cl при температуре 80—90° С. Изделия высушивают в течение 10 мин при температуре 150° С и с максимально возможной скоростью (до затвердевания цинка) погружаются в центрифугу для удаления избытка цинка. Число оборотов центрифуги колеблется от 300 до 700 в минуту. Чем больше число оборотов центрифуги, тем меньше толщина покрытия, остающегося на изделиях. Температура цинкового расплава 450—470° С, продолжительность цинкования 2 мин, продолжительность центрифугирования 2 с.

Для придания глянца изделия высыпают в специальное охлаждающее устройство (рис. 51) с проточной водой, имеющей постоянную температуру. На поверхно-

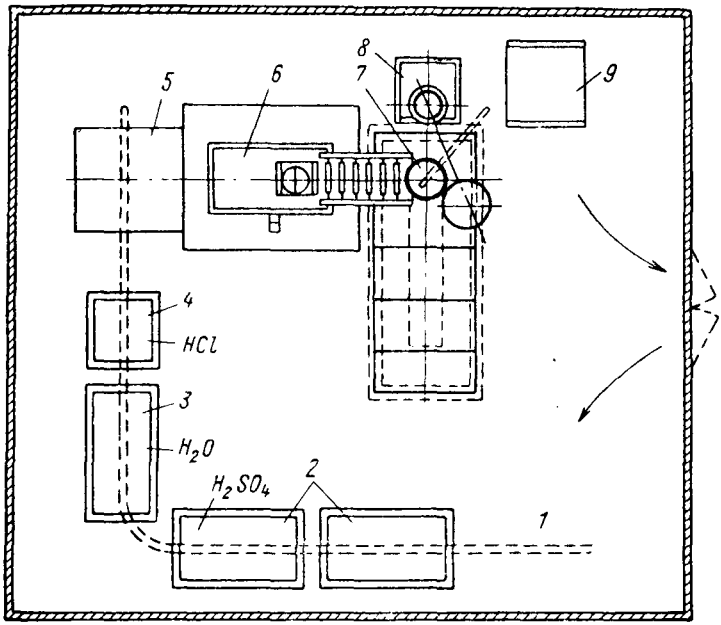


Рис. 52. План расположения установки для цинкования мелких изделий:

1 — монорельс; *2* — ванны для травления; *3* — промывная ванна; *4* — ванна с соляной кислотой; *5* — сушильный стол; *6* — цинковальная ванна; *7* — центрифуга; *8* — бак для охлаждения; *9* — стол для сортировки

сти воды имеется масляный слой, который регулирует скорость охлаждения. На рис. 52 приведен план расположения оборудования для цинкования мелких изделий.

Повышение коррозионной стойкости горячих цинковых покрытий в результате диффузионного отжига

По литературным данным, коррозионная стойкость цинковых покрытий зависит от их толщины и не зависит от метода нанесения покрытий. Такое положение подтверждено длительными (17—25 лет) натурными испытаниями в США, Англии и других странах (рис. 53). В то же время установлена тесная зависимость между степенью загрязнения промышленной атмосферы (SO_2, Cl^-) и скоростью протекания коррозионного процесса (табл. 17).

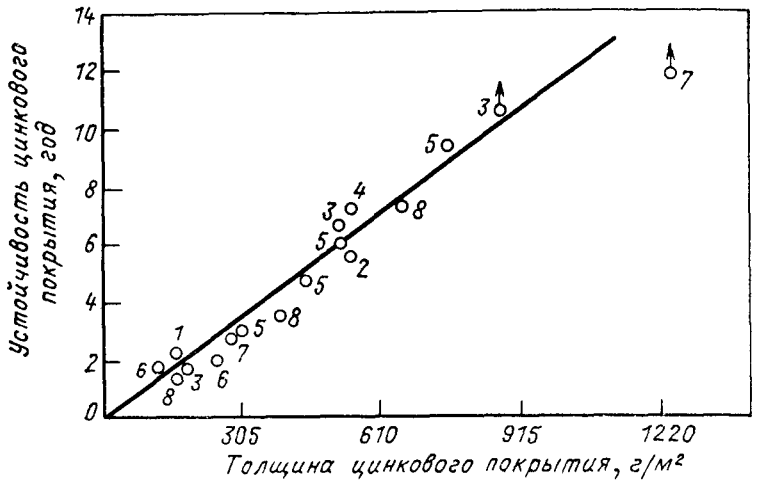


Рис. 53. Зависимость коррозионной стойкости цинковых покрытий, полученных различными методами, от их толщины:

1 — шерардизация; *2, 3, 4* — электролитный метод; *5* — горячее цинкование; *6, 7, 8* — металлизация

Кроме более высокой коррозионной стойкости цинка по сравнению с железом, весьма существенным преимуществом цинковых покрытий является их сильно электроотрицательный потенциал, поэтому в местах пор или других нарушений сплошности покрытия цинк электрохимически защищает железо от коррозии, являясь анодом в гальванической паре с железом. Лучшая коррозионная стойкость в атмосфере по сравнению с железом обусловлена образованием на цинке продуктов коррозии, имеющих сильно выраженные протекторные свойства.

Таблица 17

Влияние степени загрязнения атмосферы на скорость коррозии

Степень загрязнения	Количество сернистого газа[1], мг	Скорость коррозии, мкм/год	
		стали с 0,07% Cu	цинка
Слабая	0,52	55,9	1,9
Средняя	1,12	67	3,6
Сильная	2,02	97	6,1
Очень сильная	4,02	129	11,7

Примечание. Испытания проводились на четырех станциях. [1] Адсорбированного за день поверхностью в 100 см².

В целях увеличения срока службы горячих цинковых покрытий часто прибегают к увеличению их толщины, что удается в значительной степени для малолегированной стали. Из такой высокопрочной малолегированной стали, как известно, сейчас изготовляют различные строительные конструкции.

Одним из существенных недостатков горячих цинковых покрытий является их многофазная структура, которая снижает коррозионную стойкость, особенно в атмосфере, загрязненной промышленными газами. Кроме того, многофазная структура снижает механические свойства оцинкованных конструкций и некоторые технологические параметры поверхности. Представляется весьма заманчивым путем диффузионного отжига горячих цинковых покрытий вместо многофазной, гетерогенной структуры получить однофазную структуру на основе δ_1-фазы; в литературе приводятся данные, потверждающие положительную роль такого отжига. Для примера в табл. 18 приведен химический состав сталей, подвергнутых такому отжигу.

Таблица 18

Химический состав оцинкованных сталей

Марка стали	Химический состав, %					
	C	Mn	Si	Cr	S	P
Ст3	0,025—0,035	0,5—0,8	0,17—0,37	—	0,45	0,45
30ХГСА	0,25—0,35	0,8—1,1	0,8—1,1	0,8—1,1	—	—
65Г	0,6—0,7	0,9—1,2	0,9—1,2	—	—	—

Цинкование осуществлялось в расплавленном цинке и в цинке, легированном 0,2% Al. Отжиг проводился при температуре 500, 600 и 660° С в течение 1—15 мин.

Для сравнения термически обработанных и необработанных образцов исследовали микроструктуру и фазовый состав металлографическим, рентгеноструктурным и микротвердостным методами, проводили различные ускоренные испытания, электрохимические измерения в различных средах, измеряли твердость и различные технологические параметры покрытий. Характер диффузионного воздействия при горячем цинковании исследовали на избранных конструкционных материалах — Ст3,

30ХГСА и 65Г — в расплаве чистого цинка и цинка, легированного 0,2% Al. Была установлена возможность получения трех основных видов покрытий:

1. Покрытия, типичного для нижней параболической области (цинкование стали Ст3 в расплаве цинка при температуре 450° С).

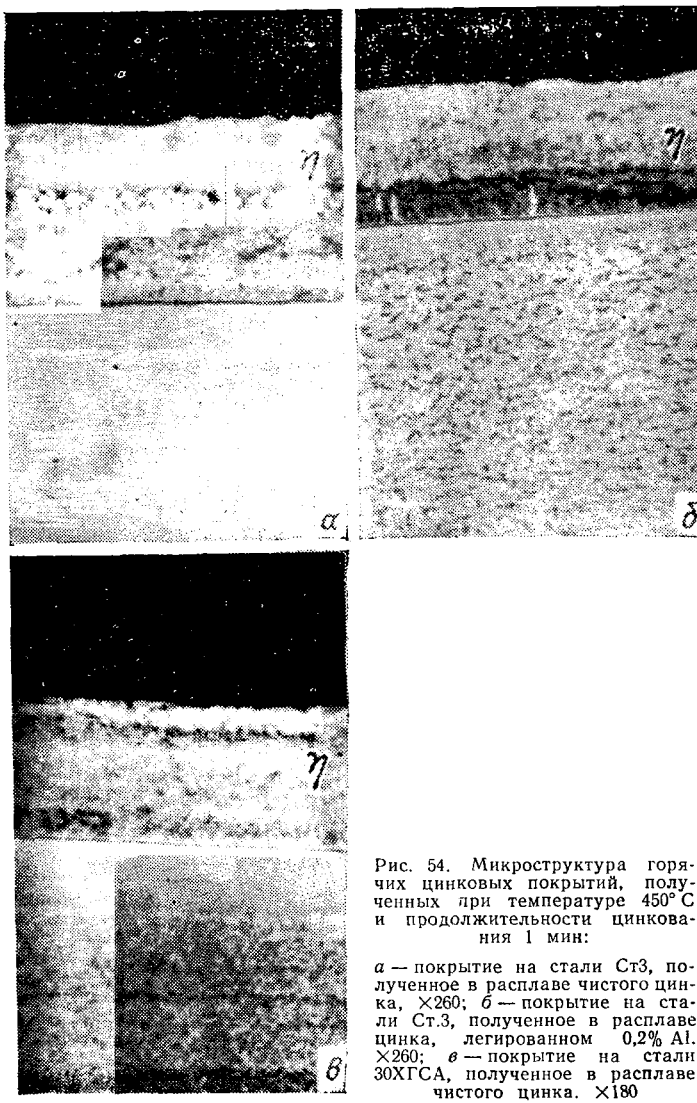


Рис. 54. Микроструктура горячих цинковых покрытий, полученных при температуре 450° С и продолжительности цинкования 1 мин:

а — покрытие на стали Ст3, полученное в расплаве чистого цинка, ×260; *б* — покрытие на стали Ст.3, полученное в расплаве цинка, легированном 0,2% Al. ×260; *в* — покрытие на стали 30ХГСА, полученное в расплаве чистого цинка. ×180

2. Покрытия, типичного для температурной области ускоренной коррозии железа (цинкование стали 30ХГСА или 65Г в расплаве цинка при температуре 450° С).

3. Покрытия с ингибирующим диффузионным слоем (цинкование стали Ст3 в расплаве цинка, легированного 0,2% Al).

Для этих трех основных видов покрытий были проведены металлографические и микротвердостные исследования как в исходном состоянии, так и после термической обработки.

На рис. 54 показаны микрофотографии трех видов исходных структур. Для покрытий, полученных на стали Ст3 при температуре 450° С и выдержке 1 мин, характерно то, что диффузионный слой интерметаллических железоцинковых фаз составляет от $^1/_2$ до $^2/_3$ всего покрытия. Остальную часть покрытия составляет слой цинковой η-фазы. Полученные при тех же условиях, но в расплаве, легированном 0,2% Al, покрытия состоят преимущественно из цинковой η-фазы. Диффузионный слой тонок и в нем не удается разграничить отдельные железоцинковые фазы. Полученные на стали 30ХГСА покрытия значительно толще; отдельные слои не разграничиваются.

Микротвердость отдельных фаз измеряли после пятиминутной выдержки в расплаве при температуре 450° С. Диффузионный слой, примыкающий непосредственно к железу, имеет микротвердость (при нагрузке 15 гс) $H_\mu = 370$ кгс/мм^2 и, по литературным данным, соответствует δ-фазе. Следующий за ним слой имеет твердость $H_\mu = 270$ кгс/мм^2, что соответствует ζ-фазе. Над этим слоем расположен слой цинковой фазы с микротвердостью $H_\mu = 70$ кгс/мм^2.

Покрытия, полученные на стали Ст3 в расплаве, легированном 0,2% Al, состоят из диффузионного слоя, находящегося в непосредственной близости от железной основы, с микротвердостью $H_\mu = 320 \div 360$ кгс/мм^2 и представляющего δ_1-фазу; над ним расположен слой цинковой η-фазы с переменной микротвердостью от 90 до 64 H_μ кгс/мм^2.

Рентгеноструктурные исследования позволили раскрыть фазовое строение горячих цинковых покрытий. Установлено, что с увеличением выдержки в цинковом расплаве более четко выявляются отдельные фазы покрытия. При температуре 450° С судя по межплоскостным

расстояниям и интенсивности линий, цинк присутствует во всех пробах: δ_1-фаза в значительном количестве, особенно при длительной выдержке в расплаве; количество η-фазы не зависит от выдержки.

Дополнительный диффузионный отжиг оказывает существенное влияние на фазовый состав и свойства горячих цинковых покрытий. Образцы трех видов исходных структур были подвергнуты диффузионному отжигу при температурах 500, 600 и 660° С в печи с водородной атмосферой для предохранения цинка от окисления (в промышленных условиях можно применять индукционный нагрев). Продолжительность нагрева при данной температуре варьировалась от 1 до 15 мин.

Структуру термически обработанных покрытий исследовали по ранее принятой методике металлографическим, микротвердостным и рентгеноструктурным методами. Рис. 55 показывает, что под влиянием диффузионного отжига наступают существенные структурные изменения в покрытиях в результате встречной диффузии железа из подкладки и цинка из внешнего слоя η-фазы. Из-за быстрого расхода цинка процесс развивается с преимущественной диффузией железа из основы.

В результате диффузионного отжига полностью исчезает цинковая η-фаза. Структура покрытий полностью состоит из диффузионного слоя железоцинковых интерметаллических фаз.

При температуре термической обработки 500° С и продолжительности до 5 мин наблюдается следующая картина. Для покрытий с исходной структурой № 1 (см. рис. 54. *а*) в непосредственной близости от железной основы, замечается тонкий слой, который при травлении 4%-ным раствором пикриновой кислоты окрашивается в темный цвет. Над ним расположен слой, преимущественно образующий структуру покрытия (см. рис. 55, *а*). Аналогичная картина замечается у покрытий с исходной структурой № 2 (см. рис. 54, *б*).

У покрытий с исходной структурой № 3 (см. рис. 54, *в*) и термически обработанных при 500° С (см. рис. 55, *в*) наблюдается следующая особенность: непосредственно к железной основе расположен тонкий слой, окрашенный в темный цвет. Слой столбчатых кристаллов разделен более светлым слоем. С увеличением продолжительности диффузионного отжига в пределах 10—15 мин промежуточный более светлый слой исчезает. Структура покры-

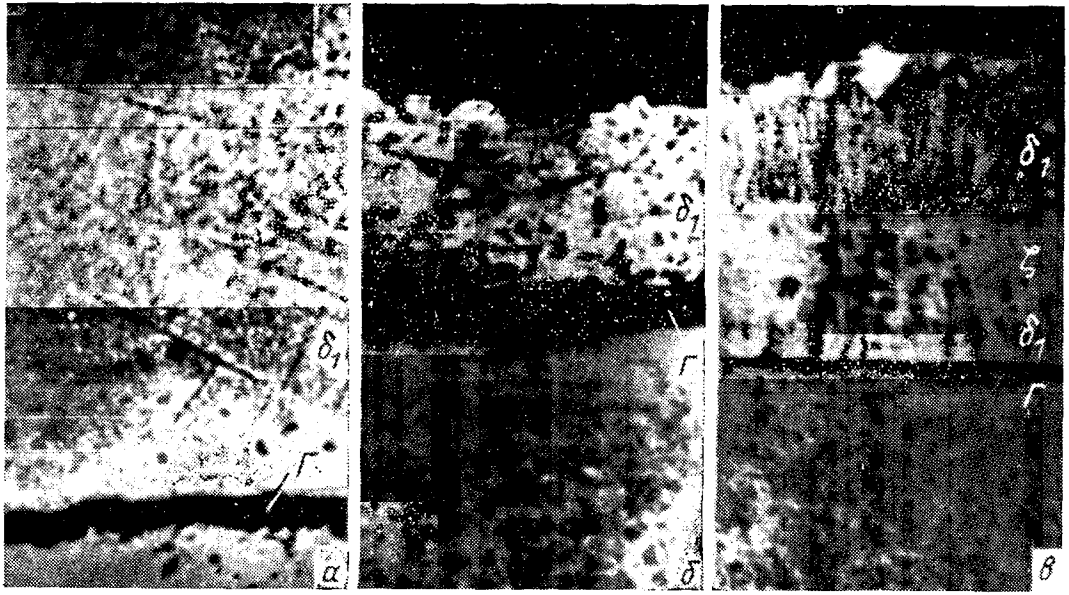


Рис. 55. Микроструктура горячих цинковых покрытий, подвергнутых диффузионному отжигу

тий данного типа, обработанных термически при 500° С в течение 10—15 мин, состоит из гомогенного светлого слоя. С увеличением длительности термической обработки исчезают различия структуры покрытия по отношению к исходной. То же самое наблюдается и при повышении температуры. Покрытия, термически обработанные при 600 и 660° С в течение 5 мин, имеют аналогичное строение, однако, темный слой, примыкающий непосредственно к железной основе, несколько шире. Покрытия, подвергнутые диффузионному отжигу, формируются преимущественно из одного гомогенного светлого слоя. Структура полученных после термической обработки горячих цинковых покрытий представлена преимущественно гексагональной фазой δ_1. Участие Г-фазы в образцах трех видов структур выражено слабо.

Присутствие ζ-фазы в структуре термически обработанных цинковых покрытий с исходной структурой № 3 (сталь 30ХГСА — чистый цинк, температура 450° С) раскрывает механизм фазового превращения, происходящий в результате диффузионного отжига, который основывается на перитектической реакции $\delta_1+\zeta \rightleftarrows \delta_1+\eta$. Протекание процесса влево можно объяснить особенностью структуры исходного покрытия. Как было установлено, структура состоит из цинковой η-фазы, в основную массу которой встроены фрагментированные кристаллы δ_1-фазы.

Для различных исходных структур горячих цинковых покрытий среднее содержание железа после термической обработки зависит от температуры отжига (табл. 19).

Таблица 19

Влияние температуры отжига на содержание железа в покрытии

Исходная структура цинкового покрытия	Содержание железа (%) при режиме термической обработки, °С		
	500	550	600
№ 1 (Ст.3 — цинк)	12,4	17,6	21,6
№ 2 (Ст.3 — цинк+0,2 Al)	12,9	16,4	21,0
№ 3 (30ХГСА — цинк)	12,3	17,2	20,0

Таким образом, можно считать, что в результате дополнительного диффузионного отжига горячих цинковых покрытий удаляются имеющиеся в них фазовые разли-

чия. Отожженые цинковые покрытия состоят в основном из δ_1-фазы и очень тонкой Г-фазы, расположенной непосредственно у железной основы. Максимальная гомогенность достигается в результате отжига в течение 10—15 мин при температуре 500° С. Среднее содержание железа в покрытии при этом составляет 12—13%. При температуре отжига, превышающей 550—600° С, толщина Г-фазы изменяется незначительно и в структуре сохраняется преимущественно δ_1-фаза, но среднее содержание железа в отожженных покрытиях достигает 21%, что свидетельствует о тенденции к дегомогенизации структуры за счет гамма-фазы.

Коррозионная стойкость термически обработанных, гомогенных цинковых покрытий в сравнении с исходными горячими цинковыми покрытиями в различных средах

Наибольший интерес представляет среда, загрязненная сернистым газом, характерная для промышленной атмосферы. В табл. 20 приведен коррозионный индекс $u_к$, характеризующий коррозионную стойкость в такой среде.

Таблица 20

Коррозионная стойкость листового цинка, горячих цинковых покрытий без термообработки и с термообработкой в среде, загрязненной сернистым газом

Покрытие	$u_к \times 10^{-3}$, г/дм²·день
Листовой цинк	74
Горячее цинковое покрытие с исходной структурой:	
№ 1	76
№ 2	78
№ 3	85
Термически обработанное горячее цинковое покрытие с исходной структурой:	
№ 1	38
№ 2	37
№ 3	42

Приведенные в табл. 20 данные свидетельствуют о том, что в результате гомогенизирующего диффузионного отжига коррозионная стойкость горячих цинковых покрытий в среде, содержащей сернистый газ, повышается примерно вдвое, по сравнению с необработанными термически покрытиями. По-видимому, это явление можно объяснить специфической природой гексагональной железоцинковой δ_1-фазой и ее электрохимическим поведением в среде, содержащей сернистый газ.

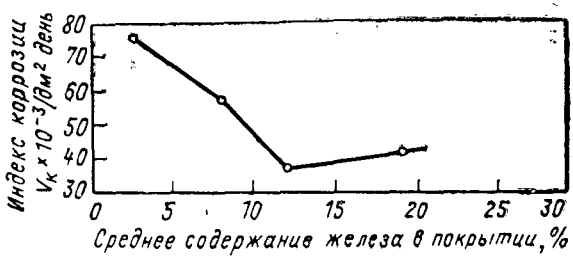


Рис. 56. Изменение скорости коррозии в условиях камеры Кестерника в зависимости от содержания железа

Гомогенизированные цинковые покрытия удовлетворяют требованиям стандартных испытаний в камере с повышенной влажностью и переменной температурой в течение 56 суток, в камере солевого тумана в течение 10 суток и в камере Кестерника в течение 10 суток. В последней наблюдается один минимум содержания железа в покрытии (рис. 56), что соответствует режиму диффузионного отжига при 500° С, при максимальной степени структурной однородности на основе δ_1-фазы. При более высокой температуре отжига наступает дегомогенизация в результате нарастания железоцинковой γ-фазы и коррозионная стойкость ухудшается.

Кинетика саморастворения термически обработанных и необработанных цинковых покрытий 0,1-н растворе серной кислоты при 25° С и аэрировании воздухом показана на рис. 57. В первый момент наблюдается большая скорость саморастворения цинковых покрытий, в дальнейшем она уменьшается. Такое затухание скорости саморастворения покрытий можно объяснить образованием на поверхности пленок из продуктов растворения.

Термически обработанные горячие цинковые покрытия имеют меньшую скорость и большую равномерность

растворения по сравнению с необработанными покрытиями; последние проявляют склонность к язвенной коррозии.

На рис. 58 приведены значения компромиссных потенциалов во времени чистого цинка и железа горячих цинковых покрытий в термически обработанном и необработанном состоянии в растворе сернистой кислоты. Потенциал цинка остается постоянным (—950 мВ), как и потенциал железа (—470 мВ). Самый большой и самый

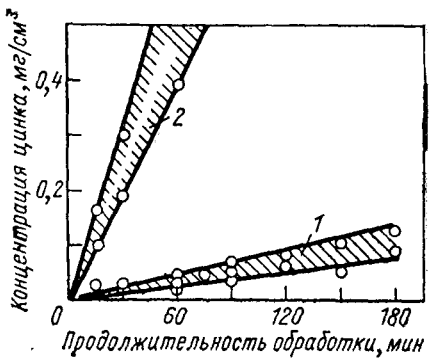


Рис. 57. Кинетика саморастворения покрытий в 0,1-н. растворе серной кислоты:

1 — горячие цинковые покрытия; *2* — термически обработанные при 500° С цинковые покрытия

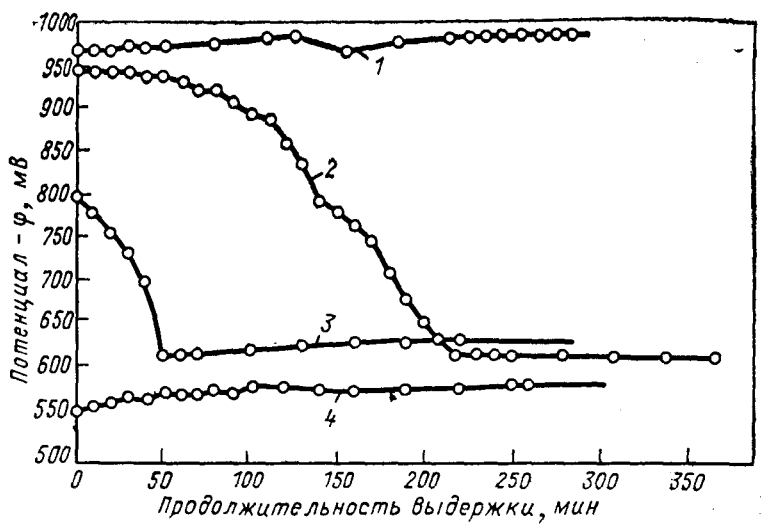


Рис. 58. Изменение компромиссного потенциала покрытий в зависимости от выдержки в 0,1-н. растворе серной кислоты:

1 — чистый цинк; *2* — горячее цинковое покрытие; *3* — термически обработанное при 500° С цинковое покрытие; *4* — Ст.3

быстрый сдвиг потенциала в положительном направлении наблюдается на образцах из горячего цинкового покрытия. Потенциал цинковой фазы с — 950 мВ после 50-мин выдержки в электролите, быстро сдвигается до — 600—550 мВ приблизительно на 120 мин, после чего уже не изменяется. Потенциал термически обработанных покрытий после некоторого сдвига в положительном направлении за первые 20 мин сдвигается приблизительно на 60 мВ (от — 760 до —700 мВ). После выдержки в течение 400 мин в растворе потенциал доходит до — 580 мВ.

Быстрое изменение потенциала горячих цинковых покрытий в положительном направлении к потенциалу железа свидетельствует об интенсивном разрушении цинковой η-фазы в среде, содержащей сернистый газ. Если в качестве критерия коррозионной стойкости принять время, в течение которого потенциал горячеоцинкованного и термически обработанного железа достигает потенциала железа или максимально приближается к этому значению, то при температуре отжига 600° С потенциал — 550 мВ достигается приблизительно за 140—150 мин, а при температуре 500—550° С это значение потенциала достигается приблизительно за 400 мин, что указывает на лучшую коррозионную стойкость в данном электролите.

О роли диффузионного отжига при воздействии сернистой кислоты можно также судить по ходу поляризационных кривых. Как катодная, так и анодная поляризации более резко выражены на оцинкованных образцах, подвергнутых диффузионному отжигу (рис. 59).

На основании этих данных можно оценивать относительную коррозионную стойкость в данном электролите. Более высокая степень поляризации является результатом интенсивного торможения коррозионного процесса, что характеризует лучшую стойкость покрытия против коррозии. Сравнивая катодные и анодные участки поляризационных кривых, можно отметить преимущественную анодную поляризацию, которая особенно сильно выявлена при покрытиях с гомогенизированной структурой. Так, например, при плотности тока 2 мА/см^2 катодная поляризация достигает 60 мВ, а анодная 160 мВ. Преобладающий анодный контроль является специфической особенностью процесса коррозионного разрушения для покрытий, подвергнутых диффузионному отжигу в

растворе сернистой кислоты. Если сравнить деполяризационные характеристики покрытий в электролите, содержащем сернистую кислоту, с характеристиками в 0,1-н. растворе серной кислоты, то можно, установить существенные различия в механизме коррозионных процессов

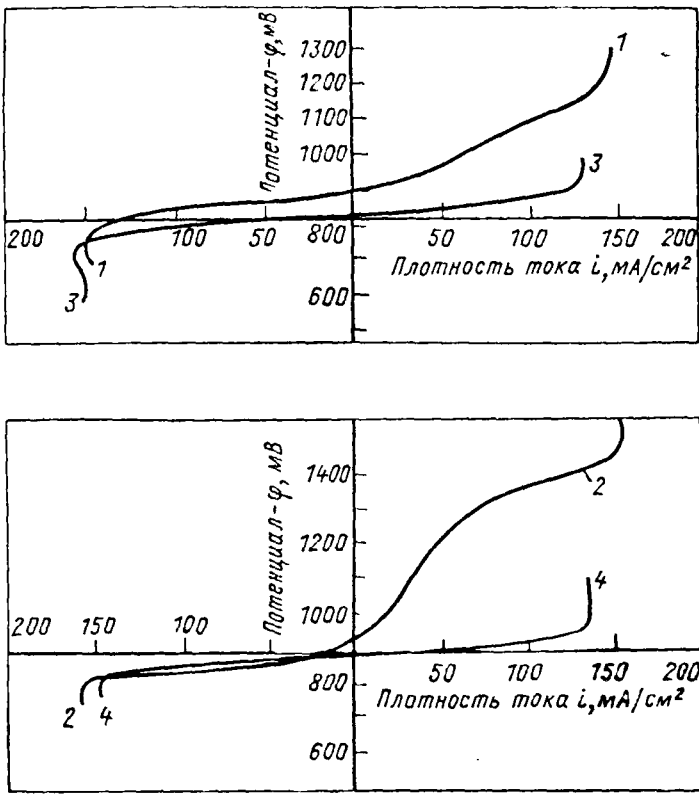


Рис. 59. Катодные и анодные поляризационные кривые:

1 и *2* — исходные структуры соответственно № 1 и 3 горячего цинкового покрытия; *3* и *4* — исходные структуры соответственно № 1 и 3 горячего цинкового покрытия, обработанного термически при 500° С в 0,1-н. растворе серной кислоты

обоих электролитов. В растворе 0,1-н. серной кислоты наблюдается незначительная анодная поляризация и преимущественный катодный контроль. Лучшая коррозионная стойкость цинка и горячих цинковых покрытий по сравнению с покрытиями, подвергнутыми диффузион-

ному отжигу, обусловливается более высоким перенапряжением водорода на цинке и цинковых фазах. Процесс развивается с ясно выраженной водородной деполяризацией и отсутствием пассивирующих продуктов.

Наблюдаемые различия коррозионной стойкости исследуемых материалов в зависимости от вида электролита (серная или сернистая кислота) можно объяснить преимущественной ролью сернистого газа в качестве деполяризатора. Разница в перенапряжении водорода на цинке и железоцинковых фазах определяет поведение покрытий в растворе сернистой кислоты, при котором анодные процессы обеих фаз существенным образом не различаются. Наблюдаемая в растворе сернистой кислоты большая степень катодной поляризации термически обработанных покрытий по сравнению с горячими цинковыми покрытиями, в структуре которых цинковая фаза присутствует как самостоятельный слой, свидетельствует об изменении механизма катодной поляризации. Независимо от сильно выявленного кислого характера электролита (pH$=1{,}0\div3{,}0$), процесс развивается с преимущественной дополяризацией сернистого газа, присутствующего в растворе. Доказательством его непосредственного и преимущественного участия в катодном процессе вместо водорода является наблюдаемая реверсия степени катодной поляризации при цинке и железоцинковой δ_1-фазе. Отличаемая катодная деполяризация сернистого газа на цинке и покрытиях, в которых цинк принимает участие в качестве самостоятельного слоя, противостоит коррозионному разрушению с ясно выраженной водородной деполяризацией (раствор серной кислоты).

Различное анодное поведение покрытий в обоих электролитах также свидетельствует об изменении характера катодного процесса. Водные растворы сернистой кислоты представляют сложные системы, в которых ионы кислоты могут восстанавливаться катодно при относительно положительных значениях потенциала с образованием ионов гипосернистой, тиосерной и других политионовых кислот, а также ионов серы и элементарной серы в коллоидном состоянии. Продукты катодной деполяризации сернистого газа взаимодействуют с ионизированным металлом покрытия в анодных участках с образованием продуктов коррозии значительно сложного переменного состава.

В табл. 21 приведено количество анионов в растворе по истечении 90 мин коррозионного испытания покрытий при исходной концентрации 6,4 мг/мл SO_2.

Таблица 21

Концентрация анионов в растворе после коррозионного испытания

Металлическое покрытие	Содержание в растворе, мг/л			
	SO_2^-	SO_4^{2-}	S^{2-}	$S_2O_4^{2-}$
Горячее цинковое	5,92	2,14	0,2	Следы
Термически обработанное цинковое	5,44	2,37	0,42	»
Чистый цинк	5,40	3,04	0,16	»

На основании электрохимических исследований установлено, что коррозионное разрушение цинка и железоцинковых фаз, а также покрытий на их основе в присутствии сернистого газа не имеет характера сернокислой коррозии. В катодном процессе преимущественное участие принимают ионы сернистой кислоты в качестве более активного деполяризатора. Ввиду небольшой концентрации кислорода в растворе его роль деполяризатора незначительна. Коррозионный процесс развивается с анодным контролем, о чем свидетельствует степень анодной поляризации. Сильно выраженная анодная поляризация покрытий в термически обработанном состоянии указывает на некоторую тенденцию к пассивации покрытий в растворе, содержащем сернистый газ.

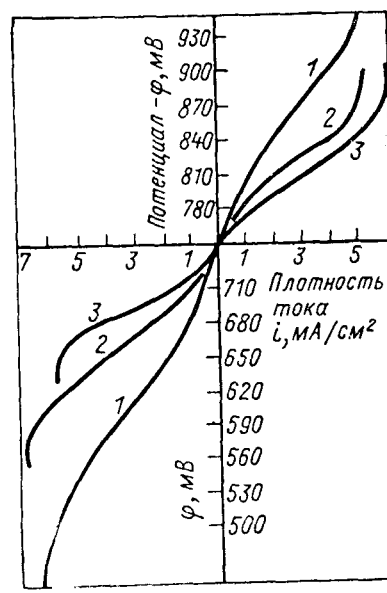


Рис. 60. Поляризационные кривые, снятые в потенциодинамическом режиме, применительно к температуре диффузионного отжига 500 (*1*), 550 (*2*) и 600 (*3*) в электролите, содержащем сернистый газ

Склонность к пассивации, выявляющаяся в уменьшении скорости коррозионного процесса, обычно связана с протеканием определенного катодного процесса и с образованием пассивирующих пленок коррозионных продуктов с фазовым или адсорбционным характером.

На рис. 60 приведены поляризационные кривые, снятые в потенциодинамическом режиме применительно к температуре диффузионного отжига 500, 550 и 600 °С.

С повышением температуры отжига от 500 до 600 °С наблюдается сдвиг катодных поляризационных кривых в направлении более положительных величин потенциала. Сдвиг анодных участков происходит в направлении отрицательных значений потенциала. Приведенные электрохимические характеристики свидетельствуют об уменьшении коррозионной стойкости покрытий при повышении температуры термической обработки. Оптимальную коррозионную стойкость надо ждать от покрытий, термически обработанных при 500 °С.

Электрохимическое поведение покрытий в 3%-ном растворе NaCl

На рис. 61 показана анодная и катодная поляризации горячих цинковых покрытий до и после термической обработки. Диффузионный отжиг обусловливает

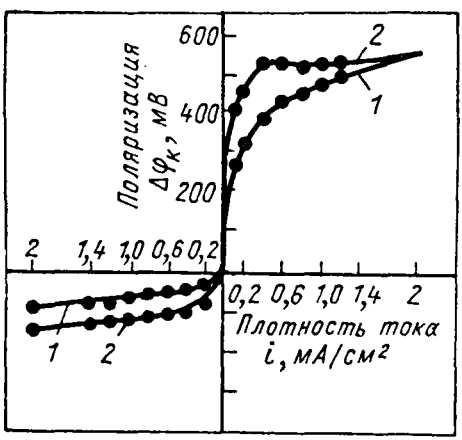


Рис. 61. Степени катодной $\Delta\varphi_к$ и анодной $\Delta\varphi_а$ поляризации, в 3%-ном растворе NaCl, заснятые в гальваностатическом режиме:

1 — горячее цинковое покрытие; *2* — то же, подвергнутое диффузионному отжигу при 500° С

большую степень поляризации, что является признаком лучшей коррозионной стойкости по сравнению с горячими цинковыми покрытиями, не обработанными термически.

При плотности тока 0,2 мА/см² катодная поляризация горячих цинковых покрытий равна 280 мВ, а для термически обработанных 410 мВ. При тех же условиях анодная поляризация равна соответственно 30 и 80 мВ. На

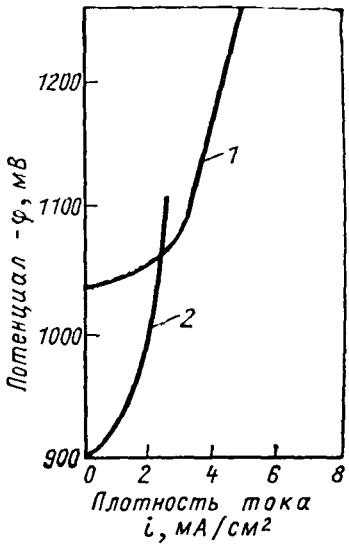


Рис. 62. Катодные поляризационные кривые, заснятые при потенциодинамическом режиме в 3%-ном растворе хлористого натрия:

1 — горячее цинковое покрытие; *2* — то же, обработанное термически при 500° С

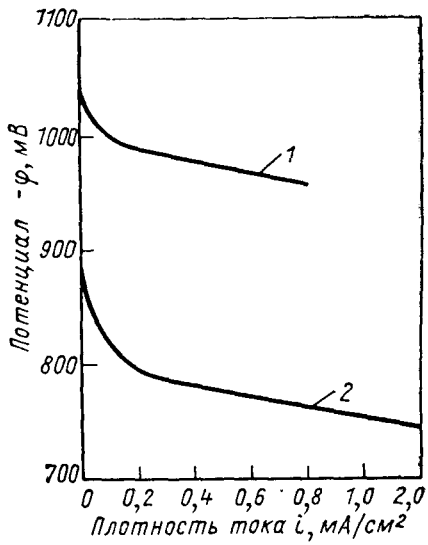


Рис. 63. Анодные поляризационные кривые, заснятые при потенциодинамическом режиме в 3%-ном растворе NaCl:

1 — горячее цинковое покрытие; *2* — то же, обработанное термически при 500° С

рис. 62 приведены катодные поляризационные кривые в потенциодинамическом режиме, а на рис. 63 соответствующие анодные поляризационные характеристики.

Влияние термической обработки на деформируемость горячеоцинкованной стали и адгезию лакокрасочных покрытий

Способность цинковых покрытий после их термической обработки деформироваться вместе с основным металлом, в частности не отслаиваться от него, может быть определена на прессе Эриксена. Глубина подачи пуансона, при которой наблюдается растрескивание покрытия, может служить критерием для суждения стой-

кости покрытия. Данные испытаний для трех видов горячих цинковых покрытий без термической обработки и в термически обработанном состоянии приведены в табл. 22.

Таблица 22

Прочность цинкового покрытия и железной основы

Структура покрытия	Подача пуансона, при котором наблюдается разрушение, мм	
	покрытия	железной основы
Исходная № 1 (Ст.3 — цинк, t=450° С)	5—7	10
Исходная № 2 (Ст.3 — цинк+ +0,2% Al, t=450° С)	10,8	10,8
Исходная № 3 (30ХГСА — цинк, t=450° С)	7,5	7,5
Исходная в термически обработанном состоянии:		
№ 1	10,5	10,5
№ 2	11,2	11,2
№ 3	7,8	7,8

Способность покрытий деформироваться ухудшается с увеличением выдержки цинкуемых изделий в расплаве. Так, при продолжительности цинкования в 1 мин разрушение покрытия наблюдается при подаче пуансона на 5—7 мм, а при выдержке в 2 мин подача пуансона до разрушения сокращается до 2—3 мин. Ухудшенные механические показатели, по-видимому, объясняются присутствием моноклинной ζ-фазы. Относительная часть этой фазы в структуре покрытия увеличивается, в то время как количество γ- и δ-фаз не изменяется с продолжительностью выдержки в расплаве.

Таким образом, можно считать, что деформируемость горячих цинковых покрытий после термической обработки значительно улучшается.

В ряде случаев приходится прибегать к комбинации цинковых покрытий с лакокрасочными. При таких комбинированных покрытиях суммарный срок их защитного действия повышается на 25—50%. Примерами объектов, подвергающихся такого рода покрытиям, могут

служить опоры конструкций высоковольтных линий электропередач, оцинкованные изделия, в которых коррозионная стойкость должна сочетаться с красивым внешним видом, многие конструкции в строительстве и автомобильной промышленности.

Разработка и применение защитных систем из цинкового покрытия в сочетании с лакокрасочным связаны с разрешением плохой адгезии органических покрытий, используемых для оцинкованной стали. Нарушение адгезии органической пленки к основе является в данном случае результатом склонности цинка входить в реакцию с деполимеризованными продуктами органического покрытия. В результате такого взаимодействия на границе двух покрытий образуются продукты с плохой адгезией и повышенной хрупкостью. Для разрешения этой проблемы используют богатые цинком грунты, фосфатирующие грунты, и кальциевые ортоплюмбатные краски.

Специфическое фазовое строение горячих цинковых покрытий в термически обработанном состоянии и, в частности, отсутствие цинковой η-фазы в качестве самостоятельного слоя определяет ряд ценных их свойств. Термически обработанные покрытия имеют матовый серый цвет, который является результатом сильно развитой поверхности, что благоприятствует механической адгезии. Точного метода испытания адгезии лакокрасочных покрытий к поверхности металла нет. Часто прибегают к испытанию на отслаивание в среде с большой влажностью (90—100%) при переменной температуре (20—40° С). Испытания рекомендуется проводить в течение 30—180 дней; для испытания адгезии наиболее часто в атмосферных условиях применяют алкидный лак.

На цинковых покрытиях, не подвергнутых термической обработке, ухудшение адгезии наблюдается уже после 30 дней испытания, в то время как на термически обработанной стали заметное ухудшение адгезии трудно было констатировать и после 180 дней испытания в камере.

Таким образом, можно считать, что термическая обработка горячеоцинкованной стали повышает ее коррозионную стойкость в промышленной атмосфере, для которой характерно присутствие сернистого газа и ионов хлора, повышает деформируемость и адгезию лакокра-

сочных покрытий в тех случаях, где по разным соображениям целесообразно прибегать к комбинированным покрытиям.

Динамика развития процесса горячего цинкования в некоторых странах и прогнозы на будущее десятилетие

Начиная с 1950 г., наблюдается стремительное развитие процесса горячего цинкования полосы и жести, за 20 лет горячеоцинкованная продукция выросла в 3 раза. В табл. 23 приводится динамика роста такой продукции за шестидесятые годы в некоторых промышленно развитых странах.

Таблица 23

Динамика развития процесса горячего цинкования в ряде стран

Страна	Продукция, тыс. т		Продукция на душу населения, кг	
	1960	1970	1960	1970
ФРГ	1992	4 000	35	70
США	3200	10 034	27	80
Англия . . .	958	2 000	17	35
Япония . . .	1614	3 500	17	35
ГДР	218	400	13	25

В 1968 г. для защиты от коррозии горячим методом в ГДР потреблялось 96,8% всего количества цинка, для гальванического цинкования 2,4% и цинкования распылением 0,8%.

Исходя из дальнейшего прогресса в развитии и максимальной механизации процесса горячего цинкования, можно рассчитывать, что процесс будет развиваться в течение семидесятых годов. Начиная с 1980 г., горячее цинкование уступит место горячему алюминированию или покрытию погружением в расплав алюминиево-кремниевого сплава, который, как полагают, к тому времени освободится от присущих ему в настоящее время недостатков и будет иметь ряд преимуществ перед горячим цинкованием.

3. Электролитическое цинкование

Различают два основных типа электролитов, применяемых для цинкования: кислые и щелочные. В кислых электролитах цинк находится в виде простых гидратированных ионов, разряжающихся на катодах с незначительной поляризацией. В щелочных электролитах цинк находится в виде комплексных ионов, разряд которых сопровождается значительной катодной поляризацией.

Кислые электролиты достаточно устойчивы, допускают применение высоких плотностей тока, особенно при перемешивании, при высоком выходе по току (даже при большой концентрации кислоты в электролите). Щелочные электролиты менее устойчивы; допустимая плотность тока в них ограничена и с повышением плотности тока заметно снижается выход по току.

Вследствие незначительной катодной поляризации в кислых электролитах структура цинковых покрытий грубее, чем в щелочных. Однако при введении коллоидов удается и в кислых электролитах получать цинковые покрытия с удовлетворительной структурой. Главным недостатком кислых электролитов является неравномерное распределение тока и металла на сложнопрофилированных изделиях. В результате этого толщина покрытия на выступах и других участках с повышенной плотностью тока значительно больше, чем в углублениях. Между тем защитные свойства как цинковых, так и других металлических покрытий определяются не средней толщиной на всей поверхности изделий, а фактической толщиной на том или ином участке. По этой причине кислые электролиты не рекомендуется применять для цинкования изделий сложной формы. Они успешно применяются для покрытия проволоки, ленты, полосы, т. е. изделий, не имеющих выступов и углублений. В этом случае при интенсивном перемешивании электролита можно применять высокую плотность тока, т. е. форсировать процесс.

Изделия сложной формы цинкуют в щелочных — комплексных электролитах, где катодная поляризация больше и, следовательно, происходит более равномерное распределение тока и металла.

Из кислых цинковых электролитов наибольшее распространение имеют сернокислые, из щелочных — циа-

нистые, точнее щелочноцианистые. Реже применяют кислые хлористые и фторборатные цинковые электролиты.

Кислые электролиты

Кислые электролиты получили промышленное применение, после того как был решен вопрос о подготовке поверхности покрываемого металла и налажен метод контроля кислотности электролита и его буферирования. При цинковании изделий на подвесках и не сильном перемешивании плотность тока постепенно повышалась от 0,5—1 до 7,5—10 А/дм^2. Для узкой полосы и проволоки при быстром перемещении их через электролит представляется возможным повысить плотность тока для полосы до 20—40 А/дм^2, а для проволоки до 500 А/дм^2.

В кислых электролитах цинкуют различного рода железо—скобяные изделия. Однако несмотря на заманчивость этих электролитов, которые подкупают своей дешевизной и скоростью цинкования, небольшая толщина покрытия порядка 2,5—12,5 мкм скорее может служить для конверсии, чем для защиты от коррозии.

Покрытие проволоки и узкой полосы в сильно кислых электролитах, обычно применяемых в гидроэлектрометаллургии цинка с нерастворимыми анодами, успешно применяется с тридцатых годов текущего столетия. Неравномерное распределение тока и металла в данном случае не играет существенной роли, поскольку покрываемая продукция не имеет выступов и углублений.

Стальная проволока на современных установках цинкуется на толщину от 12,5 до 125 мкм, диаметр проволоки колеблется от 0,225 до 4,8 мм. Пластичность и адгезия оцинкованной проволоки может быть иллюстрирована отсутствием на ней каких-либо дефектов при наматывании неограниченное число раз на оправу диаметром, равным диаметру проволоки. Стальная полоса, покрываемая таким методом, имеет ширину 150 см, а толщина покрытия колеблется в пределах от 0,325 до 4,65 мкм. Так как такая толщина не всегда достаточна для надежной защиты от коррозии, то необходимо цинковый слой дополнительно химически обработать, например фосфатировать с последующим нанесением лакокрасочного покрытия.

Сопоставление методов цинкования проволоки с нерастворимыми и растворимыми анодами

Принципиально можно электролитически цинковать проволоку и непрерывную полосу с растворимыми анодами, но процесс с нерастворимыми анодами имеет ряд преимуществ. Эти преимущества могут быть использованы в замкнутом процессе выщелачивания цинка из обожженных концентратов или других цинксодержащих материалов рабочим электролитом с повышенным содержанием серной кислоты по сравнению с поступающим электролитом. Осуществляя непрерывную циркуляцию, необходимо в единицу времени подводить такое же количество цинка, которое выделяется на покрываемых изделиях, и отводить такое же количество кислоты, которое освобождается при электролизе сульфата цинка с нерастворимыми анодами.

Замена алюминиевых катодов, с которых ежесуточно сдирается цинк, непрерывной стальной проволокой или полосой для получения на них прочно сцепленного цинкового покрытия сама по себе должна дать внушительный технико-экономический эффект. В самом деле, необходимость частой сдирки цинка с алюминиевых катодов обусловлена увеличением истинной катодной поверхности по мере наращивания цинка, а следовательно, снижением истинной плотности тока; при этом снижается перенапряжение водорода, увеличивается количество осаждающихся примесей, снижается выход по току.

Состав электролита в случае применения нерастворимых анодов отличается большей простотой. Никаких буферных соединений вводить не надо; не надо также вводить соли, повышающие электропроводность. Электролит состоит из двух основных компонентов — сульфата цинка и серной кислоты. Для улучшения структуры цинкового осадка в электролит вводят клей в количестве, не превышающем 150 мг/л.

С повышением плотности тока перенапряжение выделения водорода возрастает в большей степени, чем поляризация при разряде ионов цинка, а скорость разряда ионов цинка (выраженная отношением $\Delta i/\Delta\varphi$) возрастает значительно сильнее, чем ионов водорода. Отсюда следует, что для обеспечения высоких выходов по току при электролитическом осаждении цинка из кислых растворов необходимо применять высокие плотности тока.

Начиная с 1933 г., в шт. Пенсильвания (США) работает установка с нерастворимыми анодами для электролитического цинкования проволоки по процессу Тейнтона. На этой установке производится 100 000 т оцинкованной проволоки в год с толщиной покрытия 35, 50 и 100 мкм.

В процессе предусмотрено также гидрометаллургическое извлечение цинка из обожженных концентратов. Вместо обычно применяемых на цинковых заводах алюминиевых катодов здесь применяют стальную проволоку, которая непрерывно в несколько рядов движется через агрегат с такой скоростью, чтобы при заданной плотности тока на выходе была обеспечена необходимая толщина цинкового покрытия.

Очищенный после выщелачивания от примесей раствор подают в электролитные ванны, где поддерживается концентрация 225 г/л Zn и 200—270 г/л H_2SO_4. Убыль цинка в электролите в процессе электролиза и возрастание кислотности непрерывно компенсируются притоком свежего, более богатого по цинку почти нейтрального раствора. Приток свежего раствора и слив отработанного электролита, направляемого на повторное выщелачивание концентратов, а также перемешивание выделяющимися на электродах газовыми пузырьками (H_2 и O_2), обеспечивают однородность состава электролита в различных участках ванны.

Стальная проволока подвергается отжигу в расплавленном свинце, электролитически обезжиривается в расплавленной щелочи при температуре 650° С и декапируется в серной кислоте. Электроосаждение цинка осуществляется при температуре 30—35° С и плотности тока 77—220 А/дм². В качестве нерастворимых анодов используют свинец с 1% серебра.

Для предупреждения попадания в рабочую атмосферу кислотного тумана на поверхности электролита создается слой пены путем взаимодействия небольшого количества кремневой кислоты и крезола. На наших цинковых заводах пена создается при помощи мыльного корня. Вместо пены электролит можно покрывать слоем мелкотолченой пробки или полыми полиэтиленовыми шариками. Оцинкованную проволоку пропускают через вольфрамовые фильеры для сглаживания поверхности и сообщения ей блеска.

Для электролитического цинкования деформированных или литых деталей применяют сульфатные, хлоридные или смешанные сульфатно-хлоридные растворы. Меньшее применение получили фторборатные, перхлоратные, сульфаматные и пирофосфатные электролиты.

Электролит может быть приготовлен путем растворения в воде соответствующих солей или путем растворения металлического цинка в серной или соляной кислоте. Обычно исходят из 240—400 г/л гидратированной сернокислой соли или из 75—240 г/л хлорида цинка. Хотя сульфат цинка неплохо проводит электрический ток, хлориды натрия, аммония, цинка и алюминия улучшают электропроводность и в некоторых случаях их специально для этой цели добавляют в сернокислый электролит.

Поскольку pH электролита стремятся поддерживать в пределах 3,5—4,5, а неравенство анодного и катодного выхода по току сдвигает значение pH в сторону его повышения, что отрицательно сказывается на структуре цинковых покрытий, в электролит вводят буферные соединения, чаще всего в виде алюминиевых солей

$$Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O \rightleftarrows 3H_2SO_4 + 2Al(OH)_3.$$

Можно считать, что при наличии в электролите сульфата алюминия его гидролиз происходит при достижении pH-4,5, и протекает с освобождением необходимого количества кислоты. Помимо буферных соединений в небольших количествах вводят добавки, улучшающие структуру покрытий: декстрин, желатин, глюкозу, β-нафтол, фенол, крезол, антрихинон и продукты конденсации других органических соединений. Ниже приведены типовые составы (г/л) сульфатных электролитов для цинкования.

Ванна № 1		Ванна № 2	
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	240	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	360
NH_4Cl	15	NH_4Cl	30
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	30	$NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$	15
Лакрица	1	Глюкоза	120
Ванна № 3		**Ванна № 4**	
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	410	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	240
$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	20	$NaC_2 \cdot H_3O_2 \cdot 3H_2O$	15
Na_2SO_4	75	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	30
		Лакрица	1

Можно допустить значительные колебания в концентрации отдельных компонентов без заметного влияния на конечный результат. Барабанные ванны содержат до 540 г/л $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$. В последнее время в электролите № 1 путем реверсирования тока удавалось получить блестящие, почти зеркальные покрытия при замене лакрицы на аммиачный глицерин или смачивающие вещества. Другие авторы рекомендовали вводить в кислый цинковый электролит тиомочевину с целью получения пластичных, мелкокристаллических покрытий.

Для изделий простой формы без перемешивания допускается плотность тока 1—3 А/дм^2, при умеренном перемешивании — до 10 А/дм^2. Для получения более светлых покрытий и более равномерного распределения по толщине рекомендуется поддерживать температуру 24—30° С. pH необходимо поддерживать в пределах 3,5—4,5. Колебания допускаются в пределах 0,3. В барабанных ваннах pH может быть >5. Выход по току на катоде (при отсутствии вредных примесей) и на аноде практически равен 100%. Рассеивающая способность в ванне Херинга и Блума равна от —3 до +4%.

Предварительное нанесение тонкого слоя в цианистом электролите позволяет прокрывать в кислом электролите любые углубления. Удельное сопротивление обычных кислых электролитов при 25° С равно 18—23 Ом·см и не снижается в результате обычно вводимых добавок. Как катодная, так и анодная поляризация мала, при обычно применяемых режимах она меньше 0,1 В.

Непрерывная фильтрация рекомендуется для больших непрерывно действующих агрегатов. Для небольших, периодически работающих ванн нет необходимости в фильтрации, поскольку во время перерывов на дне отстаивается осадок, который взмучивается и оседает на поверхности покрываемых изделий, обусловливая тем самым грубую шероховатость. Для получения блестящих покрытий непрерывная фильтрация обязательна.

Цинк имеет сильно электроотрицательный потенциал и выделение его на катоде с высоким выходом по току возможно благодаря высокому перенапряжению водорода на цинке. Тем не менее примеси металлов с электроположительным потенциалом не накапливаются в электролите в заметных количествах, так как они выделяются на цинковых анодах в тот момент, когда электрический ток не проходит через ванну:

$$\underset{\text{Примесь в растворе}}{Cu^{2+}} + \underset{\text{анод}}{Zn} \rightarrow \underset{\text{осадок на аноде}}{\text{Медный}} + \underset{\text{в растворе}}{Zn^{2+}}$$

Накапливание примесей на анодах ограничивается периодическим извлечением их из ванны, травлением и чисткой при помощи щеток. Осевшие примеси не удаляются в процессе чистки, а анодно растворяются. Примеси мышьяка таким способом не удаляются, скорее он восстанавливается на поверхности цинка или удаляется в результате реакции замещения.

В цинковых электролитах могут накапливаться примеси железа в количестве 2—10 г/л; при большей концентрации, и особенно при повышенных плотностях тока железо может соосаждаться с цинком. Хотя физические свойства или коррозионная стойкость при этом не меняется, внешний вид меняется от светлого до темно-серого. Если pH электролита больше 4, то за счет растворенного кислорода двухвалентное железо окисляется в трехвалентное и выпадает гидрат окиси железа; ускорить этот процесс можно при помощи перекиси водорода или марганца. В процессе электролиза растворенное трехвалентное железо снижает катодный выход по току. При очень высоких значениях плотности тока удаление металлических примесей связано со значительными затруднениями.

Очистка раствора от примесей при помощи цинковой пыли дает такой же эффект, как удаление определенных примесей из никелевого электролита при помощи постоянного тока очень низкой плотности. Органические примеси удаляются при перемешивании их с активированным углем.

Хлористые кислые электролиты

Для цинкования листовой и полосовой стали применяют хлористые электролиты с уксуснокислым натрием или хлористым алюминием в качестве буфера. Примерный состав такого электролита, г/л: 135 $ZnCl_2$, 230 NaCl, 22,5 $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$, pH=3,0—4,0.

Состав электролита легко поддается контролю; допускается изменение концентрации отдельных его компонентов.

Для полосы, движущейся с умеренной скоростью, рекомендуется плотность тока 50 А/дм^2. Электропровод-

ность такого электролита достаточно высокая и при температуре 40—60° С можно поддерживать высокую плотность тока. Избыток железа в растворе сообщает осадку серый цвет и выход металла по току несколько снижается.

Алюминий осаждается при pH-4,5 и это затрудняет непрерывную фильтрацию. Если это необходимо, удаляют некоторое количество железа и высаживают такое количество окиси цинка, чтобы привести значение pH в соответствие с заданным. Значительным количеством работ установлены положительные свойства хлористых электролитов цинкования. Ниже приводятся типовые составы таких электролитов, г/л:

Ванна *А* — 195—244 $ZnCl_2$, 244—292 NH_4Cl;
Ванна *В* — 100$ZnCl_2$; 150 NH_4Cl;
Ванна *С* — 76—152 $ZnCl_2$, 76—152 NaCl, 2,3—16,6 NaF или 1,5 $AlCl_3$ (или щелочно-земельный хлорид), pH=3,8—5,4.

В кислых электролитах цинкования pH поддерживают в пределах 3,8—5,4.

Сопротивление ванны *А* варьируют от 2,5 Ом·см при 25° С до 1,8 Ом·см при 55° С. Хорошие осадки получаются в зависимости от скорости при температуре 20—65° С и плотности тока 10—100 А/дм^2. Лучшее значение pH около 3,8, при этом трехвалентное железо отфильтровывается. Ванна *В* дает аналогичные результаты при 50 А/дм^2; она имеет удельное сопротивление 2,6 Ом·см при 55° С. Ванна *С* аналогична упомянутой ранее ванне Томпсона, за исключением того, что в ее состав входят фториды, которые образуют в растворе комплексные ионы с железом и предупреждают окисление или восстановление на электродах, что сказывается на катодном выходе по току.

Режим включает такие параметры, как скорость движения полосы, плотность тока, концентрацию цинка в растворе, pH и температуру. Увеличение скорости движения полосы позволяет повысить плотность тока при данной концентрации цинка в растворе. Электропроводность раствора зависит от pH, температуры и концентрации проводящих солей; анодный и катодный выходы по току зависят от pH электролита, его температуры и степени чистоты. На практике необходимо балансировать все эти параметры.

Основное преимущество чисто хлористых электролитов вытекает из их высокой электропроводности, допустимой высокой плотности тока, а следовательно, и большой скорости перемещения полосы, что в сильной степени снижает стоимость продукции. Существенным недостатком хлористых электролитов является корродирующее действие их на все оборудование и необходимость предусмотрения соответствующих защитных мер. Особенно приходится считаться с выделением свободного хлора в случае применения нерастворимых анодов — периодическое помещение в электролит растворимых цинковых анодов устраняет возможность выделения газообразного хлора.

Анодный выход по току несколько больше 100%, в то время как катодный выход составляет 95—100%. Эту небольшую разницу необходимо компенсировать путем уноса электролита выгружаемыми изделиями. Если анодный выход по току чрезмерно высок, то необходимо принять соответствующие меры; цинковые аноды высокой чистоты растворяются с пониженным выходом по току. Сплавление литых цинковых анодов с алюминием тоже несколько снижает скорость анодного растворения. Если аноды остаются длительное время в ванне, то необходимо легировать цинк алюминием и ртутью, но эти сплавы дороже нелегированных анодов, и в случае расположения таких анодов непосредственно около катодов, последние покрываются пятнами.

Чисто сульфатные электролиты также применяются в промышленности для цинкования проволоки и полосы. Для этой цели рекомендуются следующие составы электролитов (г/л) и режимы:

	Ванна *A*	Ванна *B*
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	380	350
Металлический цинк	87	—
Na_2SO_4	72	—
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	61	—
$(NH_4)_2SO_4$	—	30
pH	3—4	3—4,5
Температура, °С	55—69	40—55
Плотность тока, А/дм^2	25—40	10—60
Напряжение, В	8—12	—

При высокой плотности тока скорость подачи катода 30 м/мин. Катодный выход по току выше 90%, анодный выход приблизительно равен 100%.

Для улучшения работы сульфатных ванн при покрытии полосы рекомендуется, помимо сульфата цинка, в электролит вводить силикофторид, следы свинца и трудно растворимые соли кальция или стронция. При температуре 75—90° С плотность тока можно поддерживать в пределах 80—100 А/дм².

Фторборатные электролиты

Фторборатные электролиты могут быть использованы для цинкования как на подвесках, так и в барабанных ваннах. Электролит готовят на основе 48%-ной фтористоводородной кислоты. Для скоростного покрытия электролит может иметь следующий состав, г/л: 300 $Zn(BF_4)_2$, 27 NH_4Cl, 35 NH_4BF_4, 1 лакрицы.

Для покрытия в ваннах и барабанах рекомендуется следующий состав электролита, г/л: 200 $Zn(BF_4)_2$, 54 NH_4Cl, 35 NH_4BF_4, 1 лакрицы.

Удельное сопротивление обоих электролитов 6,2 Ом/см³ при 27° С; режим процесса: pH (колориметрически) 3,5—4,0; температура 27—38° С; катодная плотность тока 2,5—85 А/дм²; перемешивание — воздушное и механическое, можно без перемешивания; аноды из чистого литого цинка (99,9%); отношение поверхности анодов к поверхности катодов 1 : 1. Для повышения pH добавляют $Zn(BF_4)_2$, NH_4OH, $ZnCl_2$, для понижения pH добавляют 49% HBF_4. Содержание цинка определяют титрованием $K_4Fe(CN)_6$. Содержание лакрицы может быть установлено визуально по оцинкованным изделиям или при помощи ячейки Хулла.

Аноды

Растворимые аноды применяют для покрытия разнообразных изделий, а также проволоки и полосы. При покрытии изделий разнообразной формы к анодам предъявляются более жесткие требования, чем при покрытии проволоки или полосы. Примеси и нерастворимые вещества имеют тенденцию выпадать на дно ванны, а при интенсивном перемешивании захватываются полосой или проволокой в виде нерастворимой суспензии.

Различают три вида анодов, применяемых при цинковании: специальные аноды высшей степени, аноды высшего класса и средние аноды. Имеется еще класс цинковых анодов под названием prime Western, но их

применение связано с некоторыми трудностями вследствие высокого содержания в них свинца. В табл. 24 показано количество примесей, допустимое в анодах каждого класса.

Таблица 24

Допустимое количество примесей в анодах

Класс анода	Максимальное содержание, %			
	Pb	Fe	Cd	Pb+Fe+Cd
Специальный высший . .	0,006	0,005	0,004	0,01
Высший	0,07	0,02	0,07	0,10
Промежуточный	0,20	0,03	0,05	0,50
Prime Western	1,60	0,08	—	—

Литые аноды с равномерным размером зерна растворяются без образования заметных количеств шлама или нерастворимых частиц, которые обусловливают образование грубых осадков с изъязвлениями. Аноды помещают в матерчатые чехлы, которые предупреждают попадание шлама в электролит.

Кадмий в концентрации, превышающей 0,1%, осаждается на аноде с образованием плохо проводящей пленки и на катоде в виде изъязвленного полугубчатого осадка. Железо плохо растворяется в растворе, а свинец является главной примесью, способствующей образованию шлама. В кислых ваннах, особенно в хлоридных, свинец растворяется достаточно, чтобы вновь высадиться на аноде и обесцветить катодный осадок. Даже следы свинца служат индикатором, обнаруживаемым в катодном осадке при последующей обработке его фосфатом.

Анод растворяется без каких-либо затруднений, за исключением случая нейтрализации кислоты у поверхности цинка, которая приводит к образованию толстой корки основного соединения цинка, железа, свинца, алюминия или другого металла. Хотя выход по току при этом не снижается, омическое сопротивление уменьшает силу тока до минимального предела. При более низких значениях pH или более интенсивном перемешивании электролита у анода предупреждается образование корки основного соединения. Так как аноды высокой чисто-

ты труднее растворяются в кислоте, то образование нерастворимых соединений затрудняется. Ванны, содержащие алюминий, причиняют много беспокойства, так как пленка образуется при pH ~ 4.

Щелочно-цианистые электролиты

Для цинкования готовых изделий сложной формы наибольшее распространение имеют щелочно-цианистые электролиты. В них получаются покрытия с весьма тонкой структурой. В присутствии некоторых добавок или после дополнительной несложной химической обработки можно получить блестящие или полублестящие покрытия. Рассеивающая способность электролитов хорошая и обеспечивает достаточно равномерное распределение металла на поверхности профилированных изделий. От других цианистых электролитов, применяемых в гальванотехнике (для электроосаждения кадмия, меди, серебра, золота и др.), цинковые электролиты отличаются одновременным присутствием двух видов комплексных ионов: $[Zn(CN)_4]^{2-}$ и $[ZnO_2]^{2-}$. Помимо тех количеств, которые требуются для образования соответствующих растворимых комплексов, цианистый натрий и едкий натр должны присутствовать в электролите в избыточном (свободном) количестве, чтобы обеспечить его устойчивость, а также для нормального течения анодного и катодного процессов. Таким образом, щелочно-цианистые электролиты для цинкования содержат, по крайней мере, четыре компонента: $Na_2Zn(CN)_4$, Na_2ZnO_2, NaCN и NaOH.

В результате карбонизации щелочи в электролите постепенно накапливаются карбонаты.

Константа непрочности цианистого цинкового комплекса на несколько порядков больше, чем константа непрочности цинкатного комплекса.

Дело, однако, не только в константах непрочности, но и в катодной поляризации. В то время как в щелочных нецианистых электролитах катодная поляризация слабо выражена и в отсутствие перемешивания быстро наступает предельный ток, в щелочно-цианистых электролитах поляризация выражена сильнее, а в цианистых (без введения щелочи) она намного больше — кривая сильно смещена в сторону электроотрицательных значений.

В цинкатных электролитах склонность к образованию некачественных губчатых осадков проявляется при самых низких плотностях тока, хотя и при высоких значениях выхода по току. Из цианистых электролитов (без добавления щелочи) получаются светлые матовые осадки при высоких плотностях тока, но при низких выходах по току.

Добавление цианистого натрия в раствор цинката натрия, так же как едкого натра в раствор цианистого цинка, оказывает исключительно благоприятное влияние: расширяет рабочий интервал плотностей тока и улучшает внешний вид и структуру осадков, а также повышает выход по току.

Между цианистым цинковым комплексом и цинкатом устанавливается подвижное равновесие:

$$Na_2Zn(CN)_4 + 4NaOH \rightleftarrows Na_2ZnO_2 + 4NaCN + 2H_2O.$$

При добавлении в электролит едкого натра равновесие сдвигается слева направо и увеличивается относительное содержание цинката натрия; при добавлении цианистого натрия равновесие сдвигается справа налево, при этом увеличивается относительное содержание цианистого комплекса. По этой причине нельзя определить в щелочноцианистых цинковых электролитах содержание свободного цианида и свободной щелочи; в них определяют лишь общее содержание цианида и щелочи, а также общее содержание цинка. Невозможно установить, какое количество цинка в электролите находится в виде цианистого комплекса и какое в виде щелочного. По мнению ряда авторов, 75—90% цинка находится в виде цинката, а остальное в виде цианистого комплекса.

Чтобы судить о работе щелочно-цианистых ванн пользуются отношением в г/л NaCN/Zn.

Для успешной работы ванны это отношение должно равняться 2—2,5.

Помимо значительной катодной поляризации, в щелочно-цианистых электролитах равномерное распределение металла определяется снижением выхода по току с повышением плотности тока. Хотя выход по току понижается с повышением плотности тока во всех щелочноцианистых электролитах, определенное влияние оказывает общая концентрация цинка, цианида и щелочи.

Одной из весьма важных характеристик электролитов

является отношение общего содержания NaCN к содержанию цинка (NaCN/Zn). Оптимальное отношение NaCN/Zn зависит от общего содержания цинка в электролите, от содержания щелочи и температуры электролита. Кривые выходов по току располагаются тем выше,

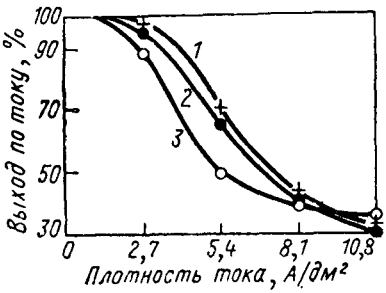


Рис. 64. Влияние плотности тока на выход по току при различном содержании цинка в электролите. Содержание 75 г/л NaOH, NaCN : Zn=2,75; температура 30° С:

1 — 90 г/л $Zn(CN)_2$; *2* — 75 г/л $Zn(CN)_2$; *3* — 60 г/л $Zn(CN)_2$

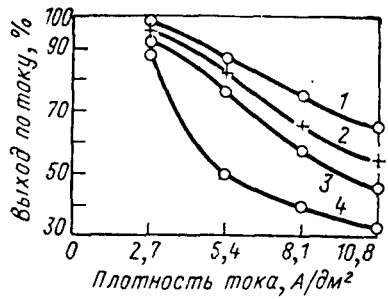


Рис. 65. Влияние плотности тока на выход по току при различном отношении NaCN : Zn в электролите состава 60 г/л $Zn(CN)_2$; 75 г/л NaOH, температура 30° С:

1 — 2,0; *2* — 2,25; *3* — 2,5; *4* — 2,75

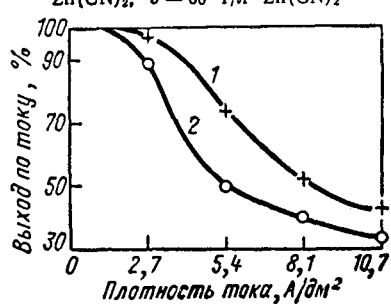


Рис. 66. Влияние плотности тока на выход по току при различном содержании щелочи в электролите состава:

$Zn(CN)_2$: NaCN=2,75 : 1; температура 30° С; *1* — 150 г/л NaOH; *2* — 75 г/л NaOH

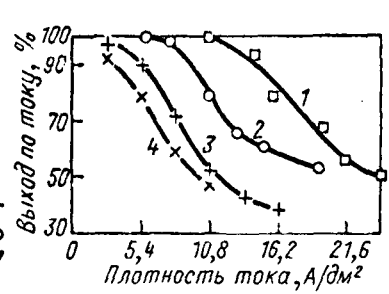


Рис. 67. Влияние плотности тока на выход по току при различной температуре в электролите состава $Zn(CN)_2$ — 60 г/л; NaCN — 34 г/л; NaOH — 75 г/л:

1 — 60° С; *2* — 50° С; *3* — 40° С; *4* — 30° С

чем больше содержание цинка в электролите, меньше отношение общего содержания цианида к цинку, больше содержание щелочи и выше температура электролита (рис. 64—67).

Плотность тока. Для каждого состава электролита и температуры имеется свое низкое значение плот-

ности тока, при которой в углублениях сложнопрофилированных изделий покрытия получаются тусклыми. На участках с высокой плотностью тока тех же изделий покрытия получаются блестящими с повышенной толщиной. Руководствуясь этими рабочими условиями, можно остановиться на такой средней плотности тока, которая обеспечит получение матовых осадков на всей поверхности — в выступах и углублениях. Преимуществом высокой плотности тока является улучшение рассеивающей способности (более равномерного распределения металла).

Очистка электролита. Очистка цианистого цинкового электролита необходима, так как наличие в нем даже следов таких металлов, как медь, свинец, кадмий, серебро и олово затрудняет получение блестящих покрытий или делает его вообще невозможным. Удаление примесных металлов может быть осуществлено химическим, электрохимическим методом или комбинированием обоих методов. Из загрязненного электролита покрытия получаются темными или серыми. Только при высокой степени очистки раствора можно получить равномерно светлые до высокой степени блеска покрытия. Решающую роль играет в данном случае использование цианида высокой чистоты. Некоторые блескообразователи могут повысить допустимый предел загрязнений электролита примесями.

Такие металлы, как кадмий и свинец, могут быть осаждены из раствора путем добавления в электролит сульфида натрия, предпочтительнее полисульфид натрия. Нерастворимые сульфиды тяжелых металлов выпадают на дно ванны в виде нерастворимого осадка. Так как сульфид меди растворим в цианистом цинковом электролите, то примеси меди удаляют путем вытеснения мелко дисперсной цинковой пылью. Если количество медных загрязнений очень велико, то обменную реакцию с цинковой пылью надо повторить несколько раз.

Электролитическую очистку используют для удаления последних следов примесей. В некоторых случаях этот метод имеет определенные преимущества при удалении некоторых видов загрязнений. Например, Cr^{6+} может быть электрохимически восстановлен до Cr^{3+} и высажен на катоде при высокой плотности тока и низком выходе по току, в то время как медь и олово могут быть выделены при низкой плотности тока и высоком

выходе по току. Преимуществом электрохимического метода очистки является то, что он не вносит в электролит никаких инертных материалов и не вызывает никаких изменений в составе электролита.

Составы электролитов и режим электролиза

Цианистые электролиты для цинкования рекомендуется подразделять на три группы: 1) обыкновенный, 2) цианисто-ртутный и 3) электролиты для блестящего цинкования.

Обыкновенный электролит характеризуется следующим составом, г/л: $60Zn(CN)_2$, 23NaCN, 53NaOH. Режим электролиза: температура 40—50° С, плотность тока 1—2 А/дм², катодный выход по току 90—95%, аноды содержат $\geqslant$99,75% Zn.

Постоянство состава электролита должно поддерживаться в пределах $\pm$10%, а отношение общего содержания цианида к цинку для обеспечения хорошей рассеивающей и кроющей способности должно поддерживаться в пределах 2—2,5. Цинковые покрытия, полученные из этого электролита, предназначены для защиты от коррозии в различных условиях, в том числе и в морской воде; они обладают высоким качеством.

Для улучшения внешнего вида покрытий и во избежание потускнения в ванны этого рода в качестве добавок вводили гуммиарабик с фторидом натрия и свинцовые соли. Состав этого электролита был изменен с тем, чтобы форсировать процесс путем увеличения плотности тока до 12,5 А/дм² при высоком выходе по току. Электролиз проводили в электролите состава, г/л: $90Zn(CN)_2$, 37,5NaCN, 90NaON при следующем режиме:

Температура, °С	40—70
Плотность тока, А/дм²	6—12
Катодный выход по току, % .	85—95
Степень чистоты анода, % . .	$\geqslant$99,75

Цианисто-ртутный электролит. Покрытия, полученные из этого электролита, содержат 0,5—1% Hg. Они гладкие, светлые и имеют лучший вид по сравнению с покрытиями, полученными из кислых электролитов. Состав электролита следующий, г/л: $60Zn(CN)_2$; 30NaCN; 45NaOH; 0,25 ртутной соли[1].

[1] $HgCl_2$ или HgO, растворенная в NaCN.

Процесс ведут при следующем режиме:

Температура, °С	30—50
Аноды среднего качества или Prime Western состава, %:	
Zn	98,25
Hg	0,5
Анодная плотность тока, А/дм²	1,1—1,6
Соотношение анодной и катодной поверхностей	2:1
Катодная плотность тока, А/дм²	До 4,4
Напряжение на ванне, В	4—6
Катодный выход по току (при 2,7 А/дм²), %	90
Рассеивающая способность (в ячейке Херинга), %	35—40

Для хорошего растворения анодов напряжение между анодными и катодными штангами должно быть не меньше 4 В; анодная плотность тока 1 А/дм². Если напряжение при обычной нагрузке меньше 4 В, необходимо увеличить расстояние между анодными и катодными штангами.

При нормальной эксплуатации ванна содержит 0,1—0,2 г/л цианистой ртути. В течение недели или через большие промежутки времени ртуть высаживается на аноды (путем ионного обмена) и для дальнейшей нормальной эксплуатации ванны необходимо ввести в нее ртутные соли.

В процессе электролиза цинк высаживается совместно с ртутью. При повышении концентрации цинка в электролите можно примерно $^1/_3$ цинковых анодов заменить на стальные. При нормальных условиях работы аноды покрываются коричневой пленкой, после чего они равномерно растворяются. Главное правило, которое должно быть соблюдено, сводится к поддерживанию необходимой поверхности анодов, чтобы обеспечить невысокую анодную плотность тока или избыток ртутной соли в электролите, поскольку оба эти момента приводят к образованию в покрытиях ртутных пятен. Так как ванна имеет свойство самоочищаться, то необходимо лишь периодически удалять из электролита ферроцианид и другие нерастворимые соли фильтрацией.

Ртутно-цинковый электролит отличается хорошей рассеивающей и кроющей способностью. Защитные свойства цинковых покрытий, легированных ртутью, такие же, как и нелегированных.

Электролиты для блестящего цинкования. Блестящие цинковые покрытия благодаря их приятному внешнему виду получили промышленное применение в пятидесятые годы вместо кадмиевых, хотя они в некоторых случаях уступают им по коррозионной стойкости. Блестящие цинковые покрытия могут быть получены при соблюдении четырех условий.

1. Цинковая ванна и химикаты, которые в нее вводятся, не должны содержать никаких примесей тяжелых металлов. Это объясняется тем, что самые ничтожные количества таких металлов, как медь, свинец, кадмий в значительной степени меняют физические и химические свойства цинка, что особенно сказывается на блестящих цинковых покрытиях.

Необходимая высокая степень чистоты при блестящем цинковании достигается прежде всего применением анодов высокой чистоты и использованием различных методов очистки электролита от примесей. Эффективная очистка электролита от примесей тяжелых металлов достигается введением полисульфида или сульфида натрия, а также цинковой пыли. В присутствии 0,1—1,0 г/л полисульфида или сульфида, а также того и другого одновременно в виде концентрированного раствора достаточно, чтобы высадить свинец и кадмий. Цинковой пыли в количестве 0,25—2,5 г/л достаточно, чтобы высадить примеси меди. После добавления цинковой пыли ванна должна быть тщательно перемешана и отфильтрована. Цинковая пыль восстанавливает также хром и молибден из соединений высшей валентности в соединения низшей валентности и тем самым предупреждается образование пузырьков.

2. Необходим тщательный контроль за основными компонентами электролита, т. е. содержания цинка, едкой щелочи и общего цианида должны быть в строго определенных соотношениях. Лучший контроль состава электролита достигается с помощью ячейки Хулла.

3. Соблюдать определенную зависимость между отношением $NaCN : Zn$ и интервалом плотностей тока (табл. 25).

Из приведенных в табл. 25 данных следует, что между отношением общего содержания цианида к цинку, интервалами плотностей тока и значениями выходов по току существует тесная зависимость. Практически высокие значения выходов по току получаются при отноше-

Таблица 25

Влияние отношения общего содержания NaCN к металлическому цинку на интервал плотностей тока, при котором осаждается блестящий цинк

Отношение NaCN:Zn	Приблизительный интервал плотностей тока, А/дм²	Катодный выход по току (при 3,8 А/дм² и 30 °С), %
2,25	4,0—10,2	92
2,5	2,0—10,2	88
2,7	1,0—10,2	82
3,0	0,5—8,1	69
3,2	0,3—8,1	54

ниях цианида к цинку в интервале 2,5—2,7, но они зависят также от температуры электролита:

NaCN : Zn	2,6	2,8	3,0
Температура °С	27,8—30,6	31,1—33,3	33,9—37,8

4. Дополнительно погружать оцинкованные изделия в хроматный раствор (хроматирование), или вводить в электролит цинкования блескообразующие добавки. Азотная кислота в количестве 0,25—0,5% может применяться как блескообразователь и одновременно как пассиватор. В последние годы чаще применяют хромовую кислоту или бихроматные пассивирующие растворы. К недостаткам хроматной обработки следует отнести съем толщины цинкового покрытия, достигающий 2,5—5 мкм.

Влияние блескообразователей в цинковых ваннах сводится к следующему: 1) расширение допуска вредных металлических примесей в электролите, 2) образование блестящих осадков, 3) расширение значений плотностей тока, в пределах которых получаются блестящие покрытия, 4) возможность получения блестящих осадков без специальной последующей обработки (хроматирования).

Добавки бывают органические и неорганические. Органические добавки не соосаждаются с заметной скоростью с цинком, однако вследствие их неустойчивости и летучести требуется тщательный их контроль. Никакого опубликованного метода контроля органических добавок нет, необходимое их количество периодически вво-

дят в электролит на основании визуального метода нанесения покрытия на пробные изделия в ячейке Хулла. Неорганические добавки, как, например, молибденовая кислота устойчивы и расход их определяется в основном захватом выгружаемыми изделиями или соосаждением с цинком.

Состав применяемого электролита зависит от следующих факторов: 1) рода желаемых осадков, 2) размеров и формы покрываемых изделий, 3) способа нанесения покрытия (на подвесках или насыпью).

Получению блестящих покрытий способствуют большое отношение общего цианида к цинку и низкая температура. Крупные, сильно профилированные изделия покрывают в электролитах с большим отношением цианида к цинку, при комнатной температуре. При покрытии изделий на подвесках рекомендуется плотность тока 2—4 А/дм^2, при покрытии насыпью 0,2—1,0 А/дм^2. Для получения блестящих покрытий на изделиях насыпью требуются низкие плотности тока и высокая электропроводность электролита, которая достигается большим отношением цианида к цинку. Для покрытия крупногабаритных изделий на подвесках в стационарных ваннах — полуавтоматах и автоматах требуется повышенная концентрация щелочи.

Глава VI. КАДМИРОВАНИЕ

1. Свойства, область применения и состав электролита

Кадмирование в отличие от цинкования нельзя осуществлять методом погружения в расплавленный металл, вследствие летучести кадмия при температуре 400° С с выделением вредных для здоровья паров. В промышленной атмосфере кадмий и кадмиевые покрытия корродируют со скоростью в 1,7—2 раза большей, чем скорость коррозии цинка и цинковых покрытий.

Несмотря на то, что кадмий значительно дороже цинка тонкие кадмиевые покрытия применяют для защиты от коррозии и для придания поверхности красивого внешнего вида различным стальным деталям в авиации, для защиты от морской коррозии и др. Кад-

мированию подвергаются узлы из различных металлических деталей, например стальных и латунных, из алюминия и нержавеющей стали и т. п. в целях предупреждения или снижения электродвижущей силы работающих гальванических элементов.

Электролитическое кадмирование из цианистых электролитов получило промышленное применение около 50 лет назад. В дальнейшем были предложены различные блескообразователи и методы последующей обработки кадмированных изделий в целях их осветления.

Наиболее распространены цианистые кадмиевые электролиты, состоящие из щелочно-цианистого комплекса кадмия, свободного цианида натрия или калия, свободной щелочи и органической или неорганической добавки. Точный состав комплекса не установлен, его пишут в виде $NaCd(CN)_3$ или $Na_2Cd(CN)_4$.

Электролит можно готовить путем растворения в цианистом натрии окиси кадмия с таким расчетом, чтобы было достаточно свободного цианистого натрия, с добавлением необходимых добавок.

Ниже приведены примерные составы электролита (г/л) для стационарной (I) и барабанной (II) ванн:

	I	II
CdO	23—35	17—23
Cd (металл) . . .	20—30	15—20
NaCN	90—120	70—90

Катодная плотность тока тем выше, чем больше концентрация кадмия в электролите. Оптимальную концентрацию соли выбирают в зависимости от емкости электролита, частоты загрузок и выгрузок, формы покрываемых изделий и связанного с ними количества уносимого электролита.

Большую роль играет свободный цианид, который повышает электропроводность электролита и обеспечивает нормальное растворение анодов. Часто концентрацию свободного цианида поддерживают в пределах 60—75 г/л. Внешний вид покрытий в известной мере зависит от отношения общего содержания цианида к содержанию металлического кадмия в электролите, которое стараются поддерживать в пределах $3{,}75 \pm 4$.

Концентрация щелочи обычно определяется вводимой в электролит окисью кадмия. Назначение ее сводится в основном к повышению электропроводности, что

особенно существенно при покрытии изделий в барабанах. Следует избегать избытка щелочи, так как это приводит к сужению допустимых значений плотностей тока для получения блестящих покрытий.

В электролиты кадмирования вводят блескообразователи как на органической, так и неорганической основе. Из органических блескообразователей заслуживают внимания продукты конденсации высокомолекулярных азотсодержащих соединений, пиперонал алюминия и некоторые сульфоновые кислоты. Другие запатентованные блескообразователи дают эффект только в разбавленных по кадмию электролитах. По мере повышения концентрации кадмия и увеличения плотности тока становится труднее получать гладкие, блестящие покрытия — необходимо ввести в электролит небольшие количества неорганических солей. Для этой цели применяют соли никеля или кобальта, причем никель в некоторых количествах соосаждается с кадмием при небольшой концентрации кадмия и щелочи в электролите. Соли кобальта дают такой же эффект, как соли никеля, но кобальт не соосаждается с кадмием.

2. Режим электролиза

В зависимости от состава электролита, его температуры и интенсивности перемешивания можно применять плотность тока в интервалах 0,5—5 А/дм^2. В среднем плотность тока поддерживают в пределах 1,5—2 А/дм^2 при концентрации 20 г/л Cd и 3—4 А/дм^2 при концентрации 40 г/л Cd. Анодная плотность тока, обеспечивающая постоянный состав электролита при обычно применяемом режиме, не должна превышать 2 А/дм^2. Температуру чаще поддерживают в пределах 20—35° С, но в случае необходимости можно ее повышать.

Выход по току меняется в пределах 85—98%; чаще его значения соответствуют 90—95%. Выход по току увеличивается по мере повышения концентрации кадмия в электролите, повышения температуры и интенсивности перемешивания. С увеличением содержания цианида и блескообразователя выход металла по току несколько снижается, а с увеличением содержания щелочи — незначительно повышается. Анодный выход по току практически равен 100%, за исключением случаев применения чрезмерно высоких плотностей тока (анодных)

и чрезмерного снижения концентрации свободного цианида.

Рассеивающая и кроющая способность цианистых кадмиевых электролитов имеют большое значение. При высоком содержании кадмия в электролите и заданной плотности тока рассеивающая способность падает при повышении температуры, а при заданной температуре рассеивающая способность улучшается при повышении средней плотности тока. Постоянство рассеивающей способности может быть достигнуто только при повышении плотности тока в соответствии с повышением температуры. Рассеивающая способность улучшается при высоком содержании свободного цианида в электролите и низком содержании металла. Удельное сопротивление цианистых кадмиевых электролитов невысокое, приблизительно 5,6 Ом·см.

Кадмиевые электролиты чувствительны к ряду примесей, которые обесцвечивают покрытие. Наиболее вредные примеси — таллий, свинец, мышьяк, сурьма, олово, серебро. Эти примеси могут быть удалены при обработке электролита свежеосажденной кадмиевой губкой или цинковой пылью с последующей фильтрацией. Можно также прибегнуть к электролизу при низкой плотности тока.

Катодные деполяризаторы (нитраты, хроматы) существенно снижают выход металла по току. В разбавленном электролите 1,6 г/л NO_3 снижают его до 60% без видимого эффекта, а 40 г/л NO_3 снижают выход по току до 30%, и блеск при этом несколько слабеет. Весьма незначительные количества CrO_3 обусловливают отслаивание покрытия, а 0,5; 1,0 и 1,9 г/л CrO_3 препятствуют равномерному покрытию поверхности, а выход по току с 95% соответственно снижается до 85, 22 и 1%.

Некачественные покрытия могут быть удалены путем погружения в раствор, содержащий 120 г/л NH_4NO_3; от стали покрытия могут быть удалены анодно в растворе, содержащем 90 г/л NaCN и 15 г/л NaOH при 25° С и напряжении около 6 В или в пирофосфатном растворе. Как и во всех цианистых электролитах, в кадмиевых накапливаются карбонаты, которые при небольших концентрациях безвредны, но по мере накопления их удаляют методом «вымораживания» или при обработке сульфатом кальция.

Аноды. Кадмирование в цианистых электролитах

осуществляется с применением растворимых кадмиевых и нерастворимых стальных анодов. Литые кадмиевые аноды имеют следующий состав: Cd$\geqslant$99,9%; примесей, % не более: 0,005 Ag+Pb+Sn; 0,0005 As+Sb+Tl.

Аноды, полученные из подшипникового скрапа, обычно содержат больше допустимого количества серебра и олова, а также никеля и свинца. Эти примеси при высоких плотностях тока обусловливают неравномерное течение катодного процесса, а при низких плотностях образуется шлам, который оседает на поверхности покрываемых изделий, в результате чего получается грубое, пятнистое покрытие.

Кривые анодной поляризации кадмия в цианистых электролитах напоминают кривые поляризации растворимых в цианистых растворах анодов других металлов. Вначале поляризация медленно повышается до 0,2—0,3 В по мере повышения плотности тока; при этом аноды имеют нормальный серый цвет. В дальнейшем при весьма незначительном повышении плотности тока поляризация повышается до 2,6—3,2 В. При этом значении напряжения анод имеет черный порошкообразный или полированный блестящий вид; наблюдается слабое выделение кислорода. При дальнейшем повышении плотности тока анод покрывается белой солью, слой которой постепенно утолщается и начинается обильное выделение кислорода. При таком состоянии анод становится кислородным электродом и при дальнейшем повышении плотности тока поляризация растет очень медленно. Так как мы заинтересованы в растворении кадмиевых анодов со 100%-ным выходом по току, то визуально можем регулировать процесс по анодной плотности тока (поверхности анодов) и концентрации свободного цианида в электролите таким образом, чтобы аноды имели нормальный серый цвет. Особенно тщательно нужно следить за этим при кадмировании внутренних поверхностей трубок малого диаметра или значительных углублений.

Анодный предельный ток в сильной степени зависит от содержания свободного цианида — избытка сверх того количества, которое связано с солью $Na_2Cd(CN)_4$. Увеличение содержания свободного цианида от 15 до 75 г/л в электролите с 19,5 г/л Cd и 14,3 г/л NaOH повышает предельный ток от 2 до 3 А/дм^2. Повышение содержания карбоната от 0 до 150 г/л в электролите

с 19,5 г/л Cd; 14,3 г/л NaOH и 60 г/л свободного NaCN снижает предельный ток от 3 до 2 А/дм^2.

Сильные окислители — хроматы, нитраты и др. — также приводят к резкому повышению анодной поляризации даже при незначительном содержании их в электролите.

Перенапряжение кислорода на стали при плотности тока 0,0047 А/дм^2 равно 0,49 В, а при 0,47 А/дм^2 оно составляет 1,95 В против неполяризованного кадмиевого электрода в электролите, содержащем 19,5 г/л Cd и 15—75 г/л свободного NaCN; практически эти данные не зависят от содержания свободного цианида.

Так как перенапряжение кислорода при данной плотности тока значительно выше, чем потенциал растворимого кадмиевого анода, то одновременное применение растворимых и нерастворимых анодов должно быть обеспечено индивидуальным анодным напряжением, контролируемым изолированными реостатами. Так как перенапряжение кислорода на полностью поляризованном кадмиевом аноде выше, чем на стали (3 против 2 В), то кадмиевый анод не может стать инертным, если он включен параллельно со стальным анодом. Это обстоятельство позволяет применять кадмиевые аноды в виде шаров и загружать стальные детали в качестве анодов (наряду с кадмиевыми) в барабаны. Необходимо избегать попадания в электролит хлор-ионов, так как они разъедают стальные аноды, что исключает возможность использования их в качестве промежуточных проводников.

Когда через анодно включенную сталь течет большой ток, поверхность окисляется и покрывается пленкой, напоминающей ржавчину. Эта пленка препятствует дальнейшему прохождению тока без повышения напряжения, поэтому ее необходимо периодически удалять с поверхности. Следует учесть то обстоятельство, что если использовать одни стальные аноды (без кадмиевых), то они окисляют цианид до карбоната.

3. Последующая обработка кадмированных изделий

В некоторых случаях кадмированные изделия эксплуатируются в таком виде, в каком их выгружают из ванны, ограничиваясь промывкой в холодной и горячей

воде и сушкой. Однако чаще изделия дополнительно обрабатывают в целях сообщения им красивого, блестящего вида. Для этого кадмированные изделия погружают в растворы кислот, содержащих окислители. Кадмиевое покрытие частично растворяется без выделения водорода, по-видимому, аналогично полуполяризованному кадмиевому аноду, при достаточно высоком потенциале для предупреждения от разъедания поверхности. С этой целью изделие погрузить можно в 0,5—1% (по объему) азотной кислоты плотностью 1,4 или в смеси кислот с окислителями. Довольно часто применяют составы, смешивая 100 г/л CrO_3 с 1 мл концентрированной серной кислоты (плотность 1,84) или 7% (по объему) 30%-ной перекиси водорода с 0,3% (по объему) концентрированной серной кислоты (плотности 1,84). Продолжительность пребывания изделия в этих растворах колеблется в пределах 2—30 с в зависимости от концентрации раствора.

Хромовокислый раствор характеризуется высокой степенью пассивности, сообщаемой кадмию. Азотнокислый раствор имеет тот недостаток, что обработанные в нем кадмированные изделия покрываются пятнами, особенно мелкие, хранящиеся в небольшой таре. Подкисленный раствор перекиси водорода имеет то преимущество, что в процессе промывки на поверхности изделий не остается никаких пятен или других дефектов, связанных с этой обработкой. При любом методе последующей обработки необходима тщательная промывка.

4. Кислые кадмиевые электролиты

Попытки внедрить в промышленность кислые электролиты для кадмирования не увенчались успехом. Покрытия из кислых электролитов имели крупную структуру, значительную пористость, плохо сцеплялись с основой, электролиты имели плохую рассеивающую способность. Поэтому для кадмирования единственными в промышленности стали цианистые электролиты.

Давно известно, что высокопрочные стали после кадмирования в цианистых электролитах охрупчиваются и для борьбы с этим явлением, по данным многочисленных исследований, применяли нагрев. Однако не для всех марок стали это давало положительные результаты. Так, при прочности стали 16 000 кгс/см^2 достаточно было

24-ч нагрева при температуре 175° С, в то время как при прочности стали 19 000 кгс/см² разохрупчить ее не удалось ни при какой продолжительности нагрева. Высказано предположение, что в высокопрочных сталях водород, включающийся в процессе кадмирования в цианистых электролитах в покрытия и частично в основу, при температуре 175° С (при которой покрытие не повреждается) находится в необратимом состоянии.

При сравнительных испытаниях кадмирования в кислых сульфатных, перхлоратных, сульфаматных и фторборатных электролитах наиболее обнадеживающие результаты были получены в фторборатных электролитах по крайней мере с промышленной точки зрения.

Ниже приводятся составы (г/л) и режимы фторборатных электролитов:

$Cd(BF_4)_2$	250
NH_4BF_4	90
Температура, °С	25
pH	2,5—3
Плотность тока, А/дм²	3

Глава VII. ЛУЖЕНИЕ

1. Общие сведения

Олово находит широкое применение главным образом в производстве белой (консервной) жести, предназначенной для приготовления, транспорта и упаковки различных пищевых продуктов. Для этих целей используется 30—40% от общего производства олова. Следует, однако, иметь в виду, что мировые запасы олова весьма ограничены и цена его в несколько раз больше цены цинка. Следует также учесть различные электрохимические и коррозионные свойства олова и цинка. Стандартный потенциал олова —0,136 В, а цинка —0,762 В. Отсюда следует, что цинк, не склонный к пассивации в большинстве сред, в частности в атмосфере воздуха, электрохимически защищает железо от коррозии даже при наличии значительного количества пор в покрытии (до образования на железе больших оголенных участков). Что же касается системы железо—олово, то при наличии пор в покрытии последнее электрохимически не

защищает железо от коррозии. Лишь в органических средах, в том числе и в пищевых, олово образует комплексные соединения, активность ионов олова уменьшается на много порядков, а потенциал олова настолько смещается в отрицательную сторону, что в неагрессивных консервах внутренняя сторона запаянной банки оказывается защищенной на относительно длительный срок даже при толщине оловянного покрытия, измеряемого долями микрон. Наружная же поверхность банки, без дополнительной защиты лаком, будет подвергаться коррозии.

Олово имеет низкую температуру плавления ($\sim 232^\circ$ С) и образует с железом и медью интерметаллиды. Следовательно, налицо благоприятные условия для нанесения оловянных покрытий методом погружения в расплавленный металл. Такой способ в примитивном виде применялся уже в XIV—XV вв. Этот метод постепенно совершенствовался по линии ускорения процесса и сокращения количества олова на тонну белой жести. С начала XX в. до 1969 г. производство белой жести в капиталистических странах увеличилось в 13 раз. В последнее время белая жесть используется не только для изготовления консервной тары, но для удовлетворения потребности в таре кондитерских, парфюмерных, химических, лакокрасочных и других продуктов, а также для пива и безалкогольных напитков. Белая жесть применяется в последнее время в таких областях, как радиоэлектроника, приборостроение, автомобилестроение и др.

Что касается жестяной тары для пива, безалкогольных напитков и фруктовых соков, то помимо меньшего веса по сравнению со стеклянной тарой и, следовательно, большей транспортабельности преимущество ее заключается в предупреждении воздействия на затаренный продукт лучей света и лучшей сохранности их. Так, например, пиво в стеклянной бутылке сохраняет свои вкусовые и питательные качества в течение 3—6 дней, в то время как в банке из белой жести оно сохраняет свои качества в течение 7 месяцев.

В годы второй мировой войны и в послевоенные годы наблюдалось стремительное увеличение производства белой жести при неизменном и даже сниженном расходе олова, в особенности в США. С 1950 г. они начали снижать среднюю толщину белой жести, а в 1967 г. выпуск

особо тонкой жести (0,15—0,08 мм) составлял 35% от всего производства. Поверхность жести с 1950 г. до 1967 г. соответственно увеличилась с 2 до 4 млрд. м², а расход олова за эти же годы снизился с 35,95 до 30,48 тыс. т. Это объясняется заменой горячего метода лужения жести электролитическим, позволяющим наносить тончайшие пленки олова и дифференцировать эту толщину. В результате снизился удельный расход олова

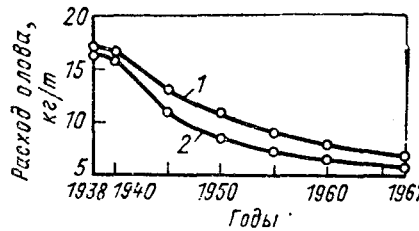


Рис. 68. Расход олова на тонну белой жести в мировом производстве (*1*) и производстве США (*2*)

на тонну жести в мировом производстве и в большей мере в США (рис. 68). В 1967 г. удельный вес электролитически луженой жести в США достиг 99,4%, а в мировом производстве 80%.

Согласно стандартам промышленно развитых стран, электролитически луженая жесть в зависимости от назначения выпускается с различными толщинами оловянного покрытия (мкм): 0,38; 0,77; 1,22; 1,54; 2,0. Большая часть жести выпускается с тонкими покрытиями, поверх которых нанесен пищевой лак. В США производство жести с толщиной оловянного покрытия 0,38 мкм составляет 80% от общего производства жести, с толщиной покрытия 0,77 мкм 4%; 1,15 мкм 2%; 1,54 мкм 4%.

2. Горячее лужение

Процесс горячего лужения с момента его создания не претерпел существенных изменений. Современная ванна для горячего лужения жести показана на рис. 69. После травления и промывки жесть проходит через флюсовую коробку *1*, ванну с расплавленным оловом *2* и выходит через жировую ванну *3* с пальмовым или хлопковым маслом. Избыток олова отжимается системой валков и стекает в ванну.

Во флюсовой коробке *1* протекают процессы, в результате которых образуется промежуточный слой

Fe—Sn и слой оловянного покрытия. Флюс состоит из водного раствора хлористого цинка (600—800 г/л); на расплавленное олово его наводят небольшими порциями и устанавливают температуру 200—250° С.

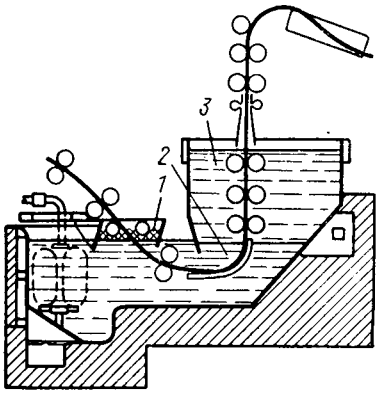


Рис. 69. Ванна для горячего лужения листов

Высота слоя флюса в кипящем состоянии составляет 70—100 мм; в рабочем флюсе содержание хлористого олова доходит до 20%. Продолжительность обработки жести во флюсе в листовых агрегатах составляет 0,3—0,4 с, а в агрегатах для лужения полосы до 2 с.

В результате гидролиза хлористого цинка образуется гидроокись цинка и соляная кислота:

$$ZnCl_2 + 2H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 + 2HCl.$$

Последняя растворяет закись железа по реакции

$$FeO + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2O.$$

В результате взаимодействия металлического олова с хлоридом железа протекает реакция:

$$FeCl_2 + 3Sn \rightarrow FeSn_2 + SnCl_2.$$

Образование интерметаллида с учетом всех протекающих реакций протекает по следующим реакциям:

$$Fe + SnCl_2 \rightarrow FeCl_2 + Sn$$
$$2Sn + Fe \rightarrow FeSn_2$$

$$3Fe + 2SnCl_2 \rightarrow \underset{\text{во флюс}}{2FeCl_2} + \underset{\text{на жесть}}{FeSn_2}$$

В масляном отсеке протекают важные реакции формирования оловянного покрытия. При этом масло выполняет следующие функции:

1) уменьшает поверхностное натяжение жидкого олова и способствует его равномерному растеканию по поверхности жести;

2) создает минимальный температурный переход между выходящей наверх жестью (240° С) и температурой кристаллизации олова (232° С);

3) предохраняет жидкое олово полуды от окисления и, растворяя в себе окислы, способствует получению чистого оловянного покрытия;

4) оставляет на поверхности жести, по выходе ее из жировой ванны, тончайшую пленку масла, предохраняющую полуду от окисления и в дальнейшем повышающую стойкость покрытия против коррозии.

Поток олова на поверхности валка делится внизу на два потока, из которых один остается на валке, а другой стекает обратно в ванну. Аналогичная картина распределения олова повторяется в каждой паре валков. В результате работы двух или трех пар валков жировой машины жесть выходит из агрегата с оловянным покрытием толщиной 1,5—3,5 мкм, на выходе из оловянной ванны толщина покрытия 7—10 мкм.

Горячему методу лужения присущ ряд недостатков, связанных с отдельными элементами технологии, но главный недостаток — необходимость затраты большого количества дорогого и дефицитного олова на тонну жести. При горячем методе средняя толщина оловянного покрытия составляет 2—3 мкм, между тем такая толстая полуда необходима для очень незначительного процента консервных продуктов. Горячий метод исключает также возможность одностороннего лужения (внутренней поверхности тары) или дифференцированного лужения на различную толщину. По этим причинам издавна применявшийся горячий метод вытеснен в основном электролитическим и можно рассчитывать, что в недалеком будущем он будет заменен полностью.

3. Электролитическое лужение

При электролитическом лужении применяют как кислые, так и щелочные электролиты.

В кислых электролитах олово находится преимущественно в виде двухвалентных соединений, в щелочных — в виде четырехвалентных. Щелочные электролиты дают удовлетворительные результаты только при

температуре 65° С и выше. При низких температурах олово выделяется из этих электролитов в виде губки, а аноды пассивируются даже при низких плотностях тока. Кислые оловянные электролиты успешно применяются при комнатной температуре.

Допустимая плотность тока как катодная, так и анодная в щелочных электролитах много ниже, чем в кислых. Хотя с точки зрения структуры при определенных условиях в щелочных электролитах можно повысить катодную плотность тока до 10 А/дм^2, но выход по току при этом сильно снижается. Что касается анодной плотности, то уже при 4 А/дм^2 наступает полная пассивность.

В кислых оловянных электролитах также наблюдается некоторое понижение выхода по току по мере повышения плотности тока, но в меньшей степени, чем в щелочных электролитах. Что касается анодного выхода по току, то он остается высоким даже при значительной анодной плотности тока.

Размер зерен оловянных покрытий, полученных из щелочных электролитов, меньше, чем из кислых, но в последних удается получить более пластичные покрытия, допускающие большую деформацию.

В результате пористость оловянного покрытия на штампованных банках из жести, луженной в кислых электролитах, может быть меньше, чем на банках, штампованных из жести, луженной в щелочных электролитах, хотя пористость жести, луженной в щелочных электролитах до деформации ее, значительно меньше, чем жести, луженной в кислых электролитах.

Главным преимуществом щелочных электролитов является более равномерное распределение осаждающегося металла. Это положение некоторыми исследователями оспаривается. Однако два момента, которые являются решающими при суждении о рассеивающей способности электролита, а именно катодная поляризация и зависимость между плотностью тока и выходом по току в щелочных электролитах, настолько резко выражены, что они не оставляют никаких сомнений.

Щелочные оловянные электролиты имеют безусловное преимущество перед кислыми во всех случаях, когда речь идет о покрытии готовых изделий более или менее сложной конфигурации.

В тех случаях, когда решающую роль играет форсирование процесса, например, при лужении листов, лен-

ты и др., предпочтение следует отдавать кислым электролитам.

К кислым электролитам приходится прибегать при лужении готовых изделий, впаянных в стекло, так как щелочь часто вызывает растрескивание стекла, а также при необходимости лудить узлы из металла и пластмассы, — последняя в щелочи растворяется.

Щелочные электролиты

Основными компонентами этих электролитов являются станнат натрия $Na_2Sn(OH)_6$ или калия $K_2Sn(OH)_6$ и свободная щелочь. Следовательно, в отличие от кислых электролитов в щелочных олово находится в виде четырехвалентных ионов. Если в электролите присутствует хотя бы незначительное количество двухвалентных ионов олова, то осадки получаются губчатыми.

Причину образования губчатых покрытий при наличии в электролите наряду с четырехвалентными ионами олова также и двухвалентных можно объяснить характером протекающих на катоде процессов. Разряд двухвалентных ионов олова протекает без сколько-нибудь значительной катодной поляризации. Следовательно, на остриях и ребрах, а также на самых незначительных выступах, имеющихся на поверхности покрываемых изделий, где плотность тока больше по сравнению с соседними участками, происходит беспрепятственный разряд ионов и рост образующихся при этом кристаллов по направлению к аноду.

Если же раствор содержит олово только в четырехвалентной форме, то оно, как полагают, предварительно восстанавливается до двухвалентного по схеме

$$Sn^{4+} + 2e \rightarrow Sn^{2+}.$$

Потенциал восстановления четырехвалентного олова до двухвалентного или непосредственный разряд четырехвалентных ионов в сильной степени зависит от плотности тока. Потенциал становится отрицательнее на выступах, краях и остриях, где плотность тока больше по сравнению с другими участками катодной поверхности. Поэтому выделение металлического олова будет задерживаться и протекать преимущественно на участках с меньшей плотностью тока — в углублениях. Вот почему в щелочных оловянных электролитах при отсутствии

соединений двухвалентного олова получаются более гладкие и плотные покрытия. Это положение в настоящее время считается общепризнанным и поэтому в щелочных оловянных электролитах особое внимание уделяется полному удалению или максимальному уменьшению концентрации ионов двухвалентного олова.

Само собой разумеется, что это необходимо сделать в процессе самого приготовления электролита, т. е. последний готовить не из двухвалентных соединений олова, а из четырехвалентных. Если, однако, в процессе приготовления электролита двухвалентные ионы олова не будут введены, то это не означает, что они не появятся в процессе электролиза. Надо, следовательно, не только соответствующим образом приготовить электролит, но и соблюдать необходимый режим электролиза, чтобы препятствовать появлению двухвалентных ионов олова. Ниже показано, что появление двухвалентных ионов олова обусловлено не катодным процессом, а анодным.

Рядом исследователей установлено, что в станнатных растворах с различной концентрацией олова по мере повышения плотности тока анодный потенциал вначале постепенно смещается в положительную сторону, но при достижении определенной плотности тока, характерной для данного состава электролита, наступает резкий скачок потенциала, аноды покрываются желто-зеленой пленкой, состоящей, по-видимому, из закиси олова. Вследствие уменьшения активной поверхности анодов и, следовательно, сильного повышения истинной плотности тока, с этого момента оловянные аноды растворяются в виде четырехвалентных ионов.

Если плотность тока продолжать повышать, то наступает второй скачок потенциала, аноды покрываются темной пленкой и их растворение совершенно прекращается — разряжаются лишь гидроксильные ионы.

Заслуживает внимания то обстоятельство, что первый скачок потенциала (образование желто-зеленой пленки) наступает в ванне с содержанием 90 г/л станната при 1,5 А/дм^2, с содержанием станната 65 г/л при 1 А/дм^2 и с содержанием 55 г/л при 0,8 А/дм^2. Содержание свободной щелочи в этих трех растворах составляло соответственно 1,5; 4,75 и 3,5 г/л. Следует также иметь в виду, что в водном растворе станнат освобождает щелочь в результате гидролиза; титрованием установлено,

что каждые 10 г/л станната, введенных в ванну, увеличивают щелочность на 1,5 г/л.

Переход оловянных анодов в раствор в виде четырехвалентных ионов достигается при завешивании их под током с таким расчетом, чтобы при полном погружении плотность тока была не меньше той, которая обеспечивает их растворение в виде Sn^{4+}.

Сущность формирования анодов путем завешивания под током заключается в том, что постепенно пассивируются все новые участки анодов по мере погружения их в электролит. Вначале нижние края анодов, где плотность тока во много раз превосходит рабочую, покрываются пассивной пленкой, на которой разряжаются гидроксильные ионы. Затем средняя часть анода покрывается такой же пленкой и, наконец, когда аноды полностью погружены плотность тока оказывается достаточно высокой (так как анодная поверхность, свободная от пленки, очень мала), чтобы обеспечить потенциал, при котором аноды растворяются в виде Sn^{4+}.

Задача подобной обработки анода сводится к тому, чтобы образующаяся пленка оставалась более или менее постоянной, т. е. чтобы в единицу времени со стороны анода вновь образовывалась такая же часть пленки, какая растворяется со стороны электролита. В противном случае будет происходить либо растворение пленки, а следовательно, увеличение свободной анодной поверхности (или уменьшение анодной плотности тока) и растворение анода в виде Sn^{2+}, либо утолщение пленки и полное прекращение анодного растворения.

Решение этой задачи заключается в выборе плотности тока в зависимости от состава электролита (содержания щелочи и станната) и температуры.

Суммируя все изложенное, необходимо отметить, что разобранные выше методы борьбы с растворением анодов в виде Sn^{2+} не являются идеальными. Применение нерастворимых анодов безусловно обеспечивает отсутствие двухвалентных ионов в электролите, но необходима частая корректировка путем введения станната. Окисление двухвалентного олова путем введения в электролит окислителей, например, перекиси водорода или пербората натрия, также связано с корректировкой, не всегда достигающей цели. Необходимо помнить, что образующаяся на аноде пленка растворяется в электролите при выключении тока, поэтому аноды необходимо выгружать

из ванны до выключения тока и помещать их в ванну с проточной холодной водой. Загружать аноды в гальваническую ванну необходимо под током, т. е. после загрузки покрываемых изделий и включения источника тока.

Катодный процесс в станнатных электролитах характеризуется наличием значительной катодной поляриза-

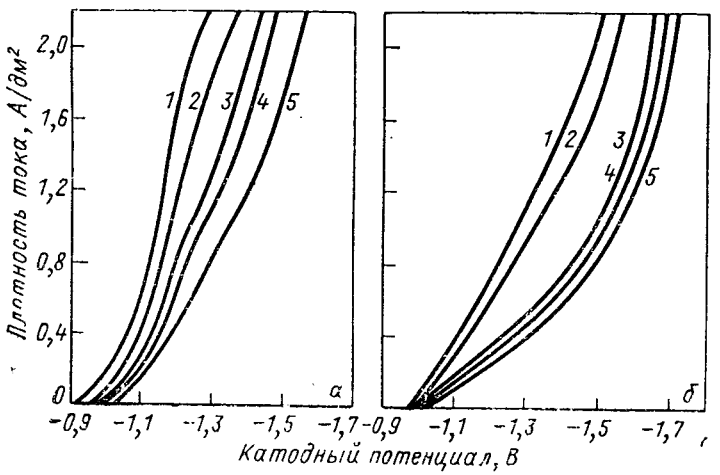


Рис. 70. Влияние концентрации олова в электролите на катодную поляризацию:

а — 2 г/л свободного NaOH; *б* — 15 г/л свободного NaOH. Кривые *1—5* указывают содержание олова соответственно 90, 60, 45, 30, 15 г/л

ции, достигающей уже при плотности тока 1 А/дм² величины порядка 0,4—0,5 В.

Содержание основных компонентов (станната и свободной щелочи) оказывает незначительное влияние на величину катодной поляризации при низких плотностях тока (0,2—0,3 А/дм²) и весьма заметно влияет при плотности тока порядка 2 А/дм² и выше.

С повышением содержания олова в электролите катодная поляризация заметно понижается, особенно при повышенных значениях плотности тока; при низких плотностях тока (до 0,5 А/дм²) концентрация олова в электролите заметно не сказывается на величине катодной поляризации (рис. 70).

Содержание свободной щелочи оказывает противоположное влияние на величину катодной поляризации,

последняя возрастает с увеличением концентрации свободной щелочи (рис. 71).

В соответствии с этими положениями меняется катодный выход по току, который тем выше, чем больше содержание металла в электролите, меньше свободной щелочи, выше температура и ниже плотность тока. Эти два обстоятельства (резкое повышение катодного потенциала и уменьшение выхода по току по мере повышения плотности тока наряду с высокой удельной электропроводностью) обеспечивают исключительно равномерное распределение металла (высокую рассеивающую способность) станнатных электролитов.

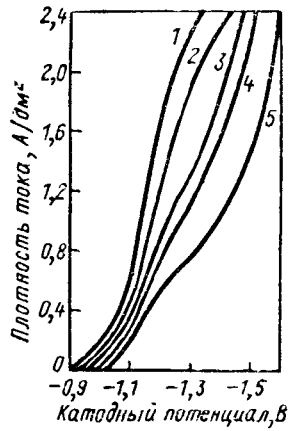


Рис. 71. Влияние концентрации свободной щелочи (NaOH) на катодную поляризацию (при содержании 90 г/л Sn). Кривые *1—5* соответствуют концентрации 2, 5, 10, 15, 20 г/л NaOH

Сопоставление ионов калия и натрия в станнатных электролитах. С повышением плотности тока, как и в большинстве других комплексных электролитов, выход металла по току снижается по мере повышения плотности тока. Однако в калиевых станнатных электролитах при одинаковой концентрации олова и одной и той же температуре эти значения выше, чем в натриевых, в особенности при повышенной плотности тока (рис. 72). Из этого рисунка также следует, что в присутствии калиевых соединений температуру электролита можно повысить до 90° С, а в присутствии натриевых — не выше 75—80° С.

Как следует из рис. 72, при достижении в натриевых ваннах плотности тока 5 А/дм² выход металла по току снижается до 50% и дальнейшее повышение плотности тока не только не увеличивает скорость осаждения, но напротив, даже уменьшает. В калиевых ваннах, в которых допускается повышение температуры до 90° С, выход металла по току даже при плотности тока 7—8 А/дм² остается на уровне 80%, и так как растворимость калиевого станната больше, чем натриевого, можно так повысить концентрацию олова в электролите, что выход металла по току значительно превысит 80% (см. рис. 72).

Известно, что лужение проволоки на проход осу-

ществляется в концентрированном электролите при плотности тока 100 А/дм² (рис. 73). Растворимость калиевого станната как в воде, так и в эквимолярной щелочи, больше, чем в растворе едкого натра и повышается с температурой (имеет положительный температур-

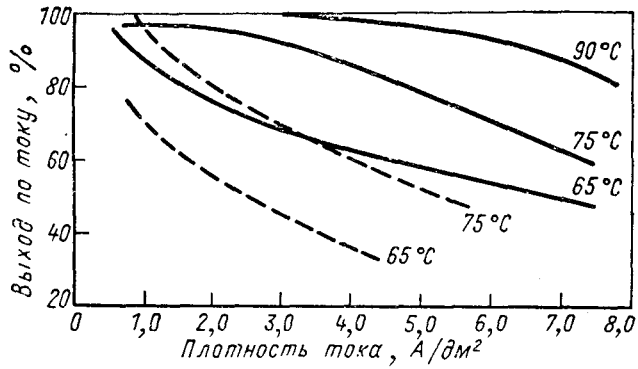


Рис. 72. Сравнительные значения катодных выходов по току в калиевых (сплошные линии) и натриевых (пунктирные линии) станнатных электролитах

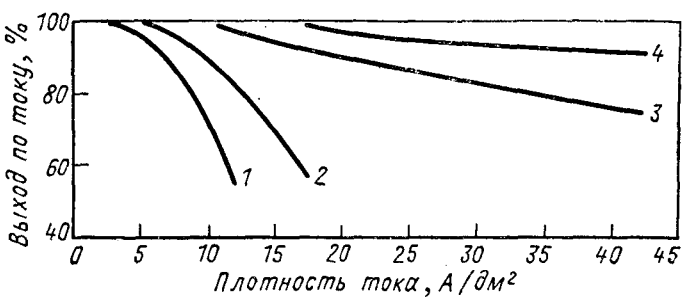


Рис. 73. Влияние плотности тока на выход по току в калиевых станнатных электролитах при температуре 90° С и содержании свободной щелочи 15—30 г/л. Содержание олова, г/л:

1 — 40; *2* — 80; *3* — 160; *4* — 290

ный коэффициент). Калиевый станнат более устойчив, он менее подвержен гидролизу, чем натриевый.

Вследствие большей подвижности ионов калия по сравнению с ионами натрия калиевый станнат, как и едкое кали, более электропроводен, чем натриевые соединения. Натриевый станнат, равно, как и едкий натр, де-

шевле, чем калиевый станнат и едкое кали, и в тех случаях, когда скорость процесса не играет решающей роли, предпочтение отдают натриевым соединениям. При низких плотностях тока из обоих электролитов можно получать хорошие результаты. Как те, так и другие подчиняются общим закономерностям, хотя и отличаются несколько по абсолютным значениям.

Главным компонентом щелочных электролитов лужения является станнат натрия или калия.

В обоих случаях допустимая плотность тока и выход металла по току тем выше, чем больше концентрация станната. В натриевых электролитах средняя концентрация соответствует 40 г/л Sn или 100 г/л $Na_2Sn(OH)_6$, что позволяет поддерживать плотность тока 3—3,5 А/дм^2 и получать при этом хорошие по качеству покрытия. В калиевых электролитах концентрация олова в 40 г/л позволяет поддерживать плотность тока 4—5 А/дм^2, но если требуется значительно увеличить плотность тока или скорость осаждения, например, до 50 А/дм^2, то концентрацию олова в электролите повышают до 300 г/л Sn, что соответствует 790 г/л $K_2Sn(OH)_6$. Естественно, такие концентрированные электролиты слишком дороги и их применение может быть оправдано лишь в отдельных случаях.

Вторым существенным компонентом электролита является свободная щелочь — NaOH или KOH. Роль этих компонентов сводится к повышению электропроводности, к обеспечению устойчивости станната — предупреждению его от поглощения CO_2 из воздуха с выпадением SnO_2 и к регулированию анодного процесса. Точная концентрация свободной щелочи может быть установлена для данных условий, но в среднем можно принять 7—20 г/л.

За счет поглощения из воздуха в ванне накапливаются карбонаты. Карбонат натрия несколько улучшает рассеивающую способность, но если он накапливается в больших количествах, можно прибегнуть к охлаждению электролита. Карбонат калия хорошо растворим и нет нужды его удалять. Во избежание возможного разбрызгивания щелочи выделяющимися на электродах газами в станнатные ванны рекомендуется добавлять пенообразователи. Никаких других веществ в качестве добавок вводить не следует.

Ниже приводятся средние составы рекомендуемых

калиевых и натриевых электролитов и режимы электролиза.

I. $K_2Sn(OH)_6$	100	III. $K_2Sn(OH)_6$	420
В том числе Sn	40	В том числе Sn	160
KOH (своб.)	15	KOH (своб.)	22
Плотность тока, А/дм²	3—10	Плотность тока, А/дм²	до 40
Температура, °С	65—90	Температура, °С	70—90
II. $K_2Sn(OH)_6$	210	IV. Станнат натрия	100
Sn (метал.)	80	В том числе Sn	42
KOH (своб.)	22	NaOH (своб.)	10
Плотность тока, А/дм²	40	Плотность тока, А/дм²	0,9—3
Температура, °С	70—90	Температура, °С	60—85

Кислые электролиты

В кислых оловянных электролитах олово находится преимущественно в виде двухвалентных ионов и склонность к окислению их значительно меньше, чем в щелочных. Однако при отсутствии достаточного количества свободной кислоты растворы сернокислого олова подвергаются как окислению, так и гидролизу.

Для электролиза кислые оловянные электролиты в отсутствии соответствующих органических соединений совершенно неприемлемы. Даже при самых низких плотностях тока происходит преимущественно рост отдельных кристаллов, которые достигают анодной поверхности и вызывают короткие замыкания (рис. 74).

Электролитическое рафинирование олова поначалу осуществлялось подобно электролитическому рафинированию свинца в кремне- и борфтористоводородных растворах. В процессе поисков других электролитов (главным образом для рафинирования), позволяющих вести электролиз олова из раствора двухвалентных соединений, было установлено, что структура олова становится мельче и образование иглообразных наростов на краях сводится к минимуму при введении в электролит 1 г/л клея. Еще более благоприятное влияние на структуру электроосажденного олова оказывает совместное присутствие в электролите нескольких добавочных агентов, например клея и крезола, клея и никотинсульфата, клея и алоэ (вытяжка из растения) или клея, крезола и никотинсульфата.

Сульфатные электролиты. Практическое применение для электролитического рафинирования оло-

ва впервые нашли электролиты, состоящие из сернокислого олова, свободной серной кислоты и сульфокрезоловой кислоты (без клея).

$$HSO_3 - C_6H_3 \begin{matrix} OH \\ \\ CH_3. \end{matrix}$$

При длительном электролизе можно получать гладкие и плотные осадки из электролита состава (г/л): $54SnSO_4$, $50H_2SO_4$, 30 сульфокрезоловой кислоты.

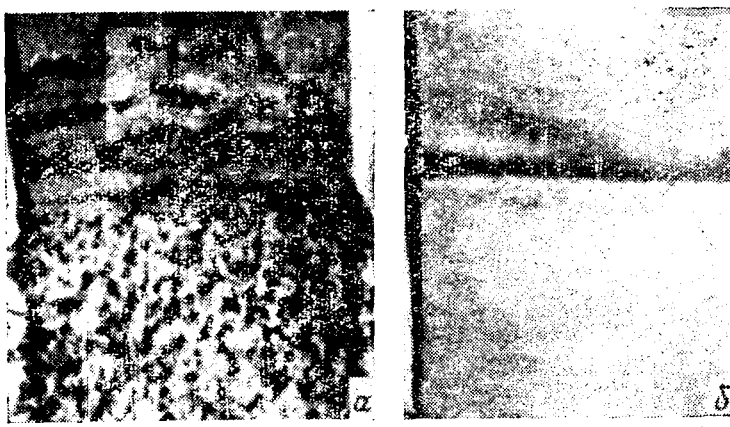


Рис. 74. Внешний вид оловянных осадков, полученных из кислых электролитов, не содержащих (*а*) и содержащих (*б*) органические добавки

Благоприятное влияние на структуру оловянных осадков оказывает не только сульфокрезоловая кислота, но и сульфоновые кислоты фенола и нафталина, β-нафтол или α-нафтиламин. Благоприятное влияние на структуру оловянных осадков оказывают также смолы, которые присутствуют в незначительных количествах в неочищенном крезоле. Если сульфокрезоловую кислоту долго нагревать при 116° С, то она может разложиться на крезол и серную кислоту. При 130° С разложение идет до конца и крезол может быть отогнан. При повторной обработке отогнанного (т. е. очищенного) крезола серной кислотой и введении полученного в результате этой обработки продукта в раствор сернокислого олова катодные осадки получаются такими же, как и в отсутствие добавочных агентов.

Смолы, входящие в состав неочищенного крезола, в воде малорастворимы, но если приготовить их алкогольный раствор и ввести в оловянный электролит, то хотя большая часть этих смол выпадет в осадок, оставшееся в растворе небольшое количество окажет благоприятное влияние на структуру катодных осадков.

Катодную поляризацию кислых оловянных электролитов исследовали М. А. Лошкарев, О. А. Есин и В. И. Сотникова.[1] Катодные потенциалы измеряли на платиновых электродах, луженных горячим способом, и на ртутных электродах в присутствии и отсутствии добавочных агентов. Измерение катодных потенциалов олова в растворах простых солей, не содержащих специальных добавочных агентов, связано с большими затруднениями, так как вследствие резко выраженного роста кристаллов катодная поверхность сильно изменяется. Однако были получены близкие данные для твердых и струйчатых (ртутных) электродов, которые показали, что катодная поляризация в отсутствии добавочных агентов определяется лишь скоростью диффузии ионов Sn^{2+}. При интенсивном перемешивании концентрированного раствора поляризация при 2,5 А/дм^2 измеряется ничтожно малой величиной (1,8 мВ).

Весьма ценные результаты измерений катодных потенциалов в сернокислом электролите получаются при добавлении крезолсульфоновой кислоты и клея одновременно или каждого в отдельности. При одновременном присутствии крезолсульфоновой кислоты и клея, так и в присутствии одной крезолсульфоновой кислоты, наблюдается значительная катодная поляризация, в то время как в присутствии одного клея катодная поляризация при плотности тока 1 А/дм^2 равна 3,6 мВ, а при 10 А/дм^2 11,2 мВ, т. е. катодная поляризация такого же порядка, что и в отсутствие добавочных агентов. Между тем известно, что в присутствии одной крезолсульфоновой кислоты гладких и плотных оловянных осадков получить не удается.

Можно допустить, что клей своеобразно влияет на адсорбцию анионов крезолсульфоновой кислоты или сам ведет себя как поверхностно активное вещество, не вступая, однако, в какую-либо связь с ионами Sn^{2+} и не оказывая влияния на потенциал их разряда.

[1] Лошкарев М. А., Есин О. А., Сотникова В. И.—ЖОХ, 1939, т. 9, вып. 15, с. 1412—1422.

Таблица 26

Влияние добавочных агентов на устойчивость раствора, содержащего 30 г/л Sn и 100 г/л H_2SO_4

Добавочный агент	Содержание, % от общего количества в растворе		Потеря олова в осадке, %
	Sn^{2+}	Sn^{4+}	
Без добавок	8	16	76
10 г/л сульфированного фенола	59	5	36
50 г/л сульфированного фенола	70	7	23
10 г/л сульфированного крезола	55	5	40
50 г/л сульфированного крезола	82	4	14

Присутствие органических соединений ароматического ряда важно не только с точки зрения благоприятного влияния их на структуру катодных осадков. Эти соединения наряду с серной кислотой в известной мере способствуют устойчивости электролита и предохранению его от окисления и гидролиза.

Так, раствор сульфата олова даже при содержании в нем большого количества серной кислоты (200 г/л) при соприкосновении с воздухом мутнеет через несколько дней после приготовления; после длительного стояния выпадает желтый осадок, содержащий Sn^{2+} и Sn^{4+}. Без доступа воздуха раствор остается прозрачным неограниченно долго. В табл. 26 приведены данные, характеризующие поведение некоторых растворов (продолжительность испытания 12 мес., температура комнатная).

Ряд исследований выполняли с целью установления связи между концентрацией вводимых в электролит поверхностно активных веществ и величиной катодной поляризации. Установлено, что с повышением сульфофеноловой кислоты предельный ток вначале понижается, а затем повышается (рис. 75). С повышением концентрации сырой карболовой кислоты в пределах от 5 до 20 г/л (т. е. вплоть до насыщения) наблюдается понижение предельного тока (рис. 76).

В табл. 27 приведены составы сернокислых электролитов, получивших широкое распространение в США.

Концентрация оловянной соли находится в соответствии с применяемой плотностью тока. С повышением концентрации основного компонента необходимо менять и концентрацию остальных компонентов.

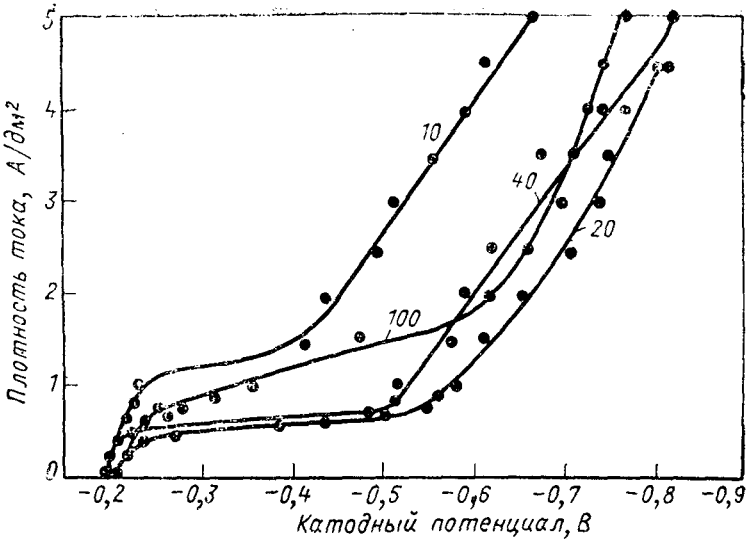


Рис. 75. Влияние концентрации сульфофеноловой кислоты (цифры на кривых) на катодную поляризацию олова в электролите состава: 30 г/л Sn; 50 г/л H_2SO_4; 2 г/л клея

В зависимости от концентрации оловянной соли и всех остальных компонентов плотность тока может колебаться от 1 до 10 А/дм². При перемешивании электролита и нанесении тонких слоев олова плотность тока можно повысить до 200 А/дм². При обычной работе можно ограничиться качанием рабочих штанг, хотя и при воздушном перемешивании не наблюдается тенденции к окислению двухвалентных ионов олова.

Раствор не нагревают за исключением случаев, обусловленных климатическими условиями. Лучшей темпе-

Таблица 27

Типовые составы сульфатных электролитов, г/л

Компоненты	Номер состава			Компоненты	Номер состава		
	1	2	3		1	2	3
$SnSO_4$	100	50	80	Желатин или клей	2	4	2
				Крезол	—	2	—
H_2SO_4	100	50	70	Крезолсульфоновая кислота	—	—	100
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	—	50	—	β-нафтол	1	—	1

ратурой считают 20—30° С, при температуре выше 40° С происходит интенсивное окисление электролита.

Фторборатные и кремнефтористоводородные электролиты. Для электроосаждения ряда металлов, в том числе и олова, фторборатные электролиты стали применять позже сульфатных. Фторборатные

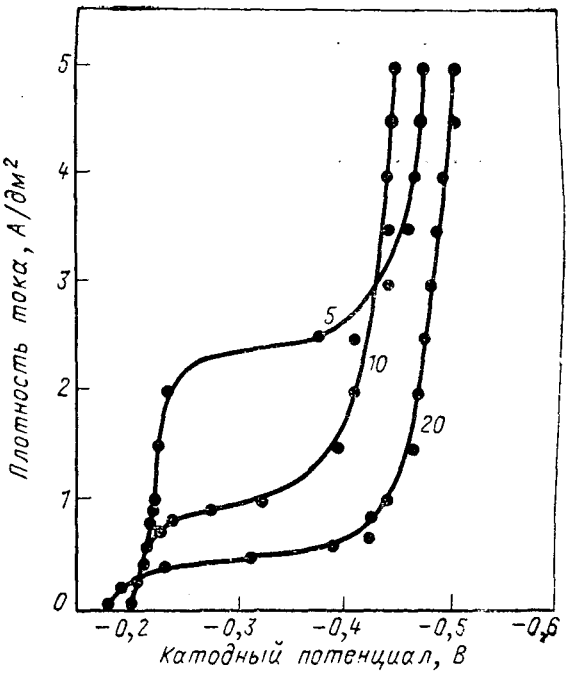


Рис. 76. Влияние концентрации сырой карболовой кислоты (цифры на кривых) на катодную поляризацию олова в электролите состава: 30 г/л Sn; 100 г/л H_2SO_4; 0,2 г/л клея

электролиты более устойчивы, чем сернокислые, и допускают более высокие плотности тока благодаря большей концентрации ионов олова в электролите. Как и в сульфатных электролитах, во фторборатных получаются удовлетворительные осадки только в присутствии органических добавок.

В табл. 28 приведены типовые составы фторборатных электролитов.

Олово вводят в виде концентрата $[Sn(BF_4)_2]$. Избыток свободной борной кислоты может колебаться в пре-

Таблица 28

Типовые составы фторборатных электролитов

Компоненты	Номер электролита			
	1	2	3	4
Sn	40	80	81	80
HBF_4 (своб.)	40	150	200	—
H_2SiF_6 (своб.)	—	—	—	75
Желатин	2	6	3	—
β-нафтол	0,5	1	0,5	—
Катехин	—	—	0,5	—
Неионогенный высококачественный краситель	—	—	—	5

делах 5—25 г/л, что достаточно для поддержания необходимой ее концентрации. Некоторыми авторами рекомендуется концентрацию борофтористоводородной кислоты доводить до 150—200 г/л. Это обеспечивает более низкий предельный ток, и сохраняет постоянный состав раствора.

Применяемая плотность тока в значительной степени зависит от температуры и заданной толщины слоя. Для толщины покрытия порядка 12 мкм плотность тока при интенсивном перемешивании можно поддерживать около 12 А/дм². Из кремнефторатоводородных электролитов получаются удовлетворительные осадки, но их структура много крупнее, особенно при добавлении хлоридов.

Галогенные электролиты были разработаны фирмой Дю Пон для скоростного метода лужения непрерывной полосы. Эти электролиты содержат относительно большую концентрацию хлоридов, обеспечивающих высокую электропроводность, и некоторое количество фторидов, являющихся комплексообразователями и обеспечивающих устойчивость электролита. Фториды связывают олово в комплекс Na_4SnF_6. В отсутствие фторидов хлориды олова подвержены гидролизу и выпадают в осадок при $pH = 2 \div 4$.

При интенсивной аэрации, что происходит при скоростном лужении, кислые электролиты в значительной мере подвержены окислению. Наличие небольшого количества примесей железа или меди ускоряет процесс окисления. В отсутствие ингибиторов образуется значительное количество метаоловянной кислоты, а убыль двухвалент-

ных ионов олова из электролита обусловливает большую потерю фторидов, так как каждый моль оловянной кислоты связывает 6 молей фторидов с образованием фторостанната натрия (Na_2SnF_6). В противоположность большой растворимости фтороста́ннита Na_4SnF_6, фтороста́ннат практически нерастворим и выпадает в шлам.

Как и в других кислых оловянных электролитах, в галогенных без введения органических добавок, покрытия получаются иглообразными или губчатыми и плохо сцепляются с основой.

В непрерывных линиях галогенного лужения стальная полоса при помощи покрытых резиной роликов перемещается в горизонтальном направлении. Ванны установлены сериями, по 12—18 штук в каждой серии. Аноды расположены под полосой, а последняя, доходя до конца серии, поднимается несколько вертикально, меняет свое направление в горизонтальном направлении с таким расчетом, чтобы оловом покрывалась вторая сторона. При этом представляется возможным регулировать толщину покрытия на обеих сторонах полосы.

Температуру электролита поддерживают в пределах 57—71° С, что обеспечивает хорошую электропроводность и высокое качество покрытия. Плотность тока колеблется в пределах 10—70 А/дм² в зависимости от толщины покрытия и скорости движения полосы.

Добавки к кислым электролитам

Как было указано выше, кислые оловянные электролиты в отсутствие добавок дают совершенно неудовлетворительные в структурном отношении осадки (см. рис. 74). В литературе опубликованы исследования, посвященные механизму действия вводимых добавок. Установлено, что процесс восстановления двухвалентных ионов олова до металла происходит в две стадии, причем скорость процесса определяется стадией: $Sn^{2+} + e \rightarrow Sn^{+}$.

Имеется целый ряд добавок, которые в кислых оловянных электролитах оказывают примерно одинаковый эффект, а именно способствуют получению гладких, матовых, а в некоторых случаях и блестящих осадков. К этим добавкам можно отнести:

1) коллоиды с низким «золотым» числом, или высокими защитными свойствами, например клей, желатин, лизальбиновая кислота;

2) соединения с гидроксильной группой и гидрофобной связью. Примерами могут служить крезол и нафтол, хотя совсем необязательно, чтобы эти соединения были ароматического ряда, поскольку соединения терпентинового ряда, изоборнилового и циклогексаноловые тоже эффективны. Хотя α- и β-нафтолы эффективны, симметричный дигидрооксинафталин практически не дает никакого эффекта;

3) вторичные и третичные амины, как например, дифениламин и дибутиламин. Эта группа соединений интересна тем, что за небольшим исключением их эффект находится в корреляции с теорией действия ингибиторов. В частности, дибутиламин более эффективен, чем первичный октил-амин, а 2-аминобифенил более эффективен, чем 4-аминобифенил;

4) неионогенные высокомолекулярные соединения с эфирной связью;

5) сульфоксиды, такие как дигидрооксидифенилсульфоксиды. По сравнению с сульфоксидами сульфоны неэффективны;

6) разнообразные смолистые или комплексные соединения, такие как аминоформальдегид, амино-кетон, дифенил-пропан-формальдегид; смолы, полимеры или замещенные дигидрохинолины, продукты конденсации древесины и др.

Основное назначение перечисленных добавок сводится к предупреждению образования наростов на покрываемых изделиях. Помимо этого, некоторые соединения вводят для сообщения электролиту устойчивости, для повышения растворимости добавочных агентов, уменьшения количества шлама в электролите. Так, например, фториды и тартраты делают раствор чистым, поскольку они осаждают образующуюся в электролите оловянную кислоту, однако срок их действия ограничен. Более эффективными являются антиокислители — резорцин, нафтол, некоторые амины. Хорошим антиокислителем является фенолсульфоновая кислота, которая также способствует растворению других добавочных агентов. Необходимо также учитывать влияние вводимых добавок на процесс оплавления; некоторые добавки сильно затрудняют нормальное течение этой операции.

Не все добавки, вводимые в оловянный электролит, проявляют свой эффект одинаково долго. Так, например, после введения в электролит сульфированного ортокре-

зола уже после прохождения 20 а-ч/л электролита получаются некачественные покрытия. В то же время добавка, состоящая из β-нафтола и желатина, проявляет свое положительное действие на протяжении 250 а-ч/л электролита.

Соосаждение или включение в покрытие вводимых добавок пренебрежимо мало; потеря их главным образом зависит от площади покрываемых изделий (в единицу времени) и их формы, т. е. определяется уносом.

Аноды

Рекомендуется применять аноды высокой степени чистоты. При лужении консервной тары особенно важно, чтобы они не были загрязнены медью, сурьмой и свинцом. Чистые литые оловянные аноды в сульфатных электролитах можно использовать при плотности тока 2,5 А/дм^2. В фторборатных и галогенных электролитах допускается более высокая плотность тока.

В сульфатных и фторборатных электролитах на анодах постепенно образуется пленка солей олова, которая не вызывает повышения напряжения на клеммах ванны, но она периодически отделяется от анода и загрязняет электролит. При повышенной анодной плотности тока в сульфатном электролите образуется темная пленка шлама, приводящая к резкому повышению напряжения, которое может быть преодолено введением небольшого количества галогенидов.

Лужение методом погружения

Лужение мелких изделий. Для покрытия мелких изделий тонким слоем олова их погружают в раствор оловянной щелочной или кислой соли. В некоторых случаях в раствор погружают цинк или олово, которые контактируют с покрываемыми изделиями. При этом отпадает необходимость во внешнем источнике тока, им служит гальванический элемент, образующийся между контактирующим металлом и покрываемым изделием. Помимо мелких изделий, таким способом покрывают, например, алюминиевые поршни двигателей внутреннего сгорания, внутреннюю поверхность медных труб и т. д.

Лужение без внешнего источника тока применяется издавна, в связи с чем имеется много различных рецеп-

тов. В тех случаях, когда контактом служит олово, его часто в электролит не вводят, когда же контактом служит цинк, в электролит необходимо вводить оловянную соль.

Ниже приводятся некоторые составы для лужения мелких изделий без внешнего источника тока:

1) 20 г/л $SnCl_2$, 10 г/л $KHC_4H_4O_6$. Мелкие куски цинка контактируют с покрываемыми изделиями, после чего при температуре 80° С их помещают во вращающийся барабан на 2—4 ч;

2) 1,5 г/л $KHC_4H_4O_6$, 3,0 г/л NaCl. Изделия накладывают на перфорированное листовое олово и помещают в раствор при температуре 90° С на 3—5 ч. После каждой партии раствор сливают;

3) 13 г/л $SnCl_2$, 160 г/л $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, 1 мл/л HCl. Раствор доводят до кипения, после чего нагрев прекращают. Изделия слоями накладывают на перфорированный листовой цинк и выдерживают в течение 45 мин, после чего раствор сливают;

4) для контактного метода лужения нежелезных металлов изделия нанизывают на алюминиевую проволоку, которая является контактом, и помещают в обычный станнатный электролит;

5) для изделий из меди и медных сплавов применяют лужение погружением (без контакта). Состав электролита: 25 г/л $SnCl_2$, 60 г/л NaOH. Отдельно растворяют оба компонента в воде и раствор щелочи добавляют при помешивании к раствору оловянной соли. Выпавший осадок повторно растворяют в щелочи с образованием станнита $NaHSnO_2$ или $Na_2Sn(OH)_4$. Эти растворы могут быть использованы подобно раствору № 2, но так как они неустойчивы, то латунь может покрываться оловом только методом погружения.

6) 4 г/л $SnCl_2$, 5,6 г/л NaOH, 50 г/л NaCN. Температура 25° С, продолжительность 1—2 мин;

7) 8—16 г/л $SnCl_2$, 80—90 г/л тиомочевины, 10—20 мл/л HCl. Температура от 50° С до кипения; продолжительность 5 мин. В этом растворе, по-видимому, тиомочевина играет такую же роль, как цианид в 6-м. растворе, т. е. связывает медь в прочный комплекс;

8) 4 г/л $SnCl_2$, 50 г/л $CS(NH_2)_2$, 20 г/л H_2SO_4. Температура комнатная, продолжительность 5—30 мин.

Последние три состава рекомендуются для кратковременного использования.

В табл. 29 показана зависимость толщины оловянного покрытия от длительности выдержки в растворах № 6, 7 и 8.

Таблица 29

Толщина покрытий (мкм) в зависимости от длительности процесса

Выдержка, ч—мин	Номер раствора			Выдержка, ч—мин	Номер раствора		
	6	7	8		6	7	8
0—1	—	0,6	—	0—15	0,15	—	0,37
0—2	—	0,9	—	0—30	0,22	—	0,42
0—3	—	1,2	—	1—0	0,3	—	—
0—4	—	1,42	—	2—0	0,5	—	—
0—5	0,1	1,5	0,2	24—0	3,5	—	3,125

Лужение алюминиевых поршней. Алюминий и его сплавы могут быть покрыты оловом электролитически по существующей технологии. Однако для алюминиевых поршней используют станнатный способ лужения погружением без специальной предварительной подготовки поверхности. Лужение алюминиевых поршней проводят с целью сообщения поверхности смазывающих свойств на период приработки. Лужение большинства алюминиевых поршней ведут по изложенной ниже технологии.

Изделия обезжиривают в растворе, рекомендуемом для алюминия и его сплавов; после промывки в холодной воде поршни погружают в 20%-ную HNO_3 на 20 с и вновь промывают в холодной воде. Промытые поршни погружают в раствор станната натрия или калия с начальной концентрацией 45—70 г/л при температуре 50—75° С и выдерживают в нем 3—4 мин, после чего следует холодная и горячая промывка в воде. Покрытие получается светлым, но матовым; толщина его 5 мкм или несколько больше.

Необходимо контролировать и корректировать ванну с целью своевременного пополнения оловом, так как оно частично выделяется на поршнях, а также связывания избытка освобождающейся щелочи. Концентрацию олова компенсируют периодическим добавлением станната, повышением температуры или тем и другим способом одновременно. При сильном загрязнении выгоднее

электролит приготовить заново. Вследствие большей стойкости станната калия по сравнению со станнатом натрия, калиевые ванны работают дольше.

4. Непрерывные линии электролитического лужения

В настоящее время производство белой жести осуществляется на непрерывных линиях-автоматах. Наибольшее распространение для лужения имеют сернокислые растворы, которые обеспечивают высокую производительность, компактность оборудования и простоту его эксплуатации, вертикальное петлевое движение полосы, что обеспечивает возможность дифференцированного лужения. Более 70% всех линий лужения работают на сернокислых электролитах.

На первых порах внедрения процесса электролитического лужения оловянное покрытие лучшего качества получалось из щелочных электролитов. Из сернокислого электролита получалось неплотное, трудно оплавляемое покрытие с максимальной толщиной 1 мкм. Сернокислый электролит готовили из водного раствора сернокислого олова, свободной серной кислоты, небольших количеств фенола или крезола в присутствии желатина или β-нафтола.

В 50-х годах сернокислый электролит стали применять совершенно иного состава — на основе фенолсульфоновой кислоты и сернокислого олова с небольшим количеством серной кислоты и добавок на основе дифенилолпропана. Новые модернизированные непрерывные линии лужения с фенолсульфоновыми электролитами имеют более современное механическое и электрическое оборудование. Вместо прежних 3—5 м/с с годовой производительностью 80—100 тыс. т скорость увеличилась до 7,5—9 м/с, а производительность линии до 200—250 тыс. т/год.

На рис. 77 показана схема скоростной непрерывной линии электролитического лужения с фенолсульфоновым электролитом. Входная секция линии состоит из двух разматывателей *1*, тянущих роликов, ножниц двойной резки *2*, сварочного устройства *3*, тянущей станции *4* (между сварочной машиной и тянущей станцией предусмотрено место для установки толщиномера), петлевого

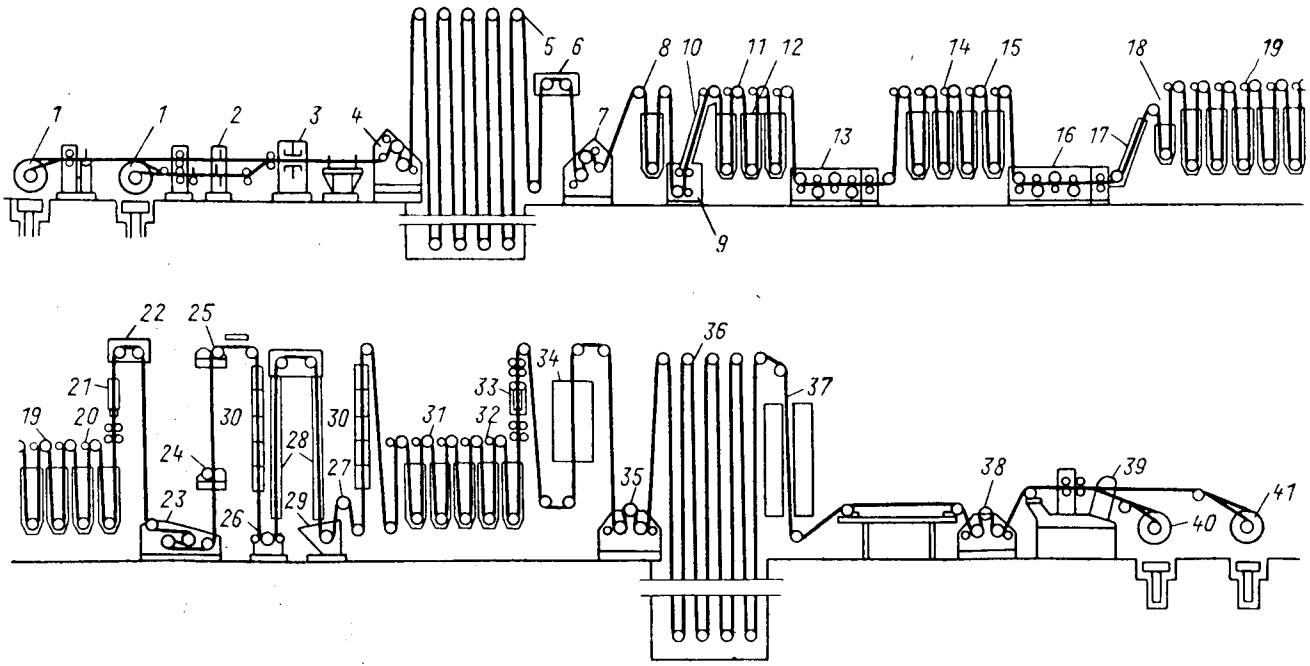


Рис. 77. Технологическая схема электролитического лужения на линиях с фенолсульфоновым электролитом

устройства *5* для создания запаса полосы длиной 500 м. Непосредственно за петлевым устройством расположены ролики *6* для центрирования полосы и вторая тянущая станция *7*.

После второй тянущей станции полоса поступает в технологическую секцию линии, состоящую из узлов подготовки поверхности перед лужением, узла электролитического лужения, устройства для оплавления электроосажденного олова, узлов пассивации и электростатического промасливания луженой жести.

Узел подготовки поверхности полосы состоит из щелочной ванны химического обезжиривания *8*, щеточно-моечной машины *9*, после которой полоса поступает по наклонному желобу *10* к щелочным ваннам электрохимического обезжиривания *11* (в количестве от одной до трех, в зависимости от чистоты поверхности поступающей полосы). По желобу *10* подается вода для дополнительной промывки и смачивания полосы. После электрохимического обезжиривания полоса промывается в ванне *12* и проходит щеточно-моечную машину *13*, после которой проводится электрохимическое травление в ваннах *14* с сернокислым раствором. После промывки в ванне *15* полоса поступает в щеточно-моечную машину *16*, откуда по наклонному желобу *17* навстречу потоку воды входит в ванну *18*, заполненную электролитом лужения. Из ванны *18* полоса поступает в ванны электролитического лужения *19* с фенол-сульфоновым электролитом. После электролитического лужения полоса проходит две ванны *20* улавливания электролита. Далее полоса подвергается сушке горячим воздухом в устройстве *21*, проходит центрирующее устройство *22* и третью тянущую станцию *23*. После тянущей станции *23* полосу маркируют в устройствах *24* и *25* (в случае нанесения дифференцированных покрытий). После сушки и маркировки луженая полоса, проходя между контактными роликами *26* и *27*, подвергается оплавлению методом контактного электрического нагрева.

В процессе нагрева и оплавления оловянного осадка полоса движется в камерах *28* и проходит водяную ванну *29* для быстрого охлаждения оплавленного олова. Таким образом, расположенные за ванной *29* ролики не повреждают поверхность жести. Все устройство для оплавления защищено дросселями *30*, изолирующими полосу от тока нагрева. После оплавления полоса поступа-

ет в ванны электрохимической пассивации *31* с хроматным или щелочным раствором и затем в две ванны промывки *32*. Промытая полоса подвергается сушке паром и воздухом в камере *33*, просушенная полоса проходит вертикальную камеру электростатического промасливания *34* и с помощью четвертой тянущей станции *35* поступает во второй накопитель полосы *36*. Далее полоса проходит устройство с зеркалами *37* для проверки качества покрытия полосы и направляется к тянущей станции *38*. Между устройством *37* и тянущей станцией *38* предусмотрено место для установки приборов, определяющих наличие проколов, качество и толщину покрытия. После станции *38* полоса проходит через систему роликов, ножницы поперечной резки *39* и поступает на моталки *40* и *41*.

Современные ванны скоростного лужения имеют глубину до 3 м, что вдвое превышает глубину ванн ранее построенных линий. Токосъемные ролики обычно изготовляют из медных полых, охлаждаемых водой цилиндров или стальных цилиндров с медной хромированной оболочкой. Токосъем осуществляется с помощью систем графитовых щеток, а подвод тока к анодам — с помощью четырех анодных шин. Общая мощность подводимого постоянного тока достигает 150 тыс. А при напряжении 12—20 В.

Аноды изготовляют из чистого олова в виде комплекса брусков, каждый шириной до 80 мм, толщиной до 50 мм и длиной до 1,8 м. Замена анодов осуществляется с помощью специального подъемного или толкающего механизма, который передвигает бруски в поперечном направлении ванны так, что с одной стороны добавляется новый, а с другой стороны удаляется отработанный брусок. В целях избежания краевого эффекта и более равномерного распределения тока ширина анода должна быть несколько меньше ширины полосы. Так как плотность тока в нижней части ванны больше, чем в верхней, то нижние концы анодов снабжены гуммированными прутками.

Фенолсульфоновый электролит может иметь примерно следующий состав (г/л):

Фенолсульфоновая кислота	50—60
Олово (в виде сернокислого) . . .	30—40
Дигидрооксидифенилсульфон . . .	4—6
Монобутилфенилфенолсульфонат натрия	0,1—0,4

Фенолсульфоновая кислота взаимодействует с сернокислым оловом с образованием оловянной соли сульфоновой кислоты

$$2C_6H_6SO_4 + SnSO_4 \rightleftarrows H_2SO_4 + Sn(C_6H_5SO_4)_2.$$

Водный раствор (70%-ный) фенолсульфоновой кислоты $C_6H_4\begin{matrix}OH\\SO_3H\end{matrix}$ представляет собой прозрачную жидкость коричневого цвета. Она бывает также в виде густой кристаллической массы желтовато-красноватого цвета, расплывающейся на воздухе. Основная характеристика фенолсульфоновой кислоты:

Молекулярная масса	174
Плотность при 20° С, г/см³	1,36
Содержание монофенолсульфоновой кислоты, % (по массе)	70—90
Содержание свободного фенола, % (по массе)	0,6—2,0
Содержание свободной H_2SO_4, % (по массе)	1,1—2
Содержание железа, %	0,002—0,005
Содержание влаги, %	0,5—30
Температура кристаллизации, °С	10±1

5. Проблема замены олова в производстве консервной тары

С переводом горячего метода лужения на электролитический удельный расход олова на тонну жести резко сократился, однако потребности консервной и пищевой промышленности в тарном материале опережают производство белой жести. Поскольку олово продолжает оставаться дефицитным металлом и наблюдается тенденция к перераспределению его в пользу других отраслей промышленности, можно исходить из того, что дальнейшее совершенствование технологии производства белой жести не снимет необходимость полной замены олова в производстве этого материала. По этой причине давно ведутся поиски замены олова различного рода пищевыми лаками.

В лаборатории жести Центрального научно-исследовательского института черной металлургии им. И. П. Бардина было установлено, что тонкое хромовое покрытие может успешно служить в качестве подслоя не только для пищевого лака, но и для других органических по-

крытий, таких как полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид. Получающиеся таким способом материалы обладают высокими коррозионными свойствами в разнообразных условиях.

На основании результатов лабораторных исследований и заключений органов Министерства здравоохранения СССР установлено, что такая продукция вполне может заменить белую жесть. На одном из уральских заводов в опытном порядке произведена тысяча тонн хромированной лакированной жести и в настоящее время в стадии строительства находится цех, рассчитанный на годовую производительность 300 тыс. т хромированной лакированной жести и хромированной жести с лакированным покрытием.

За рубежом раньше других стран в промышленном масштабе хромированную на толщину 0,02—0,05 мкм жесть с последующим лакированием начала производить Япония. Различные фирмы применяют свою технологию, в результате которой получаются покрытия с различными защитными свойствами. Так, по одной технологии на поверхность стали химическим путем наносится пассивная пленка, состоящая из окислов хрома и железа. Жесть, полученная по этой технологии, рассчитана на упаковку непищевых продуктов на непродолжительный срок.

Другая разновидность продукции этой фирмы представляет собой сочетание пассивной хроматной пленки с органическим полимером, который наносится в виде эмульсии и затем вместе с пассивной пленкой подвергается термической обработке. Эта разновидность продукции также рассчитана на упаковку непищевых и в отдельных случаях сухих пищевых продуктов.

При получении пассивной хроматной пленки не химическим восстановлением хромовой кислоты, а электрохимическим получается пленка, которая по своим защитным свойствам может быть приравнена к оловянной пленке с толщиной 0,4—0,8 мкм.

Другие фирмы выпускают жесть с электроосажденным металлическим хромом толщиной 0,05 мкм или с комбинированным хромовым покрытием толщиной 0,02—0,05 мкм с дополнительным нанесением хроматной пленки. Такая комбинация покрытий обладает наиболее высокими защитными свойствами и является наиболее перспективной. Именно на эту последнюю технологию

японская фирма продала лицензии в ряд капиталистических стран, в том числе в США, где на хромирование переведено уже 6 линий электролитического лужения.

Таким образом, тончайшее хромовое покрытие с дополнительным нанесением на него электровосстановленной хроматной пленки, обладающей хорошими адгезионными свойствами, хорошо удерживает не только пищевые лаки и эмали, но и различные полимерные и другие виды органических материалов. Высокая пластичность и сопротивление износу полимерных материалов при хорошей адгезии их к стальному листу (при наличии хромового и хроматного слоя) позволяют подвергать покрытую стальную продукцию различным видам деформации — глубокой штамповке, вытяжке, изгибу и т. п. Можно считать, что имеются основания рассчитывать в недалеком будущем на полную или значительную замену олова в производстве консервной тары.

Глава VIII. СВИНЦЕВАНИЕ ГОРЯЧЕЕ И ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ

1. Свойства свинцовых покрытий и области применения

Разнообразное применение свинцовых покрытий обусловлено физическими и химическими свойствами свинца. Однако по сравнению с оловом область применения свинцовых покрытий несколько ограничена и резко отличается.

Свинцовые покрытия обычно имеют бóльшую толщину, чем покрытия из других металлов, применяемых в гальванотехнике. Эта толщина измеряется несколькими сотыми долями миллиметра, а в специальных случаях, например в химической аппаратуре, наращивают слои в десятые доли и даже целые миллиметры.

Чаще всего свинцовые покрытия применяют для предохранения металла от воздействия серной кислоты, сернистых газов и других сернистых и сернокислых соединений. При этом установлено, что стойкость чистого электролитного свинца больше технического.

При взаимодействии свинца с серной кислотой или

солями серной кислоты на поверхности металла образуется тонкая пленка сернокислого свинца, которая защищает металл от дальнейшего разрушения. Концентрированная серная кислота энергично действует на свинец только при повышенных температурах (выше 200° С), но и в этом случае электролитный свинец устойчивее обыкновенного технического свинца.

С разбавленной соляной кислотой свинец реагирует медленно, в то время как в концентрированной соляной кислоте наблюдается усиленная коррозия.

Свинец отличается большой стойкостью против отравляющих веществ, чем объясняется широкое применение его в военной промышленности (защита внутренних стенок химических снарядов и т. п.). Газообразный хлор при обыкновенной температуре медленно реагирует со свинцом, в то время как фтор на него действует разрушительно. Свинец плохо противостоит азотной кислоте, даже разбавленной.

Органические кислоты — уксусная, молочная, щавелевая — также действуют на свинец. Поэтому нельзя его применять для покрытия посуды, предназначенной для хранения пищевых продуктов (свинцовые соли ядовиты).

В присутствии едких щелочей свинец сравнительно быстро разрушается. Любопытно, что в дистиллированной воде свинец растворяется в большей степени, чем в водопроводной, что объясняется образованием на поверхности металла пленки из углекислого свинца за счет растворенной в воде углекислоты. Свинец даже в виде примесей не допускается в оловянном покрытии. На воздухе свинец быстро окисляется только с поверхности, вглубь окисление не распространяется.

Механическая прочность освинцованной железной аппаратуры значительно выше сплошной свинцовой, так как свинец менее прочен, чем железо, в то же время масса аппаратуры значительно уменьшается, так как свинец значительно тяжелее железа.

Освинцованное железо характеризуется хорошей деформируемостью, включая глубокую штамповку без опасения отслаивания; свинец играет роль смазки и этим облегчает штампуемость. Свинцовые покрытия прекрасно сцепляются с лакокрасочными покрытиями.

Свинцовые покрытия (или покрытия из сплавов на свинцовой основе) наносятся методом погружения в расплавленный металл, электроосаждением и распыле-

нием. Наиболее широко они применяются в химической промышленности: различные емкости, автоклавы, трубы, агитаторы, пропеллеры и другие приспособления для перемешивания. В этих случаях покрытия должны иметь толщину порядка 4,5—5 мм.

2. Свинцевание погружением в расплавленный металл

В отличие от цинка и олова свинец не образует интерметаллических сплавов с железом (а также с медью и латунью) и при погружении подобных изделий в расплавленный свинец не происходит никакого сцепления между металлами; при выгрузке из ванны изделий, свинец стекает с их поверхности в виде несвязанных между собой капель. Это явление может быть устранено путем введения в расплавленный свинец такого металла, который образует с основным металлом и свинцом тройной сплав и тем самым обеспечивается прочное сцепление между основой и покрытием. Чаще в качестве третьего компонента используют олово или сурьму, которые в некоторых случаях наносят на поверхность покрываемых изделий способом вытеснения из растворов солей. Сурьма образует со свинцом ряд эвтектических сплавов; при 13% Sb температура плавления эвтектики равна 247° С. Растворимость сурьмы в свинце при температуре затвердевания составляет 0,5%. Содержание свинца в эвтектике 2,45%. Сурьма также легко сплавляется с железом, образуя интерметаллиды.

Широкое промышленное применение находят покрытия из свинцовооловянных сплавов с содержанием от 2 до 50% Sn. Чаще применяют покрытия, содержащие 25% Sn и 75% Pb. Олово легко сплавляется как с железом, так и со свинцом. Следовательно, такие покрытия хорошо сцепляются с основным металлом. Со свинцом олово образует эвтектику (63% Sn), которая плавится при 182° С. В твердом состоянии олово растворяется в свинце при комнатной температуре в количестве 2%, а при 150° С 18%.

Для листового материала соблюдается примерно такая последовательность операций: после травления следует тщательная промывка в воде, погружение в горячее пальмовое или хлопковое масло на 20 мин, после че-

го покрываемые изделия погружают в расплав свинца с оловом. Расплав при этом покрывается слоем масла. После этого листы погружают во вторую ванну, затем осматривают, если надо тщательно очищают травлением и, наконец, погружают в самую чистую третью ванну.

Свинцово-оловянное покрытие обычно получается матовым. В процессе затвердевания покрытия появляется сетка кристаллов, напоминающая по внешнему виду блестки в горячем цинковом покрытии.

В качестве кровельного материала высококачественными считаются листы со свинцово-оловянным покрытием толщиной 15—25 мкм, окрашенные.

Тонкие, пористые свинцовые покрытия не защищают сталь от коррозии в кислых и нейтральных средах, в то время как в несильно щелочных средах пористость покрытия сказывается меньше. Горячие свинцовые покрытия обычно имеют поры; последующая механическая обработка, и в частности полировка, существенно улучшает их качество. Электроосажденный свинец толщиной 75—100 мкм не имеет пор и прекрасно защищает сталь от коррозии в наружной атмосфере. Для защиты химического оборудования рекомендуется толщина свинцового покрытия порядка 1,3 мм и больше.

В значительной степени сопротивление свинцовых покрытий коррозии в наружной атмосфере повышается благодаря образованию на поверхности непроницаемой окисной пленки, защищающей свинец и одновременно основной металл. Благодаря большой пластичности свинцовые покрытия сохраняют свои антикоррозионные свойства и после сильной деформации.

Толщина свинцовых покрытий, полученных методом распыления, должна быть 0,2 мм для защиты от атмосферной коррозии, 0,3—0,4 мм для защиты от коррозии в морской воде и 2 мм для защиты от коррозии в разбавленной серной кислоте. Свинцовые покрытия часто применяют для защиты от коррозии арматуры холодильных установок и огнетушителей.

3. Электролитическое осаждение свинца и его сплавов

Для электролитического осаждения свинца было предложено много различных электролитов — кислых, щелочных, комплексных. Из них сколько-нибудь значи-

тельное промышленное применение получили кремнефтористоводородные, борфтористоводородные и сульфаминовые. Кремнефтористоводородные электролиты были предложены в начале XX в., но несмотря на их дешевизну, они по целому ряду показателей уступают борофтористоводородным с точки зрения требований, предъявляемых гальванотехникой. По этой причине в течение ряда лет их применяли лишь для электролитического рафинирования свинца, однако в этом случае пирометаллургический способ рафинирования свинца в результате его усовершенствования вытеснил электролитический.

Очень хорошие в структурном отношении осадки получаются из перхлоратных электролитов, но в результате необоснованного указания о взрывоопасности водных растворов хлорной кислоты эти электролиты применялись недолго. Сопоставляя кремне- и борфтористоводородные электролиты, можно указать на следующие их достоинства и недостатки: в больших масштабах кремнефтористоводородные электролиты, получающиеся при взаимодействии дешевых материалов — плавикового шпата, серной кислоты и кварцевого песка (SiO_2) — очень дешевы, но в малых масштабах гальванических цехов приготовление электролита даже из дешевого сырья связано с серьезными затруднениями; в этих электролитах не всегда сталь хорошо сцепляется со свинцом из-за контактного вытеснения свинца железом — приходится прибегать к промежуточному меднению. Борофтористоводородные электролиты значительно дороже кремнефтористоводородных, но они отличаются стабильностью, в них получаются мелкокристаллические, хорошо сцепленные осадки непосредственно на стали. Для большей устойчивости борофтористоводородной кислоты в электролит вводят определенный избыток борной кислоты по сравнению с тем, который требуется при взаимодействии с фтористоводородной кислотой для образования HBF_4.

В фторборатных электролитах свинец находится в виде $Pb(BF_4)_2$. На практике получается, что в растворе с нормальной концентрацией HBF_4 содержание свинца соответствует примерно 1,2-н, т. е. больше, чем в $Pb(BF_4)_2$. Это является, по-видимому, результатом образования растворимой гидрооокиси фторбората.

При взаимодействии слабых фтористоводородной и

борной кислот получается сильная борофтористоводородная кислота по реакции $4HF+H_3BO_3=HBF_4+3H_2O$. Фторборатные электролиты содержат в свободном виде борофтористоводородную кислоту (кроме того количества, которое необходимо для образования соответствующей соли) и борную кислоту. Избыток свободной борофтористоводородной кислоты увеличивает электропроводность, что позволяет повышать плотность тока и благоприятно сказывается на структуре, возможно благодаря уменьшению концентрации ионов свинца в электролите (табл. 30). Избыток борной кислоты такого эффекта не дает, но способствует устойчивости электролита.

Составы фторборатных свинцовых электролитов приведены в табл. 31.

Таблица 30

Влияние концентрации свинца и борофтористоводородной кислоты на удельное электросопротивление электролита

Концентрация свинца		Общая концентрация HBF_4		Удельное сопротивление, Ом·см	Концентрация свинца		Общая концентрация HBF_4		Удельное сопротивление, Ом·см
н.	г/л	н.	г/л		н.	г/л	н.	г/л	
1,0	103,6	1,0	87,8	9,2	1,5	155,4	2,25	197,6	3,5
1,0	103,6	1,5	131,7	4,5	2,0	207,2	2,0	175,7	5,6
1,5	155,4	1,5	131,7	6,8	2,0	207,2	3,0	263,5	3,1

Таблица 31

Составы фторборатных свинцовых электролитов, г/л

Компонент	Ванна № 1	Ванна № 2	Компонент	Ванна № 1	Ванна № 2
Свинец	120	240	Избыток H_3BO_3 .	13,3	26,6
$HBF_{4(своб)}$ . . .	30	60	Клей	0,2	0,2

Режим электролиза, в частности плотность тока, выбирают в зависимости от необходимой толщины покрытия. Для более тонких слоев порядка 25 мкм рекомендуется более разбавленный электролит. Для барабанов, или нанесения более толстых покрытий на подвесках выбирают более концентрированный электролит и поддерживают более высокую плотность тока.

Температуру поддерживают в пределах 25—40° С и, если необходимо, охлаждают электролит; плотность тока в ванне № 1 (для тонких слоев) поддерживают в пределах 0,5—5 А/дм^2; в ванне № 2 (для толстых слоев) 0,5—7 А/дм^2. Выход металла по току как на аноде, так и на катоде 100%, анодная плотность тока 1—3 А/дм^2.

4. Сульфаматные электролиты

Электролит состоит из сульфамата свинца $Pb(SO_3NH_2)_2$ с таким количеством сульфаминовой кислоты, которое обеспечивает pH $\sim$ 1,5. Как свинцовая соль, так и кислота находятся в твердом состоянии, что наряду с их хорошей растворимостью в воде, весьма удобно для транспортировки.

Хотя при определенных условиях сульфаматные электролиты достаточно устойчивы, при чрезмерно высокой температуре электролит может подвергаться гидролизу с потерей некоторого количества свинца. Так как такие примеси, как висмут, сурьма, серебро и мышьяк плохо растворимы в сульфаминовой кислоте, этот электролит дает очень хорошие результаты при электролитическом рафинировании свинца.

Приготовление электролита может с одинаковым успехом осуществляться либо растворением каждого компонента в воде с последующим добавлением раствора кислоты к раствору соли, либо к раствору свинцовой соли добавляют твердую сульфаминовую кислоту. Концентрацию свинца поддерживают в пределах 110—165 г/л, а свободная кислота должна обеспечить значение pH $\approx$ 1,5. Как и в других электролитах свинцевания,

Таблица 32

Составы сульфаматных электролитов, г/л

Состав	Номер электролита		
	1*	2	3
Свинец	140	54	80
Свободная сульфаминовая кислота	—	50	100

* pH раствора 1,5.

в сульфаматный необходимо вводить добавки, обеспечивающие получение плотного мелкокристаллического осадка. Ниже приводятся составы сульфаматных электролитов (кроме добавок) (табл. 32).

В отсутствие или при недостаточной концентрации добавок и свинцовой соли, при чрезмерно высокой плотности тока свинцовые осадки, как и в других электролитах, получаются губчатыми. Рекомендуется поддерживать следующий режим электролиза:

Катодная плотность тока, А/дм² . . .	0,5—1
Температура, °С	24—50
Выход металла по току на аноде и катоде, %	100
Удельное электросопротивление, Ом·см .	8,5

5. Электроосаждение оловосодержащих сплавов

Среди большого разнообразия сплавов, эффективно применяемых в настояще время в гальванотехнике, свинцовооловянные и медноловянные представляют особый интерес и в известной мере могут рассматриваться как типичные по следующим признакам:

а) оба сплава могут быть электролитически осаждены в весьма широких диапазонах по составу;

б) оба сплава могут быть использованы как для защиты от коррозии, так и в качестве антифрикционных;

в) свинец и олово не образуют ни твердых растворов, ни химических соединений; они имеют близкие значения равновесных и катодных потенциалов и соосаждаются из растворов простых солей;

г) медь и олово имеют хотя ограниченную, но значительную растворимость и образуют ряд химических соединений. Равновесные потенциалы этих металлов в растворах простых солей различаются примерно на 0,5 В и соосаждение их возможно только из растворов комплексных солей.

Электролитическое осаждение медноловянных сплавов нами рассмотрено ниже. Здесь мы рассмотрим несколько подробнее процесс электроосаждения свинцовооловянных сплавов, а в дальнейшем процессы электроосаждения других оловосодержащих сплавов.

Покрытия из свинцовооловянных сплавов стали использовать в промышленности еще во время первой мировой войны для защиты морских мин от коррозии. Еще

большее применение эти покрытия получили в годы второй мировой войны и в послевоенные годы. Покрытия из сплава с содержанием 5—6% Sn защищают от коррозии лучше, чем один свинец и свинцовооловянные покрытия с бóльшим содержанием олова. Для антифрикционных целей применяют сплавы на основе свинца и на основе олова. В качестве покрытий их наносят с целью приработки подшипников (вкладышей) из свинцовистой бронзы или алюминиевых антифрикционных сплавов. Для тяжело нагруженных подшипников, например на транспорте, а также для электрических моторов большой мощности преимущественно используют сплавы на основе свинца.

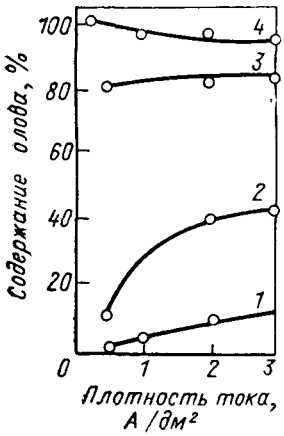


Рис. 78. Влияние плотности тока на состав свинцовооловянного сплава при различном содержании свинца и олова в электролите:

1 — 90 г/л Pb, 10 г/л Sn;
2 — 90 г/л Pb, 80 г/л Sn;
3 — 20 г/л Pb, 80 г/л Sn;
4 — 10 г/л Pb, 80 г/л Sn

Для электролитического осаждения свинцовооловянных сплавов широкое применение получили фторборатные электролиты, из которых можно получать сплавы любого состава — от чистого свинца до чистого олова путем регулирования состава электролита и режима электролиза.

Близость равновесных потенциалов свинца и олова в борфтористоводородных электролитах и катодных потенциалов позволяет получать сплавы различного состава в результате изменения относительной концентрации солей свинца и олова в электролите. При этом для данного состава электролита большей плотности тока соответствует повышенное содержание олова в катодном осадке, так как потенциал свинца несколько благороднее потенциала олова. Исключение составляет электролит с малым содержанием свинца (10 г/л) и большим содержанием олова (80 г/л); вследствие преимущественного выделения олова из-за большой концентрации его в электролите отношение Pb : Sn в прикатодном слое значительно возрастает (рис. 78). Выход сплава по току близок к теоретическому вследствие высокого перенапряжения водорода на свинце, олове и свинцовооловянистом сплаве.

Присутствие клея (или другого коллоида) в электролите необходимо не только для получения осадков с мелкокристаллической структурой, но и для обеспечения определенного содержания олова в катодном осадке. С увеличением содержания клея увеличивается содержание олова в катодном осадке, а при полном его отсутствии выделяется один свинец.

В табл. 33 показано влияние концентрации основных компонентов электролита, коллоидов и плотности тока на содержание олова в катодном осадке (остальное свинец).

Таблица 33

Зависимость содержания олова в осадке от состава электролита и плотности тока

Содержание в электролите, г/л						Плотность тока, А/дм²	Содержание Sn в осадке, %
Sn	Pb	HBF_4	желатина или клея	резорцина	пептона		
37,5	90	85	5	—	—	3	25
10,0	90	38	1	—	—	1,2	10
10,0	90	38	1	—	—	2,5	12
10,0	90	38	1	0,5	—	1,2	18
10,0	90	38	1	0,5	—	2,5	17
25,0	225	40	1	—	—	1,2	2
25,0	225	40	1	—	—	2,5	4
9,0	105	75	—	—	2	1,5	9
9,0	105	75	—	—	2	3,5	9
36,0	41	44	—	—	—	1,4	10
60,5	26,7	48	—	—	5,1	1,2	51
60,5	26,7	48	—	—	5,5	5,5	63

Помимо рассмотренных процессов электроосаждения медноловянных и свинцовооловянных сплавов заслуживают внимания покрытия сплавами олово — никель, олово — цинк, олово — кадмий и др.

Покрытие сплавом, содержащим 65% Sn и 35% Ni, интересно с различных точек зрения — теоретической и практической. Электроосажденный сплав представляет собой интерметаллид SnNi. В диаграмме состояния такая фаза отсутствует, она образуется только в процессе электролиза; фазовый состав оловяннониколевых интерметаллидов, полученных металлургическим способом, соответствует соединению Ni_3Sn_4 или смеси этого соединения с Ni_3Sn_2.

Покрытие имеет красивый декоративный вид, хорошо сопротивляется атмосферной коррозии и устойчиво в ряде других сред. Оно хорошо паяется и особенно ценно в производстве печатных схем и других областях электроники. Для получения таких покрытий применяют следующий состав электролита (г/л) и режим:

$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	50
В том числе Sn (метал.)	30
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	300
В том числе Ni (метал.)	73,5
NH_4HF_2	56
Фтор	37,5
NH_4OH	До pH= =2,0—2,5
Температура, °С	68±3
Катодная плотность тока, А/дм²	1—3
Катодный выход по току, %	100
Аноды	Никелевые в нейлоновых чехлах
Анодная плотность тока, А/дм²	До 5

Состав электроосажденного сплава обычно соответствует 65% Sn и 35% Ni. В основном часто контролируют и корректируют содержание фторидов и pH электролита. Содержание фторида в электролите должно быть таким, чтобы связать все олово (как двухвалентное, так и четырехвалентное, накапливающееся в результате окисления двухвалентного олова) в комплекс. Ионы двухвалентного олова SnF_4^{2-} содержат 0,64 г F на 1 гSn, а ионы четырехвалентного олова SnF_6^{2-} содержат около 1 г F на 1 г олова. Кроме этого, в электролите должно присутствовать какое-то количество свободного фторида.

Растворимые аноды нельзя применять по той причине, что оловяннониклевые интерметаллиды обладают большой хрупкостью и отлитые металлургическим методом сплавы отличаются по своему фазовому составу от катодного осадка. Принципиально можно завешивать в ванну отдельно никелевые и оловянные аноды, но оловянные аноды в этом электролите не столько переходят в раствор в виде ионов, сколько рассыпаются в результате коррозионного разрушения. Поэтому практичнее завешивать никелевые аноды, помещенные в нейлоновые чехлы, а убыль выделяющегося на изделиях олова компенсировать путем периодического добавления без-

водного двухлористого олова, руководствуясь при этом счетчиком ампер-часов. При обычных условиях эксплуатации необходимо после каждых 1000 А·ч добавлять 1725 г $SnCl_2$. На первый взгляд, может показаться, что при такой технологии будет накапливаться в электролите много хлора, однако практически этого не происходит. Возможно, что избыток хлора выделяется преимущественно на анодах, но интенсивная система вентиляции, необходимая при аналогичных гальванических процессах, этого не подтверждает.

Электролит готовят следующим образом. В нагретой до 65° С воде растворяют необходимое количество хлористого никеля и бифторид натрия. После растворения этих компонентов вводят хлористое олово и перемешивают до полного растворения. Затем добавляют гидроокись аммония до значения pH=2÷2,5. Раствор отфильтровывают через активированный уголь и вторично без угля. Раствор прорабатывается несколько часов до получения хороших осадков.

pH раствора проверяют ежедневно (индикаторной бумагой), а если нужно, то чаще. Для повышения pH добавляют аммиак, для снижения — бифторид или фтористоводородную кислоту. Остальные компоненты контролируют и корректируют периодически в зависимости от интенсивности эксплуатации ванны.

Поскольку электролит имеет высокую концентрацию фторидов, работает при низком значении pH и высокой температуре, то вентиляция должна быть достаточно мощной, чтобы обеспечить необходимые условия труда и предохранить от преждевременного износа оборудование. Для некоторых деталей оборудования применяют резиновые или виниловые покрытия или футеровку; трубы и нагреватели делают из графита, никеля или стали, покрытой на достаточно большую толщину медью или никелем.

Принципиально оловяннониклевые покрытия можно наносить непосредственно на сталь, но коррозионная стойкость их значительно повышается при наличии медного подслоя. Хотя в декоративном отношении это покрытие не уступает хрому, но оно в меньшей степени сопротивляется тускнению. Однако процесс нанесения хромового, хорошо сцепленного покрытия поверх оловяннониклевого достаточно сложен.

Микротвердость рассматриваемых покрытий равна

700 кгс/мм^2; при повышенной температуре ($>500°$ С) возникает опасность распада фазы NiSn на две фазы — Ni_3Sn_2 и Ni_3Sn_4, что сопровождается изменением объема. Поэтому не рекомендуется длительно эксплуатировать покрытые изделия при температуре выше 500° С. Оловянноцинковые покрытия выгодно отличаются от покрытий металлами, составляющими этот сплав. Например, цинковые покрытия защищают весьма эффективно стальные изделия от атмосферной коррозии, но их нельзя применять в условиях длительного воздействия более агрессивных сред, например морской воды. Да и в обычной атмосфере цинковые покрытия сами по себе недостаточно устойчивы, легко корродируют, поэтому их не следует применять в тех случаях, когда необходимо не только защитить основной металл от коррозии, но и сообщить ему декоративную отделку. Оловянные покрытия отличаются большой химической стойкостью, но основной металл они защищают от коррозии при полном отсутствии в них пор, что достигается в слоях значительной толщины. В процессе эксплуатации никогда не исключается возможность нарушения целостности покрытия и в случаях катодного характера его по отношению к основному металлу коррозия протекает интенсивно.

Покрытия из оловянноцинковых сплавов сочетают в себе ряд ценных качеств. Они защищают основной металл (сталь) от коррозии электрохимически и в то же время по своей химической стойкости часто заменяют весьма дорогой и дефицитный кадмий. Такие покрытия могут быть отполированы до яркого блеска и надолго сохранять его, легко подвергаются пайке; они наиболее желательны в случае контакта изделий с алюминиевыми деталями.

Из растворов простых солей совместное осаждение олова и цинка затруднено из-за большой разности их потенциалов. В избытке щелочи олово и цинк образуют растворимые комплексные соединения (станнат и цинкат), но вследствие меньшей прочности иона ZnO_2^- по сравнению с прочностью иона SnO_3^{2-} катодные осадки содержат много цинка даже при малой относительной концентрации его соли в электролите. По этой причине в электролит необходимо вводить наряду со щелочью и цианид.

Для щелочно-цианистого электролита при совместном осаждении олова и цинка поляризационная кривая

располагается между кривыми соответствующими раздельному выделению олова и цинка, и при значительной концентрации цианида в электролите катодный осадок состоит из одного олова (рис. 79). Некоторое предпочтение имеют калиевые соли по аналогии с щелочными оловянными электролитами.

В табл. 34 приведены рекомендуемые составы электролитов.

Таблица 34

Составы электролитов (г/л)

Состав электролита	Стационарные ванны		Барабанные ванны	
	введено	допускается по анализу	введено	допускается по анализу
$K_2Sn(OH)_6$	120	—	94	—
Sn (металлич.)	45	38—53	36	32—40
$Zn(CN)_2$	11,3	—	15	—
Zn	6	4,5—7,5	8,3	6,8—10
KCN	30	38—53*	34	41—60*
KOH (своб)	7,5	4,9—8,3	11,3	8,3—11,3

* По анализу определяется больше KCN, чем вводится в электролит, потому что титруется также связанный с цинком цианид.

Ниже приведен режим электролиза:

Температура, °С	65±2
Катодная плотность тока, А/дм²	1—8
Состав анода с пассивационной пленкой, %:	
Sn	80
Zn	20
Анодная плотность тока, А/дм²	1,5—2,5

При указанных условиях покрытие состоит из сплава с примерным содержанием 75—85% Sn. Подобные сплавы включают фазу чистого цинка, наличие которой и определяет значение электродного потенциала: в 3%-ном растворе NaCl потенциал сплава равен примерно —1,0 В, но наличие олова в сплаве повышает его коррозионную стойкость.

Увеличение концентрации олова в электролите, например, от 10 до 50 г/л, незначительно влияет на состав осаждаемого сплава (от 7,2 до 7,4% Sn), в то время как с увеличением содержания Zn от 1,8 до 12 г/л (при по-

стоянном содержании олова 30 г/л) содержание цинка в сплаве повышается с 14 до 72%.

Из-за дороговизны обоих компонентов сплав Sn—Cd в качестве покрытия получил ограниченное применение. Принципиально можно осаждать сплавы различного состава (50—50%, 75—25%, 25—75%) как из кислых, так

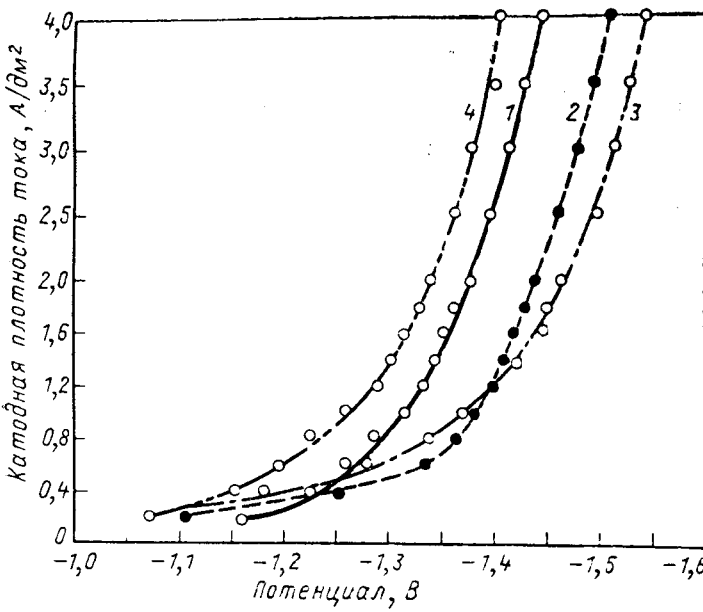


Рис. 79. Поляризационные кривые олова, цинка и оловянноцинкового сплава при различном содержании цианида в электролите:
1 — 0,4-н.; *2* — 0,6-н.; *3* — 0,75-н.; *4* — 1,0-н.

из щелочно-цианистых электролитов. Благодаря низкой температуре плавления обоих компонентов сплава, можно также последовательно осаждать олово и кадмий в слоях различной толщины и диффузионным нагревом получать сплавы заданного состава. Наиболее практичен станнатно-цианистый электролит состава, г/л:

$K_2Sn(OH)_6$ . .	105—132	KCN (общ.) .	22—34
Sn (метал.) . .	40—50	KCN (своб.) .	20—26
CdO	1,2—7	KOH	12—16
Cd (метал.) . .	1—6		

Температура процесса 65° С, катодная и анодная плотности тока 1—6 А/дм², аноды оловянно-кадмиевые того же состава, что и покрытие.

Оловянно-сурьмяные покрытия интересны тем, что 0,2% Sb в сплаве предупреждают заболевание олова при низких температурах «оловянной чумой». В электролите олово находится в виде станната, а сурьма — в виде пироантимоната.

Глава IX. АЛЮМИНИРОВАНИЕ

1. Свойства и области применения

По данным различных исследований, алюминиевое покрытие примерно в 6 раз устойчивее цинкового при одинаковом весе и в 2,5 раза — при одинаковой толщине. Существует несколько методов нанесения алюминиевых покрытий на сталь: плакирование, термическое разложение алюминиевоорганических соединений, распыление, электроосаждение из органических электролитов, вакуумное напыление, погружение в расплавленный металл и в последнее время электрофорез. Из всех этих методов погружение в расплавленный металл получило в США промышленное применение в тридцатые годы текущего столетия и в настоящее время достигло внушительных размеров. Этот метод используют для покрытия листов достаточной ширины, а также для покрытия других изделий. Основные затруднения на пути развития горячего алюминирования — окисление стали и расплавленного алюминия, а также образование хрупкого соединения $FeAl_3$ при повышенной температуре. И то, и другое препятствует адгезии покрытия к основному металлу (табл. 35).

Температура алюминиевой ванны не должна значительно превышать температуру плавления алюминия. Оптимальной является температура 700—750° С.

При определенной температуре весь алюминий связывается в хрупкий интерметаллид $FeAl_3$, резко снижающий механические свойства покрытых изделий; по этой причине время выдержки и температура расплава должны быть строго ограничены.

Кремний в количестве 0,3%, а также фосфор, титан, марганец, сурьма в стали приводят к языкоподобным образованиям в промежуточном сплаве. Большое коли-

Таблица 35

Влияние продолжительности процесса и температуры на рост промежуточного сплава

Продолжительность процесса, мин	Толщина промежуточного сплава (мкм) при температуре ванны, °С	
	720	820
1	8	—
2	9	—
5	11	—
10	20	80
20	—	90
60	—	100
120	—	150

чество фосфора и серы заметно повышают хрупкость промежуточного сплава.

Для ограничения скорости диффузии алюминия в железо вводят легирующие элементы, растворимые в твердом состоянии в алюминии. Наиболее дешевым элементом является кремний; 2—6% Si существенно снижают температуру ванны, тем самым уменьшая скорость диффузии, а промежуточный слой делается ровным и равномерным, в то время как покрытие чистым алюминием имеет «разорванный» фронт.

При содержании в ванне 0,75—6% Si толщина промежуточного слоя уменьшается на 40—75%. При длительном воздействии атмосферы покрытия из сплава темнеют, но стойкость их против коррозии снижается мало.

Бериллий (0,6%) снижает толщину промежуточного сплава на 80% и не ухудшает коррозионную стойкость покрытия. Пластичность при таком содержании бериллия существенно повышается (на 38%). На практике в ванну добавляют 2—6% Si, что позволяет получать алюминированное железо, способное деформироваться в значительно большей степени, чем покрытия из чистого алюминия. При введении 6% Si микротвердость снижается с 900 (без легирующих добавок) до 340 кгс/мм^2.

Покрытие Al—Si (2—6% Si) стойко до температуры 480° С; при более высокой температуре оно постепенно приобретает темно-серый цвет, но сохраняет высокую

стойкость против окисления. В присутствии кремния обычно получают покрытия толщиной 25 мкм; из чистого алюминия получают покрытие толщиной 50 мкм.

2. Горячее алюминирование

Непрерывные линии горячего алюминирования так же, как и при горячем цинковании полосы, делятся на три части: входную, основную технологическую и выходную. Весь агрегат расположен в двух плоскостях. Выше уровня пола расположена ванна алюминирования, ниже — входная и выходная части. Скорость прохождения полосы ~200 мм/с (12 м/мин). Толщина покрытия 25 мкм. Температура алюминиевой ванны до 700° С, материал ванны — керамика. Для предупреждения загрязнения ванны железом после окислительной печи, в которой температура полосы повышается до 460—500° С, полосу охлаждают сначала воздухом, а затем водой, после чего в течение 8—10 с следует операция струйного травления в 16%-ной HCl. Остатки кислоты отжимают гуммированными валками с пневматическим прижимом, после чего полосу подвергают интенсивной струйной промывке водой из сопел, расположенных по обе стороны полосы. Операцию промывки повторяют дважды, затем следует сушка воздухом, после чего полоса поступает в печь с температурой 900 (нормализация) или 790° С (отжиг) и восстановительной атмосферой (диссоциированный аммиак), а дальше в алюминиевую ванну. После выхода из ванны полоса проходит через воздушную камеру, где охлаждается до 400° С.

Листы или полосы с покрытием Al—Si (25 мкм) применяют в тех случаях, когда требуется высокая жаростойкость и коррозионная стойкость, при высокой температуре, но они непригодны в условиях атмосферной коррозии. Их применяют для изготовления выхлопных труб автомобилей, самолетов и др. Из этого материала изготовляют также посуду для приготовления пищи, сушилки для одежды, камины, теплообогревательные приборы, водонагревающие устройства и др. Материал устойчив до 480° С без изменения внешнего вида поверхности и до 680° С без разрушающего окалинообразования; он хорошо отражает и задерживает тепло.

Покрытие Fe—Al (50 мкм) без легирующих компонентов используют для защиты от атмосферной корро-

зии. Из такого материала изготовляют сельскохозяйственный инвентарь и инструменты, оборудование для кондиционированного климата, стенные и кровельные панели, вентиляторы кабин грузовых автомобилей, его используют в нефтеперерабатывающей промышленности и др. Выше температуры 480° С этот материал применять не рекомендуется.

Пластичность алюминированного железа ограничена. Его можно изгибать под углом 180° вокруг оправки, равной двукратной толщине листа. При температуре выше 480° С, особенно при переменном нагреве и охлаждении рекомендуется меньший изгиб.

Главное преимущество алюминированного железа перед оцинкованным — стойкость при повышенных температурах. До температуры 470° С поверхность остается блестящей и обладает 85%-ным отражением тепла и света. При температуре 700° С алюминированное железо стоит несколько тысяч часов; кратковременно может выдерживать температуру 1000° С. Отопительные газы, содержащие серу, мало влияют на покрытие даже при высокой температуре. При быстрых изменениях температуры покрытие растрескивается.

В промышленной атмосфере горячеалюминированное железо обладает десятикратной стойкостью, в приморской — еще больше, чем горячеоцинкованное железо. При наличии несплошностей защитные свойства цинковых покрытий выше, чем алюминиевых.

Микроструктура кремнийсодержащих алюминиевых покрытий характеризуется наличием снаружи темно-серых игольчатых включений, состоящих в основном из кремния. В остальном слой представляет собой твердый раствор с мелковкрапленными железоалюминиевыми включениями. Непосредственно примыкающий к железу слой представляет собой железоалюминиевый сплав с содержанием в среднем 33,5% Fe.

В отсутствие легирующих компонентов покрытие представляет собой твердый раствор железоалюминиевых включений в алюминии, а в непосредственном контакте с основным металлом содержание железа в покрытии достигает 45%.

Рентгеноструктурное исследование тех и других покрытий показало, что они в основном представляют собой сплавы Fe—Al и в меньшей степени соединение Fe_3Al. Соединения $FeAl_3$ и Fe_2Al_7 не были обнаружены.

Исходя из диаграммы состояния можно ожидать, что содержание железа в $FeAl_3$ и Fe_2Al_5 составляет соответственно 33,5 и 45%. Это дает основание допускать, что при низких температурах некоторые железоалюминиевые фазы находятся в неустойчивом состоянии.

Алюминирование листов применяется шире, чем давно известный способ калоризации, поскольку он позволяет получать необходимые изделия штамповкой и вытяжкой. О стойкости алюминированной стали можно судить по сопротивлению окислению (привесу кислорода на 1 $см^2$ поверхности). При температуре 677° С спустя 336 ч привес незащищенной стали в 56 раз превышал привес алюминированной стали. При температуре до 482° С алюминированная сталь отражает примерно 80% падающих тепловых лучей. Это очень ценное свойство — летом поверхность отражает солнечные лучи, а зимой она их генерирует.

Стойкость против коррозии алюминиевого покрытия без присадок характеризуется следующими натурными испытаниями (штат Огайо): алюминиевое покрытие полностью сохранилось в течение 19 лет, в то время как горячее цинковое покрытие ($\sim$40 мкм) начало разрушаться спустя 7 лет, а через 12 лет 30% поверхности покрылось ржавчиной.

Необходимо избегать попадания влаги между алюминированными листами или трубами, так как это приводит к потускнению поверхности, а в некоторых случаях и к уменьшению коррозионной стойкости. В таких случаях поверхность рекомендуется смазывать маслом.

Хотя описанный выше метод непрерывного алюминирования по методу Сендзимира, ранее разработанный для горячего цинкования полосы, удовлетворяет большинству требований, предъявляемых к алюминированной стали, эта технология не лишена некоторых недостатков, приводящих к снижению пластичности и коррозионной стойкости. В процессе удаления жировых загрязнений на поверхности стали остается окисная пленка; после восстановления она превращается в мелкодисперсную реактивную пленку железной пыли. В процессе последующего алюминирования происходит обогащение алюминия железом и возможно образование обособленных железоалюминиевых включений. Эти включения катодны по отношению к алюминию и в соответствующей коррозионной среде могут привести к ослабле-

нию защитного эффекта в результате реакции замещения. Это устраняется в агрегате струйного травления, помещенном после сжигания органических загрязнений перед восстановительным отжигом. Повышение качества продукции окупает расходы, связанные с дополнительной операцией, включая стоимость оборудования и обезвреживания сточных вод.

Алюминированная сталь отличается рядом ценных свойств, в том числе хорошей адгезией лакокрасочных покрытий (после хроматирования). В ряде случаев алюминированная сталь может заменять более дорогие жаростойкие сплавы. Механические свойства алюминированной стали при повышенной температуре значительно выше, чем алюминия. При температуре выше 470° С алюминий диффундирует в промежуточный сплав и сталь, образуя твердый раствор. В результате этого жаростойкость покрытия повышается.

3. Калоризация

Калоризация — способ насыщения алюминием поверхности стали и в некоторых случаях медных сплавов с целью защиты от окисления при повышенной температуре. Глубина проникновения алюминия колеблется от 0,125 до 1 мм, железоалюминиевый сплав содержит 25—35% Al. Этот способ напоминает диффузионное цинкование стали — шерардизацию.

Обрабатываемые изделия помещают в барабан со смесью из порошкообразного алюминия, окиси алюминия и небольшого количества $AlCl_3$.

Барабан медленно вращается и нагревается чаще всего водородным пламенем. Содержание алюминия в смеси колеблется от 5 до 50% в зависимости от обрабатываемых изделий. Для железных и стальных деталей рекомендуется температура 850—950° С, для медных и латунных деталей 700—800° С. Скорость диффузии алюминия в сталь скачкообразно повышается при температуре 906° С. Назначение окиси алюминия сводится к предупреждению от соединения между собой алюминиевых частиц, поскольку поддерживаемая температура значительно превышает температуру плавления алюминия. Расход металлического и хлористого алюминия необходимо время от времени пополнять.

Процесс калоризации может быть представлен следующей реакцией:

$$2AlCl_{3(г)} + 3Fe_{(тв)} \rightarrow 3FeCl_{2(г)} + 2Al_{(тв)}.$$

Получающееся при этом покрытие обладает необходимой структурой и свойствами. Вместо водорода для нагрева может быть использован светильный газ, аммиак или хлористый аммоний.

Осаждаемый в процессе калоризации алюминий сплавляется с основным металлом. Наружный твердый,

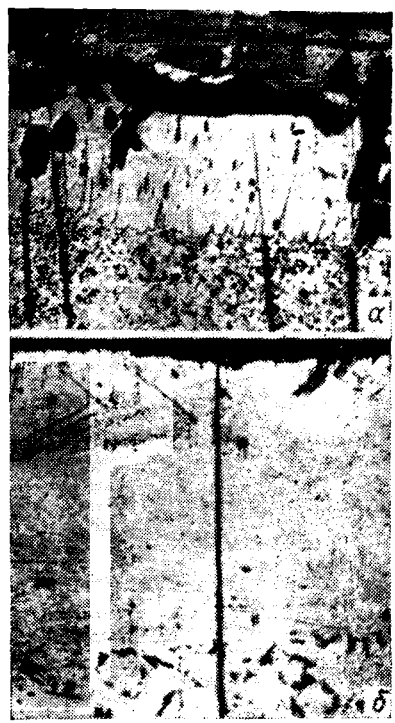


Рис. 80. Структура алюминиевого покрытия по стали; травление в спиртовом растворе азотной кислоты. ×100:

а — покрытие, полученное погружением стали в расплавленный алюминий; верхний слой — алюминий, нижний, примыкающий к стальной основе — железоалюминиевый сплав; *б* — покрытие на стали, полученное методом калоризации

грубый и пористый слой с большим содержанием алюминия примерного состава $FeAl_3$, не защищает сколько-нибудь серьезно основной металл. Ниже наружного слоя расположена область твердого раствора алюминия в основном металле (рис. 80).

На рис. 81 показана скорость окисления стали при 800 и 1000° С, до и после калоризации. Хорошее сопро-

тивление против окисления калоризованной стали может быть объяснено образованием прочно сцепленной с основой пленкой окиси алюминия. Эта пленка имеет незначительную толщину, порядка 0,025—0,1 мм. В процессе нагревания алюминий диффундирует все глубже в металл и покрытие становится толще, но содержание

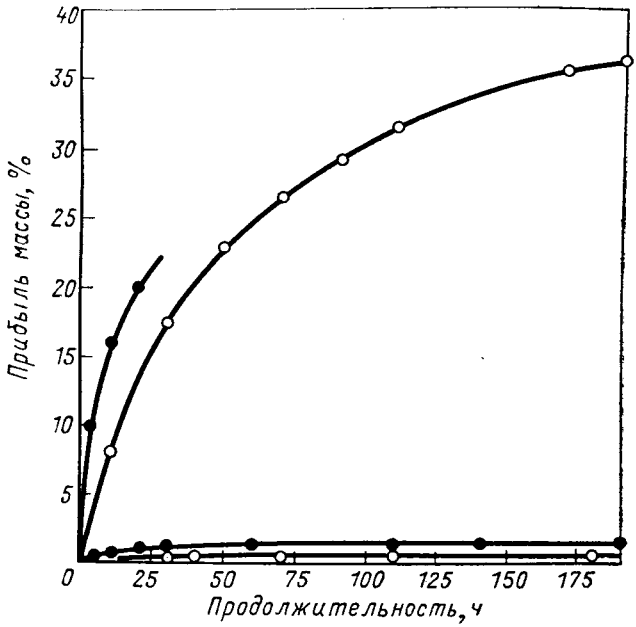


Рис. 81. Скорость окисления калоризованного (нижние 2 кривые) и некалоризованного (верхние 2 кривые) железа. Точками обозначена температура 1000° С, кружочками 800° С

алюминия в нем уменьшается. Этим обстоятельством ограничивается температура, при которой можно использовать калоризованную сталь с должным эффектом. Если наружная защитная пленка в результате эксплуатации калоризованного изделия разрушена в течение определенного времени, то восстановить повреждение невозможно вследствие диффузии алюминия в глубинные слои и изделие выходит из строя за короткое время.

Установлено, что до температуры 900° С стальные изделия, подвергнутые калоризации, могут неограниченно долго сохранять свою стойкость против окисления. В

интервале 900—980° С обработанные калоризацией изделия служат в 20 раз больше, чем необработанные, а в интервале 980—1100° С — только в 5 раз больше.

Изделия, подвергнутые калоризации, не могут быть деформированы без разрушения пленки. Вязкость пленки обеспечивает только 5%-ное удлинение обработанных изделий. Калоризованная сталь хорошо сопротивляется воздействию сернистых газов и расплавленных солей, но корродирует в водных растворах минеральных кислот.

Калоризация широко применяется для оборудования, предназначенного для рафинирования масел, перегонных кубов в крекинге нефти, для защиты различного рода печных деталей и узлов, включая конвейеры сушильных и обжиговых печей, пирометрическое оборудование, оборудование по добыче угля, а также в некоторых менее существенных областях, где необходимо защищать поверхность от окисления и воздействия серы при высоких температурах.

4. Электролитическое алюминирование

Помимо алюминирования методом погружения в расплавленный металл, делались попытки электролитического выделения алюминия из органических растворителей. Для этой цели металлический алюминий растворяли в бромистом или йодистом этиле. Блестящие алюминиевые осадки получались путем растворения металлического алюминия в смеси бромистого этила и бензола с использованием бромистого алюминия в качестве катализатора.

Все реактивы для электролита должны быть тщательно обезвожены; необходимо предупредить попадание в электролит влаги из воздуха. При попадании, например, в электролит объемом 40 $см^3$ 0,25 $см^3$ влаги на катоде никакого осадка обнаружить не удалось.

Предполагалась возможность получения алюминия электролизом расплавленных солей, например хлористого алюминия, из-за его относительно низкой температуры плавления. Однако этот метод не получил промышленного применения, хотя исследования в этом направлении проводились еще в начале тридцатых годов текущего столетия. Установлено, что исходный хлористый алюминий должен быть высокой чистоты и, в частности, свободен от примесей железа. Правда, металлический

алюминий вытесняет железо из расплавленного хлорного железа, но пользоваться этой реакцией ($FeCl_3+Al=AlCl_3+Fe$) для очистки электролита практически можно лишь при наличии в хлористом алюминии железа в количестве, не превышающем десятых долей процента.

Электролит с молекулярным отношением $AlCl_3 : NaCl = 1 : 1$ имеет точку плавления около 130° С и отличается незначительной летучестью, но осадки, получающиеся из этого электролита, имеют крупнокристаллическое строение и уже при толщине слоя 0,005 мм начинают превращаться в осыпающуюся губку. К другим недостаткам этого электролита следует отнести необходимость систематически повышать температуру вследствие постепенного улетучивания $AlCl_3$ и изменения состава электролита. По мере повышения молекулярного отношения $AlCl_3 : NaCl$ до 3 : 2 или 2 : 1 качество осадков улучшается, но и летучесть электролита при этом сильно возрастает, что затрудняет регулирование процесса и получение воспроизводимых результатов.

Плотность тока не должна превышать 0,5 А/дм^2, в противном случае осадок становится крупнокристаллическим, а на краях и углах растет осыпающаяся губка.

Полезный выход по току (если учитывать только плотный, хорошо держащийся на катоде осадок) при плотности тока 0,2—0,5 А/дм^2 и продолжительности электролиза 1 ч равен 70—80%. По мере повышения плотности тока и увеличения продолжительности электролиза выход по току падает до 5% и ниже.

Температура электролиза определяется в соответствии с составом электролита и на 30—40 град превышает температуру его плавления. Чем больше молекулярное отношение $AlCl_3 : NaCl$, тем ниже температура плавления электролита и больше его летучесть. Трудно установить какую-либо связь между температурой электролиза и структурой осадка. Благоприятное влияние на структуру осадка оказывает прибавка в электролит хлористого свинца. Так, введение 0,2% $PbCl_2$ по отношению к $AlCl_3$ позволило получить более толстые осадки (толщиной до 0,05 мм) при полезном выходе по току 80—85%. Однако благоприятное действие $PbCl_2$ сказывается недолго: его необходимо вводить через день—два работы ванны. По мере улетучивания $AlCl_3$ благоприятная роль повторной добавки $PbCl_2$ исчезает.

Самым главным недостатком разбираемого метода с гальваностегической точки зрения, помимо неустойчивости электролита, является неудовлетворительная структура получающихся осадков. Причина, по-видимому, лежит здесь в ничтожной катодной поляризации, сопровождающей процесс разряда ионов алюминия в расплавленных солях его хлоридов (в присутствии NaCl). На это указывает то, что структура осадка становится тем крупнее, чем больше плотность тока и продолжительнее электролиз.

На гладких, хорошо отполированных катодах удается получать в тонких слоях плотные, мелкокристаллические осадки. Но поскольку на катодной поверхности имеются неровности, при отсутствии заметной катодной поляризации ток сосредоточивается преимущественно на выступах, не говоря уже о краях и углах.

Здесь уместно указать, что по прогнозу немецких ученых с восьмидесятых годов горячий метод алюминирования (погружение в расплавленный металл) начнет вытеснять горячее цинкование. Но если алюминий сумеет вытеснить цинк для защиты от коррозии, то тем больше шансов на замену олова алюминием в производстве белой жести.

Глава X. МЕДНЕНИЕ

1. Свойства и область применения медных покрытий

Медные покрытия не рекомендуются для защиты железа и стали от коррозии. Омедненные изделия могут быть защищены от атмосферной коррозии лишь в том случае, когда медные покрытия совершенно свободны от пор даже микроскопических размеров. При наличии пор изделия не только не будут защищены от коррозии, но, напротив, в присутствии корродирующего агента, между железом и медью начнет работать коротко замкнутый гальванический элемент, в котором железо будет играть роль анода и его коррозия будет протекать более интенсивно, чем неомедненного железа.

Медные покрытия не могут также рассматриваться

как защитно-декоративные. Хотя химическая стойкость меди больше, чем железа, но в наружной атмосфере с небольшой относительной влажностью медные покрытия тускнеют в результате окисления, которое протекает по параболическому закону. При повышенной влажности в порах медных покрытий происходит ржавление стали (анода). На беспористых медных покрытиях в наружной атмосфере с повышенной влажностью постепенно образуется зеленая патина, которая, по некоторым данным, представляет собой основной сульфат меди $CuSO_4 3Cu(OH)_2$; на морском побережье может образоваться основной хлорид меди. Устойчивость патины в различной атмосфере, по-видимому, объясняется образованием закиси меди. При анодном окислении в соответствующих электролитах можно искусственно получать патину.

Довольно широко распространен процесс меднения участков стальных деталей, подлежащих обработке резанием после термической обработки — цементации. Стальные детали иногда подвергают меднению с последующим химическим или электрохимическим окрашиванием в различные цвета. Однако наиболее широко медные покрытия используют в качестве промежуточных слоев при защитно-декоративном хромировании стальных и цинковых деталей. Широкое применение электролитических осадков меди в качестве промежуточных слоев при нанесении различных гальванических покрытий в известной мере определяется хорошим сцеплением электроосажденной меди с различными металлами. В отличие от горячих методов нанесения металлических покрытий, при которых между основным металлом и покрытием образуется промежуточный диффузионный слой, при электролитическом осаждении меди на сталь не удается обнаружить промежуточный диффузионный слой. Решающую роль для обеспечения прочного сцепления в данном случае играет тщательная подготовка поверхности основного металла — обезжиривание и травление, причем в случае химического или электрохимического удаления деформированного слоя часто наблюдается продолжение структуры основного металла в электроосажденном металле. Прочность сцепления между основным металлом и покрытием при этом приближается по величине к прочности связи между отдельными атомами в твердом металле.

Продолжение микроструктуры основного металла в электролитическом осадке, по-видимому, обеспечивается в тех случаях, когда основной металл имеет относительно крупнокристаллическую структуру и электролиз протекает при условиях, соответствующих образованию кристаллов примерно таких же размеров. При включении посторонних ионов, атомов или молекул осадки получаются мелкокристаллическими и продолжения структуры основного металла не наблюдается (рис. 82).

Рис. 82. Продолжение структуры основного металла электроосажденной меди (снизу вверх): серебра (*а*), никеля (*б*) (нет продолжения), *в* — катаной меди

При защитно-декоративном хромировании стальных и цинковых деталей роль медного слоя сводится к максимальной экономии стратегического никеля при сохранении защитных свойств суммарных покрытий (Cu+ +Ni+Cr) и снижению трудоемкости операций механической подготовки поверхности стальных деталей.

Как известно, медь значительно пластичнее стали и в процессе ее полировки удается получать гладкую, блестящую поверхность, на которую легко наносить блестящие никелевые покрытия. Здесь необходимо оговорить, что в последнее время достигнуты большие успехи в получении блестящих покрытий, не требующих полировки, но эта задача решена еще не полностью. При нанесении относительно тонких слоев из цианистых или пирофосфатных электролитов на стальные или цинковые детали удается получать блестящие или полублестящие медные покрытия, поверх которых после промывки можно наносить блестящие никелевые покрытия.

2. Характеристика медных электролитов

Различают два основных вида электролитов для меднения: кислые и щелочные.

Из кислых электролитов наиболее широкое распространение получили сернокислые. Они отличаются простотой состава, относительной дешевизной и устойчивостью. В то же время кислые электролиты, особенно фторборатные, получившие в последнее время значительное распространение, допускают применение более высоких плотностей тока. Недостатками кислых электролитов является грубокристаллическая структура получающихся из них осадков и незначительная рассеивающая способность. Однако главным недостатком медных кислых электролитов является невозможность получения в них прочносцепленных покрытий на стальных и цинковых изделиях. Эта причина обусловлена контактным вытеснением железом и цинком меди и работой короткозамкнутых гальванических элементов железо — медь и цинк — медь. Так как в этих элементах анодами являются железо и цинк, то независимо от продолжительности электролиза железо и цинк, находящиеся в контакте с медью в кислом электролите, растворяются, что обусловливает отслаивание покрытия. По этой причине предварительно наносят относительно тонкий слой меди из щелочного электролита или тонкий слой никеля, после чего наращивают медь до нужной толщины в кислом электролите.

Цианистые медные электролиты свободны от перечисленных недостатков, но они допускают более ограниченную плотность тока и вследствие их ядовитости необходимо тщательно обезвреживать сточные воды. С этой точки зрения заслуженным вниманием пользуются пирофосфатные медные электролиты, которые за рубежом получили сравнительно широкое применение.

3. Меднение в кислых электролитах

Меднение в сернокислых электролитах

Сернокислый медный электролит в простейшем случае состоит из двух компонентов: сернокислой меди и серной кислоты. Было заявлено большое число патентов на применение коллоидов или других органических добавок в медных электролитах, но большого практиче-

ского значения они не получили ввиду того, что эти органические добавки нередко попадают в катодный осадок и делают его хрупким. Поэтому подробно остановимся лишь на роли двух этих компонентов и на режиме работы, предварительно рассмотрев вкратце анодный и катодный процессы.

Анодные и катодные процессы. В растворах сернокислой меди медные аноды по преимуществу растворяются с образованием двухвалентных ионов, которые на катоде разряжаются, и осаждается металлическая медь. Однако наряду с этими превалирующими процессами происходят и другие процессы, нарушающие нормальную работу. Возможно также анодное растворение с образованием одновалентных ионов, правда, в весьма незначительной степени, что следует из значений нормальных потенциалов меди: $Cu/Cu^+ = +0{,}51$ В: $Cu/Cu^{2+} = +0{,}33$ В; $Cu^+/Cu^{2+} = +0{,}15$ В.

В электролите, омывающем металлическую медь, идет также химически обратимый процесс: $Cu + Cu^{2+} \rightleftarrows 2Cu^+$.

При нормальной температуре константа равновесия этой реакции

$$K = \frac{C^2_{Cu^+}}{C_{Cu^{2+}}} = 0{,}5 \cdot 10^{-4}$$

и соответствующая ей концентрация Cu^+ невелика (в 1 л раствора 1-н. по кислоте и 2-н. по окисной меди содержится лишь $3{,}4 \cdot 10^{-4}$ г-атома меди в виде закисной соли). При повышении температуры концентрация Cu^+ увеличивается.

Накопление в растворе Cu^+ в большем количестве, чем соответствует равновесной системе, приводит к выпадению металлической губчатой меди, т. е. реакция течет влево. Кроме того, окисление сернокислой соли закиси меди может протекать за счет кислорода воздуха и серной кислоты, особенно при применении воздушного перемешивания:

$$Cu_2SO_4 + 1/2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2CuSO_4 + H_2O.$$

Следовательно, кислотность ванны имеет тенденцию к уменьшению. Наконец, закисная соль легко подвергается гидролизу с выпадением закиси меди:

$$Cu_2SO_4 + H_2O \rightleftarrows Cu_2O + H_2SO_4.$$

Из этой реакции следует, что электролиз меди нельзя вести в нейтральном растворе. Сернокислая соль окиси меди также подвержена гидролизу. Так, в 2-н. растворе $CuSO_4$ для предотвращения гидролиза кислотность должна быть не ниже 0,01-н. при комнатной температуре и 0,1-н. при 100° С.

На катоде, как указано выше, процесс преимущественно заключается в разряде двухвалентных ионов меди, но возможно также частичное восстановление их до одновалентных ионов; кроме того, на катоде может происходить разряд имеющихся в растворе одновалентных ионов меди. Таким образом, схематически катодный процесс можно изобразить следующим образом:

$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu,$$
$$Cu^{2+} + e \rightarrow Cu^{+},$$
$$Cu^{+} + e \rightarrow Cu.$$

Направление и удельный вес каждой из описанных выше реакций в значительной степени зависят от условий электролиза — от состава электролита и режима (плотность тока, температура, перемешивание), так как эти факторы в известной мере влияют на величину анодной и катодной поляризации. Вообще говоря, поляризация в сернокислых медных электролитах незначительна и в зависимости от изменения концентрации основных компонентов и режима электролиза колеблется в пределах тысячных или сотых долей вольта.

Компоненты и их назначение. Как указывалось выше, сернокислые медные электролиты состоят в простейшем случае из сернокислой меди и серной кислоты. Этот электролит в меньшей степени чувствителен к загрязнениям, чем цинковый или никелевый. Потенциал меди значительно благороднее потенциала цинка, железа и никеля, так что эти примеси могут присутствовать в значительных количествах, не вызывая осложнений. Примеси, которые могут оказать вредное влияние на процесс осаждения меди (мышьяк и сурьма), обычно присутствуют в незначительных количествах, так как медный купорос получают как побочный продукт при электролитическом рафинировании меди, где эти примеси не могут быть допущены в заметных количествах. Это, понятно, не означает, что медные сернокислые электролиты могут быть приготовлены из загрязненных солей

или что можно вообще не обращать внимания на возможность попадания примесей. Общее правило о необходимости в любом гальванотехническом процессе стремиться к максимальной чистоте растворов применимо, конечно, и к медным электролитам. Мы лишь обращаем внимание на то обстоятельство, что при неполадках в работе сернокислого медного электролита надо в последнюю очередь искать причину в появлении каких-либо ионов других металлов в растворе.

Концентрация сернокислой меди в растворе не может быть выбрана произвольно, так как растворимость ее зависит от содержания серной кислоты в электролите: с повышением концентрации серной кислоты от 1 до 3,5-н. растворимость сульфата меди снижается от 2,6 до 1,7-н.

Принятая кислотность для медных электролитов лежит в пределах 50—70 г/л H_2SO_4, а концентрация меди в растворе при 25° С не может превышать 285—304 г/л $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Правда, с повышением температуры растворимость медной соли увеличивается, но необходимо при этом учесть неудобства работы с насыщенными растворами. Во время перерывов в работе ванны, когда температура окружающего воздуха ниже рабочей температуры ванны, начинает выкристаллизовываться медный купорос. Кроме того, в растворах, близких к состоянию насыщения, сернокислая медь кристаллизуется на анодах выше уровня электролита.

Низкие концентрации меди неприемлемы, так как они позволяют применять весьма ограниченную плотность тока. Например, при средней скорости перемешивания верхний предел плотности тока для 1-н. раствора $CuSO_4$ лежит при 7 А/дм², для 0,25-н. при 1 А/дм². Поэтому практически применяют концентрацию сернокислой меди в пределах от 150 до 250 г/л.

Серная кислота в медном электролите может служить примером, как один компонент совмещает в себе целый ряд весьма ценных свойств, столь необходимых для успешного проведения гальваностегического процесса. Она вызывает уменьшение омического сопротивления электролита, и активной концентрации ионов осаждающегося металла (что способствует образованию более мелкозернистой структуры), а также предотвращает гидролиз сернокислой закиси меди, который сопровождается образованием рыхлого осадка закиси меди. Влияние серной

кислоты на электропроводность сернокислых медных электролитов подтверждается данными, приведенными в табл. 36.

Таблица 36

Влияние концентрации H_2SO_4 на удельную электропроводность электролита при температуре 25° С

Концентрация $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, г/100 см³	Концентрация свободной H_2SO_4, г/100 см³				
	0	5	10	15	20
	Удельная электропроводность $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$				
0	—	0,2165	0,4069	0,5559	0,6684
5	0,0148	0,1977	0,3714	0,5123	0,6195
10	0,0252	0,1868	0,3480	0,4819	0,5729
15	0,0333	0,1772	0,3214	0,4392	0,5256
20	0,0402	0,1750	0,3017	0,4087	0,4852

Аналогичная зависимость наблюдается и при других температурах.

Как видно, сама сернокислая медь является плохим проводником тока и с повышением температуры электропроводность ее увеличивается незначительно. Прибавление серной кислоты к раствору сернокислой меди существенно влияет на повышение электропроводности; одновременное повышение температуры также способствует повышению электропроводности.

В нейтральных или слабокислых растворах сернокислой меди омическое сопротивление настолько высоко, что обычно применяемые в гальванотехнике низковольтные источники тока не позволяют поднять плотность тока до 5—10 А/дм². Таким образом, помимо значительного снижения расхода электроэнергии, присутствующая в электролите свободная серная кислота дает возможность применять более высокие плотности тока.

В медных сернокислых ваннах в присутствии больших количеств свободной кислоты не приходится опасаться выделения водорода (и связанного с этим уменьшения выхода по току), разряд последнего возможен только тогда, когда концентрация ионов меди в катодном слое чрезвычайно мала.

Необходимо учесть, что растворимость сернокислой меди падает с увеличением кислотности, поэтому выбирают не ту кислотность, которая соответствует макси-

мальной электропроводности, а значительно меньшую. Так как при перемешивании концентрация ионов металла в катодном слое всегда больше, чем в покоящемся электролите, то ясно, что при перемешивании может быть допущена более высокая кислотность. Чем интенсивнее перемешивание, тем большая кислотность может быть допущена. При интенсивном воздушном перемешивании применяют концентрацию кислоты 75 г/л и медной соли 250 г/л.

Повышенная кислотность оказывает благоприятное влияние также на структуру осадка. Считают, что чем выше кислотность электролита, тем выше предел плотности тока, при которой получаются мелкокристаллические осадки.

Имеющаяся в медном электролите в некоторых количествах сернокислая соль закиси меди в нейтральном растворе или при недостатке кислоты легко гидролизуется, причем образующаяся при этом кристаллическая закись меди может случайно осесть на катодной поверхности или механически быть на нее перенесенной. На осевших рыхлых кристаллах закиси меди продолжается дальнейшее осаждение меди за счет главного, превалирующего процесса разряда двухвалентных ионов меди, и катодный осадок получается неплотным, рыхлым.

Таким образом, с точки зрения получения плотного гладкого осадка присутствие серной кислоты в медном электролите оказывает благоприятное влияние.

Выше было указано, что коллоиды или другие органические соединения сравнительно редко применяют в меднокислых электролитах. Благоприятное действие этих добавок сказывается в том, что они благодаря повышению катодного потенциала, уменьшают размер зерен и предупреждают образование наростов на краях или выступах. Часто присутствие некоторых органических соединений в медном электролите вызывает явление хрупкости, связанной, по-видимому, с включением этих добавок в электролитический осадок.

Декстрин оказывает благоприятное влияние, когда он присутствует в количестве, не превышающем 1 г/л. Наилучшими добавками в медных электролитах являются фенол или его сульфосоединения в количестве 1—10 г/л.

Для получения блестящих медных покрытий непосредственно из электролита в последнее время предло-

жено вводить блескообразователи и выравнивающие добавки. Их точный состав пока не установлен.

К анодам в кислых электролитах не предъявляют высоких требований. Надо заботиться главным образом о том, чтобы аноды растворялись с минимальным количеством шлама. Катаные аноды более пригодны, чем электролитные и литые.

Электролитная медь, когда она получена при низкой плотности тока, часто бывает крупнокристаллической и в процессе анодного растворения в гальванических ваннах нарушается связь между отдельными кристаллами; последние, находясь в электролите во взвешенном состоянии, механически переносятся к катоду. Литые аноды обычно содержат значительные количества закиси меди, которая наряду с другими присутствующими примесями, особенно при медленном охлаждении, распределяется по границам кристаллов. Это явление в значительной степени устраняется при горячей прокатке анодов.

Повышенная температура в медных ваннах при прочих постоянных условиях делает осадок более крупнокристаллическим. Тем не менее при высоких плотностях тока приходится работать с повышенной температурой, поскольку она позволяет поддерживать большую кислотность. Поддерживая большую кислотность, мы можем при более высокой температуре и плотности тока получать такую же структуру, как при более низких температурах и соответственно низких плотностях тока. Практически для повышения плотности тока температуру поддерживают около 35—40° С. Таким образом, учитывая особенности сернокислых медных электролитов, можно указать следующие условия их работы и состав.

1. Ванны, работающие при плотности тока 3—5 А/дм^2 и интенсивном перемешивании, должны иметь следующий состав, г/л: 250 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 75 H_2SO_4.

При меднении изделий правильной формы и интенсивном перемешивании плотность тока может быть повышена до 30 А/дм^2 и выше.

2. Состав ванны, работающей без перемешивания при плотности тока 1—2 А/дм^2, г/л: 200 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 50 H_2SO_4.

Помимо общих условий, которые должны быть соблюдены во всяком гальваностегическом процессе (надле-

жащая подготовка поверхности), необходимо заботиться о физической чистоте медного электролита, защищать катодную поверхность от взвешенного шлама или других загрязнений. Так как в перемешивающемся электролите шлам находится во взмученном состоянии, то необходимо осуществлять непрерывную фильтрацию раствора.

Причиной грубого, шероховатого осадка чаще всего являются взвешенные частицы. Грубый осадок может получаться также при недостатке кислоты в ванне, поэтому приходится периодически определять кислотность в работающей ванне и поддерживать ее на более или менее постоянном уровне. При недостатке кислоты цвет осадка становится темным из-за наличия закиси меди; осадок при этом становится грубым.

Анодный выход по току несколько больше катодного, в связи с чем в электролите наблюдается увеличение концентрации меди и уменьшение концентрации кислоты.

Меднение в фторборатных электролитах

В последнее время значительное распространение для нанесения покрытий получили борфтористоводородные электролиты. Эти электролиты исследованы для нанесения железных, цинковых, кадмиевых, медных, никелевых, оловянных и других покрытий.

Главными преимуществами борфтористоводородных электролитов являются: большая растворимость солей осаждающихся металлов, высокая устойчивость растворов; плотная мелкокристаллическая структура осадков при плотностях тока, значительно превосходящих обычные (например, при осаждении в сернокислых электролитах). Рассеивающая способность борфтористых электролитов примерно такая же, как и других кислых электролитов. Поэтому такие электролиты особенно целесообразно применять при нанесении покрытий на полуфабрикаты или изделия простой формы. Из медных борфтористоводородных электролитов можно при более высокой плотности тока получать медные осадки более мелкокристаллические, чем при меднении в сернокислых электролитах (рис. 83).

Так же, как и в сернокислых электролитах в борфтористоводородных электролитах непосредственно осаждать медь на железо нельзя; необходим никелевый под-

слой или медный, осажденный из цианистых электролитов.

Свойства борфтористоводородной кислоты и методы ее приготовления детально освещены И. Г. Рыссом. Борфтористоводородная кислота HBF_4 является сильной комплексной кислотой, диссоциирующей в водном растворе на ионы H^+ и BF_4^-:

$$HBF_4 \rightleftarrows H^+ + BF^-_4.$$

Ион BF_4^- — прочный комплекс и лишь в незначительной степени диссоциирует на BF_3 и F^-. Трифтористый бор BF_3 в воде частично подвержен гидролизу с образованием борной и фтористоводородной кислот:

$$BF_3 + 3H_2O \rightleftarrows H_3BO_3 + 3HF.$$

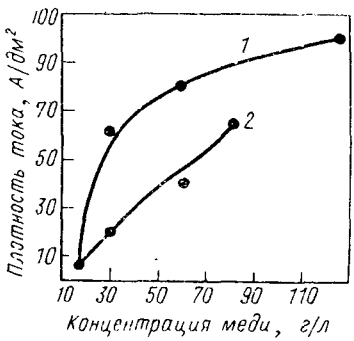


Рис. 83. Влияние концентрации меди в медном фторборатном электролите на допустимую плотность тока:

1 — с перемешиванием; *2* — без перемешивания

Можно считать, что концентрация F^- в результате этой реакции исчезающе мала. Об этом можно судить по тому, что после пребывания борфтористоводородного медного электролита при повышенной температуре в течение 5—6 месяцев в стеклянной ванне никаких признаков разъедания (матовости) не наблюдалось.

Для приготовления фторборатного медного электролита сернокислую медь растворяют в горячей воде и при постоянном перемешивании добавляют раствор углекислого натрия. Выпавший осадок углекислой меди промывают 5—6 раз декантацией и к раствору добавляют борфтористоводородную кислоту. Помимо медной соли, в электролите должны быть в свободном виде борная и борфтористоводородная кислоты.

Для текущего контроля электролита измеряют его плотность и pH; для корректирования добавляют углекислую медь или углекислый натрий (если надо повысить pH) или борфтористоводородную кислоту (если надо понизить pH).

В борфтористоводородных электролитах коэффициент диффузии медной соли в 6 раз выше, чем в сернокислых; этим и объясняется более высокая допустимая плотность тока. Медные борфтористоводородные электролиты обладают большой растворимостью медной соли; даже при содержании 180 г/л меди не возникает опасения за кристаллизацию соли, в то время как в сернокислых электролитах содержание меди не должно превышать 60 г/л. Концентрационная поляризация и склонность к шламообразованию в борфтористоводородных ваннах меньше, чем в сернокислых.

Хотя фторборатный электролит дороже сернокислого, возможность применения более высоких плотностей тока делает его в некоторых случаях более экономичным, поскольку снижаются расходы на оборудование, заработную плату и т. д. Эти электролиты особенно эффективны при нанесении относительно толстых покрытий на изделия простой формы или полуфабрикаты — проволоку, ленту, листы и т. п.

Было установлено, что при повышении концентрации меди в электролите допустимая плотность тока возрастает. Так, при комнатной температуре с повышением концентрации меди от 17 до 125 г/л допустимая плотность тока увеличивается с 2 до 30 А/дм^2.

С повышением температуры и интенсивности перемешивания повышается допустимая плотность тока при осаждении покрытий во всех испытанных электролитах.

Ниже приводятся два типовых состава фторборатных электролитов для меднения, г/л:

	I	II
$Cu(BF_4)_2$	225	450
HBF_4	15	30
H_3BO_3	15	30
pH	1,2—1,7	0,2—0,6

Как было показано выше, допустимая плотность тока тем больше, чем выше концентрация медной соли, температура и интенсивность перемешивания. Водородный показатель, обычно определяемый колориметрически, является существенной характеристикой электролита — он должен быть значительно ниже в концентрированных электролитах, позволяющих применять повышенные плотности тока.

4. Меднение в щелочных (цианистых) электролитах

Общая характеристика

Условия электроосаждения меди из цианистых растворов существенным образом отличаются от тех, которые считаются наиболее благоприятными для кислых растворов. Прежде всего благодаря образованию проч-

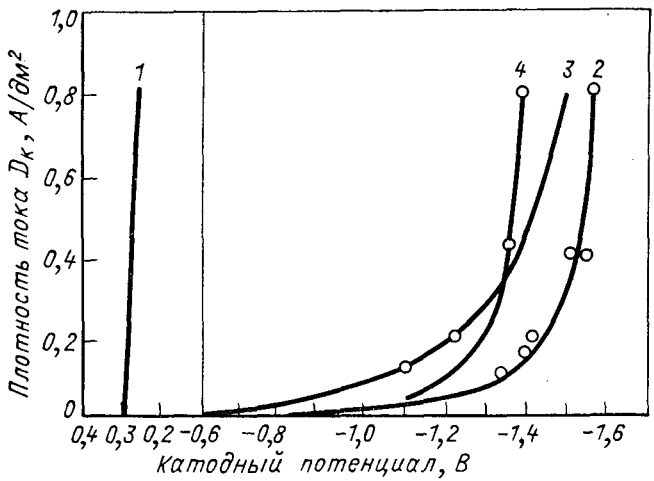


Рис. 84. Поляризационные кривые медных электролитов:

1 — сернокислый электролит состава 1,5-н. $CuSO_4$+1,5-н. H_2SO_4; *2* — цианистый электролит состава 0,25-н. CuCN+ +0,6-н. NaCN+0,25-н. Na_2CO_3; *3* — тот же электролит при 45° С; *4* — тот же электролит в присутствии $Na_2S_2O_3$

ных комплексных ионов и очень слабой степени их диссоциации, активность ионов меди в цианистых растворах делается настолько малой, что потенциал ее становится примерно на 1 В отрицательнее, чем в сернокислых растворах.

С увеличением плотности тока катодный потенциал меди к цианистых электролитах в противоположность кислым резко смещается в сторону электроотрицательных значений (рис. 84), что определяет условия кристаллизации и распределения металла на катодной поверхности; с этой точки зрения условия в цианистых электролитах исключительно благоприятны. Но именно

потому, что катодный потенциал быстро повышается с плотностью тока, последнюю нельзя сильно увеличивать, в противном случае выход металла по току может быть доведен до нуля.

Другим существенным отличием цианистых электролитов от кислых следует считать значительное изменение потенциала меди в зависимости от концентрации свободного цианида, в то время как свободная серная кислота оказывает очень незначительное влияние на потенциал меди в кислых электролитах. Если в растворе, содержащем 9 г меди на 1 л в виде цианистой соли (0,1-м. раствор CuCN) и 13 г/л KCN, потенциал меди равен —0,60 В, то в присутствии 26 г/л KCN этот потенциал становится равным —0,964 В, а в присутствии 65 г/л —1,169 В.

Катодная поляризация в сильной степени зависит также от концентрации медной соли в электролите, в то время как в кислых электролитах это влияние незначительно.

Анодный процесс в цианистых электролитах также сопровождается значительной поляризацией, величина которой в основном определяется содержанием свободного цианида. При недостатке цианида аноды пассивируются вплоть до полного прекращения их растворения. Содержание свободного цианида оказывает, следовательно, диаметрально противоположное влияние на катодный и анодный процессы; для первого требуется минимальное содержание свободного цианида (катодную плотность тока можно поддерживать тем выше, чем меньше цианида в электролите), для второго — максимальное (аноды начинают пассивироваться при тем высшей плотности тока, чем больше содержание цианида). Это весьма ограничивает выбор концентрации цианида, являющегося главным компонентом в электролите после медной соли.

Для большинства цианистых электролитов нельзя также в полной мере прибегать к тем приемам, которые позволяют применять повышенную плотность тока, например к перемешиванию или к значительному повышению температуры, по той причине, что эти приемы ускоряют процесс гидролиза цианида. Даже в спокойном состоянии и при комнатной температуре цианистый электролит быстрее портится, чем кислый, в результате поглощения углекислоты из воздуха.

В цианистых электролитах медь осаждается на катоде, восстанавливаясь из одновалентных ионов, следовательно, за 1 А·ч должны теоретически получить вдвое больше меди, чем в кислых электролитах, где медь находится в виде двухвалентных ионов.

То обстоятельство, что в цианистых электролитах равновесный потенциал меди имеет сильно отрицательное значение и с повышением плотности тока потенциал сильно смещается в сторону электроотрицательных значений, послужило основанием для суждения о невозможности осаждения меди из цианистых электролитов при высоких плотностях тока (порядка 10 А/дм^2) с теоретическим или близким к теоретическому выходом по току. В действительности это справедливо лишь для разбавленных цианистых электролитов, не подвергающихся перемешиванию и нагреву. При определенных условиях медь может выделяться на катоде из цианистых электролитов, в частности при небольшом содержании свободного цианида в электролите, повышенной температуре и перемешивании, при достаточно высокой плотности тока с выходом по току, близким к теоретическому.

Основные компоненты и их назначение

До сих пор нет точных данных о составе медных комплексных ионов в цианистых электролитах. Известно, что введение избытка свободного цианида в электролит приводит к заметному повышению катодной поляризации и это связывают с образованием более прочных комплексных ионов по реакциям:

$$Cu(CN)_2^- + CN^- \rightarrow Cu(CN)_3^{2-},$$

$$Cu(CN)_3^{2-} + CN^- \rightarrow Cu(CN)_4^{3-} \text{ и т. д.}$$

Высказано предположение, что $Cu(CN)_2^-$ быстро диссоциирует на простые ионы, в то время как $Cu(CN)_3^{2-}$ диссоциирует медленно и даже задерживает диссоциацию $Cu(CN)_2^-$. Есть основание считать, что 0,1-н. растворы $KCu(CN)_2$ или $NaCu(CN)_2$, для которых в литературе приводится ряд электрохимических данных, в действительности не существуют, что такие растворы содержат значительное количество ионов $Cu(CN)_3^{2-}$.

Резкое возрастание отрицательных значений потен-

циалов, т. е. уменьшение активности ионов меди начинается при добавлении около 3 экв. цианида на 1 экв. меди. С другой стороны, никакого нарушения плавности на кривой в точке, соответствующей 2 экв. цианида на 1 экв. меди, не наблюдается. Можно поэтому считать, что при растворении цианистой меди в цианиде натрия или калия одновременно образуются два вида медных комплексных ионов: $Cu(CN)_2^-$ и $Cu(CN)_3^{2-}$. Если бы ионы $Cu(CN)_2^-$ образовались без заметных количеств $Cu(CN)_3^{2-}$, то растворение цианистой меди происходило бы при введении 1 экв. цианида натрия и кривая в этом месте имела бы перегиб. С другой стороны, если бы образовывались только ионы $Cu(CN)_3^{2-}$, то для растворения 1 экв. цианистой меди потребовалось бы 2 экв. цианида. В действительности, для растворения идет 1,5 экв цианида, и это дает основание считать, что при этом одновременно образуются два вида комплексных ионов.

При дальнейшем увеличении концентрации свободного цианида (сверх 3 экв. на 1 экв. меди) наблюдается лишь постепенное изменение потенциала.

Ниже приводятся константы нестойкости различных медноцианистых комплексов (моль/л):

$$\frac{[Cu^+]\,[CN^-]^2}{[Cu(CN)_2^-]} \ldots\ldots 1\cdot10^{-24}$$

$$\frac{[Cu^+]\,[CN^-]^3}{[Cu(CN)_3^{2-}]} \ldots\ldots 2{,}6\cdot10^{-29}$$

$$\frac{[Cu^+]\,[CN^-]^4}{[Cu(CN)_4^{3-}]} \ldots\ldots 5\cdot10^{-31}$$

Для процесса выделения меди из цианистых электролитов большой интерес представляет влияние перемешивания и температуры на катодный потенциал и выход по току.

На рис. 85 показано влияние перемешивания на поляризационные кривые в двух цианистых электролитах при 15° С: 0,1-н. [CuCN/NaCN] (электролит I) и 0,1-н. [CuCN·2NaCN] (электролит II).

Из рис. 85 видно, что в обоих электролитах перемешивание облагораживает потенциал катода, но особенно сильно его влияние в электролите *I*, где поляризация, по-видимому, носит в основном концентрационный ха-

рактер. Повышение температуры оказывает аналогичное влияние, причем для электролита *II* этот эффект выражен более резко, чем в результате перемешивания.

На основании ряда исследований можно принять, что в медноцианистых электролитах поляризация носит смешанный характер, причем в одних случаях при про-

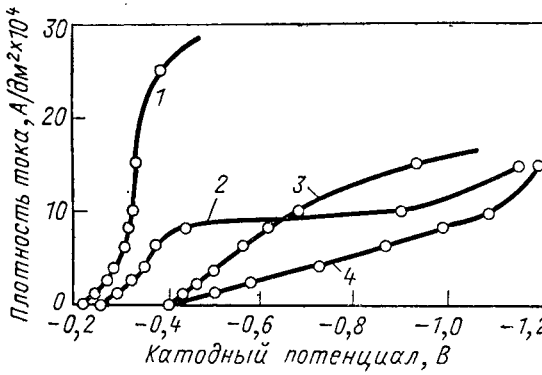


Рис. 85. Влияние перемешивания на катодный потенциал меди в цианистых электролитах при 15° С:

1 — электролит I с перемешиванием; *2* — электролит I без перемешивания; *3* — электролит II с перемешиванием; *4* — электролит II без перемешивания

стейшем составе комплексных ионов меди преобладает концентрационная поляризация, в других — для более сложных ионов преобладает химическая поляризация.

Таким образом, основными компонентами являются медноцианистая комплексная соль и свободный цианид, под которыми понимают избыток сверх того количества, которое необходимо для образования $Na_2Cu(CN)_3$. Концентрация этих двух компонентов наряду с режимом электролиза определяет допустимую плотность тока на катоде и аноде, выход по току и качество осадков.

Постоянным компонентом независимо от того, введен он в электролит или не введен, является также карбонат. Он накапливается в результате окисления цианида кислородом воздуха, особенно при нагревании:

$$2NaCN + 2H_2O + 2NaOH + O_2 = 2Na_2CO_3 + 2NH_3.$$

При недостатке щелочи разложение цианида сопровождается выделением синильной кислоты под действием CO_2 воздуха:

$$2NaCN + H_2O + CO_2 = Na_2CO_3 + 2HCN.$$

Раньше считали, что содержание свободного цианида в ванне должно быть различным в зависимости от «возраста» электролита: если в свежеприготовленном электролите вполне достаточно 10—20 г/л свободного NaCN, то в давно работающем электролите это количество должно быть увеличено. Это положение объясняли затруднениями в растворении анодов вследствие образования на их поверхности трудно растворимых карбонатов.

Ниже рассматривается поведение цианистых электролитов с высокой концентрацией меди и карбонатов. Преимуществом этих электролитов по сравнению с более разбавленными по меди и не содержащими карбонатов в большом количестве является возможность применения высокой анодной и катодной плотности тока при большом выходе по току. При наличии таких обстоятельств часто целесообразно вместо комбинирования цианистых и кислых электролитов проводить омеднение в одних цианистых электролитах. Скорость процесса при этом должна возрасти, поскольку в цианистых электролитах медь выделяется из одновалентного состояния. Влияние карбонатов показано для электролита состава, г/л: 90,0 CuCN, 122,0 $NaCN_{общ}$, 21,6 $NaCN_{своб}$, 44,0 Na_2CO_3

Значение выхода по току при катодной и анодной плотностях тока 2 А/дм^2 показывает обычную зависимость его от концентрации свободного цианида (рис. 86), т. е. по мере повышения концентрации свободного цианида анодный выход по току увеличивается, а катодный выход уменьшается. Однако кривые анодного выхода по току для концентрированного и разбавленного (по меди) электролитов различаются. Катодный выход по току в концентрированном электролите с повышением концентрации свободного цианида изменяется прямолинейно, а в разбавленном электролите — по кривой, которая расположена значительно ниже. В концентрированных (по меди) электролитах анодный и катодный выходы по току равны 80% при наличии 9 г/л свободного цианида, а в разбавленных электролитах равенство выходов по току достигается при наличии 7,5 г/л свободного цианида и составляет только 20%.

В концентрированном электролите изменение концентрации карбонатов в пределах от 0 до 140 г/л не оказывает заметного влияния на величину катодной поляризации, в то время как анодная поляризация резко снижа-

ется при высоких плотностях тока и повышается при низких.

Для получения более светлых, полублестящих медных покрытий в электролит вводят десятые доли г/л гипосульфита. Высказано предположение, что благоприят-

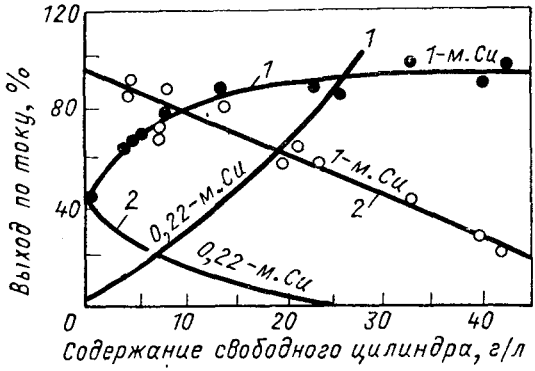


Рис. 86. Влияние концентрации свободного цианида на анодный (*1*) и катодный (*2*) выход по току при различной концентрации меди. Электролит содержится 44 г/л Na_2CO_3, $D_к = D_а = 2$ А/дм², температура 23° С

ное влияние этой добавки объясняется образованием роданида по реакции $CN^- + S_2O_3^{2-} = CNS^- + SO_3^{2-}$.

Высокопроизводительные медноцианистые электролиты

Выше мы указывали, что свободный цианид оказывает противоположное влияние на течение катодного и анодного процессов. Допустимая катодная плотность тока и катодный выход по току тем выше, чем меньше в электролите концентрация свободного цианида, но при этом допустимая анодная плотность тока и анодный выход по току резко снижаются. Для того чтобы избежать этого, в электролиты вводят депассиваторы анодов, которые позволяют концентрацию свободного цианида доводить до минимума. Электролит при этом становится более устойчивым при повышенной температуре и перемешивании, плотность тока удается существенно повысить, осадки получаются мелкокристаллическими при достаточно высоком выходе по току. В качестве таких депассиваторов могут быть успешно использованы сегнетова соль [$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$] и роданид калия KCNS.

Возможность повышения анодной плотности тока в присутствии сегнетовой соли объясняется характером анодных процессов, протекающих в медноцианистых электролитах.

Если содержание свободного цианида недостаточное, уже при незначительной анодной плотности тока (0,5—1 А/дм^2) на поверхности анода появляется пленка CuCN. В результате образования этой пористой пленки свободная анодная поверхность уменьшается, плотность тока повышается и анодное растворение протекает с образованием ионов Cu^{2+}, образующих нерастворимый гидрат (имеющий голубой оттенок). При этом на аноде наблюдается интенсивное выделение кислорода, образующегося в результате разряда ионов OH^-.

Образующийся кислород не выделяется целиком в виде газа, а частично расходуется на окисление цианида в цианат.

Сегнетова соль, как известно, образует растворимые соединения окисной меди — так называемую фелингову жидкость, представляющую собой растворимую в воде соль, в которой медь находится в виде комплексного аниона.

На катодную поляризацию сегнетова соль оказывает незначительное влияние даже при содержании ее 80—100 г/л, но катодные осадки в отсутствие свободной щелочи получаются при этом темными. Поэтому и рекомендуется наряду с сегнетовой солью в электролит вводить едкий натр в количестве 13—15 г/л.

Расход цианида в присутствии сегнетовой соли значительно уменьшается, а содержание меди в растворе остается постоянным. В результате мы получаем наряду с техническим также и экономический эффект. К сожалению, сегнетова соль представляет собой дорогой препарат. Так как увеличение концентрации ее в пределах 30—60 г/л значительного эффекта не дает, то в целях экономии можно рекомендовать придерживаться концентрации 30—45 г/л.

С повышением температуры повышаются анодный и катодный выходы по току, но одновременно ускоряется разложение цианида и накапливание карбонатов. По мнению ряда исследователей, оптимальной температурой следует считать 70° С.

Лучшую буферную емкость имеют электролиты со значениями pH = 12,5÷12,8. При чрезмерно высоких зна-

чениях pH анодный выход по току снижается; для меднения изделий из цинкового сплава некоторые авторы рекомендуют поддерживать pH=9,4 и вводить 0,8 г/л $Na_2S_2O_3$; при этих условиях наблюдается меньшая склонность к образованию вздутий.

Высокопроизводительные ванны с малым содержанием свободного цианида (~4 г/л NaCN), допускающие применение высоких плотностей тока (до 10 А/дм^2 при повышенной температуре и перемешивании), в качестве депассиватора анодов могут содержать роданистый калий (~15 г/л KCNS).

Высокий выход по току (~100%) при плотности тока 10 А/дм^2 может быть достигнут только в сильноконцентрированном электролите (1,25-н. CuCN) при температуре 75° С и интенсивном перемешивании.

Хотя электролит с малым содержанием свободного цианида (~4 г/л NaCN) отличается хорошей устойчивостью и карбонизации преимущественно подвергается едкая щелочь, из-за высокой температуры и перемешивания необходимо предусматривать особо эффективную вентиляцию.

Кроме того, приходится считаться с шероховатостью, увеличивающейся по мере роста толщины осадка; в известной мере бороться с этим явлением можно, изменяя направление тока при пользовании постоянным током переменного направления. Учитывая, что толстые медные покрытия могут быть получены из кислых электролитов после нанесения тонкого подслоя из цианистых электролитов и что в последнее время достигнуты успехи в области непосредственного меднения стали из щелочных нецианистых электролитов с хорошей рассеивающей способностью, приходится отметить, что сильноконцентрированные цианистые электролиты при повышенной температуре и интенсивном перемешивании применяются лишь в отдельных случаях. Для нанесения тонких слоев меди особой нужды в них нет.

Ниже приводятся составы (в г/л) типовых медноцианистых электролитов и их режимы.

1. Разбавленный электролит:

CuCN . . .	15	Температура, °С .	22—24
NaCN . . .	22	Плотность тока,	
Na_2CO_3 . . .	15—30	А/дм^2	0,5—1, 2
		$\eta_к$, %	30—60

2. Ванна с сегнетовой солью:

CuCN . . .	26	$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$.	45
$NaCN_{об щ}$ . . .	35	Температура, °С .	55—70
Na_2CO_3 . . .	30	Плотность тока,	
NaOH . . .	До pH=12,6	А/дм²	1,5—6
		$\eta_к$, %	30—70

3. Высокопроизводительные ванны с роданидами:

CuCN	120	Плотность тока, А/дм²:	
NaCN	135	на катоде . . .	1—4
NaCNS	15	на аноде	1—2
NaOH	30	Выход по току $\eta_к = \eta_а$, %	99
		Температура, °С . .	70—80

Во всех цианистых электролитах рекомендуется поддерживать отношение анодной поверхности к катодной как 2 : 1.

Калиевые соли имеют некоторые преимущества перед натриевыми — они менее чувствительны к органическим примесям и позволяют применять более гибкий режим. При замене натриевых солей калиевыми необходимо сделать соответствующий перерасчет на цианид (плотность натрия 23, а калия 39 г/см³).

5. Меднение в пирофосфатных электролитах

Из всех нецианистых электролитов для меднения стали, цинкового сплава и алюминия наибольшее внимание заслуживают пирофосфатные электролиты. Хорошая растворимость и устойчивость пирофосфатных комплексных ионов меди известны примерно 100 лет, однако некоторое промышленное применение в гальванотехнике эти электролиты получили только 20 лет назад, а достаточно устойчивые результаты по прочности сцепления покрытия с основой начали получать только в последние годы.

В пирофосфатных электролитах медь находится преимущественно в виде комплексного аниона $Cu(P_2O_7)_2^{6-}$; при небольшом избытке свободного пирофосфата возможно присутствие и двухзарядных анионов $Cu(P_2O_7)_2^{2-}$. В шестизарядных анионах весовое отношение $P_2O_7 : Cu = 5{,}48$; избыточный пирофосфат при обычно поддержи-

ваемом отношении $P_2O_7 : Cu = 7{,}0 : 1 — 7{,}5 : 1$ находится в «свободном» состоянии.

Хорошо растворимая в воде калиевая соль $[K_6Cu(P_2O_7)_2]$ кристаллизуется с 5—6 молекулами воды; натриевая соль более гидратирована, ей соответствует формула $[Na_6Cu(P_2O_7)_2] \cdot 16H_2O$. Преимущества калиевой соли перед натриевой заключаются не только в большей растворимости, но и лучшей электропроводности, так как ионы калия более подвижны, чем ионы натрия.

Имеются указания, что для обеспечения прочного сцепления толстых медных покрытий с основой на стальные изделия необходимо наносить тонкий слой меди (0,05—0,2 мкм) из пирофосфатного электролита с большим содержанием свободного пирофосфата ($P_2O_7 : Cu = 25$), а на изделия из цинкового сплава — тонкий слой меди из цианистого электролита. Кроме того, было установлено, что устойчивость электролита и получение воспроизводимых результатов обеспечиваются при введении некоторых количеств солей азотной кислоты и аммиака, а для нанесения первого слоя меди — дополнительного адденда, например $C_2O_4^{2-}$.

Как указано выше, в медных цианистых электролитах уже при плотности тока 0,3—0,5 А/дм^2 потенциал катода примерно на 1 В отрицательнее потенциала в сернокислых электролитах. Для того чтобы пирофосфатные медные электролиты были полноценными заменителями цианистых, нужно, чтобы катодная поляризация в них была примерно такой же. Это необходимо для обеспечения прочного сцепления между сталью и электроосажденной медью в слоях достаточной толщины, а также для равномерного распределения металла на поверхности покрываемых профилированных изделий.

Из пирофосфатных электролитов получаются медные осадки с тонкой структурой, что позволяет использовать их для защиты от цементации и азотизации. Для успешной защиты от азотизации при температуре 520° С в течение 72 ч достаточна толщина медного слоя 10 мкм.

В тонких слоях осадки получаются гладкими, блестящими или полублестящими, что весьма ценно при последующем блестящем никелировании без полировки медного слоя. В более толстых слоях порядка 50—100 мкм медные осадки свободны от наростов и сравнительно хорошо полируются. Преимущества пирофосфатных элект-

ролитов перед кислыми в таких случаях заключаются в лучшей рассеивающей способности и в инертности электролита с очень незначительной щелочностью, что предотвращает разъедание в глубоких непокрываемых местах.

Особое значение имеет электроосаждение сравнительно толстых слоев меди из пирофосфатных электролитов при защитно-декоративном хромировании по схеме медь — никель — хром. Хотя полная замена никеля медью при защитно-декоративном хромировании не дает должного эффекта, вполне рационально и по технико-экономическим соображениям целесообразно заменять часть никелевого слоя, существенно увеличив толщину медного слоя. Пирофосфатные электролиты для этой цели подходят лучше других, поскольку они отличаются хорошей рассеивающей способностью, покрытия из них получаются мелкокристаллическими, хорошо полирующимися, без значительных внутренних напряжений.

Это в значительной мере относится и к изделиям из цинкового сплава, которые подвергаются защитно-декоративному хромированию.

Приготовление пирофосфатных медных электролитов не связано с особыми затруднениями. К водному раствору сернокислой меди при температуре 30—40° С постепенно добавляют теплый раствор пирофосфата калия из такого расчета, чтобы обеспечивалась реакция

$$2CuSO_4 + K_4P_2O_7 \rightarrow Cu_2P_2O_7\downarrow + 2K_2SO_4.$$

Выпавший осадок пирофосфата меди отфильтровывают и промывают до полного удаления ионов SO_4^{2-} и K. отмытому осадку добавляют нагретый до 30—40° С пирофосфат калия из такого расчета, чтобы образовалась растворимая комплексная медная соль и чтобы оставался нужный избыток пирофосфата в свободном виде.

Для предварительного меднения стали рекомендуют режим и электролит следующего состава, г/л:

Cu	10	Температура, °С	20
$P_2O_{7\text{общ}}$	250	Плотность тока,	
P_2O_7 : Cu	25	А/дм²	0,5—1,0
C_2O_4	5—10	Время, мин	0,5—1
pH	8,5—9	Толщина слоя, мкм	0,05—0,2

В рабочей ванне рекомендуется поддерживать следующий состав электролита, г/л, и режим:

Cu	22,5—30	pH	8—8,5
P_2O_7	170—210	Температура, °С	38—60
NO_3	7,5—15	Плотность тока, А/дм^2 . .	До 7
NH_3.	0,5—2,0	Перемешивание.	Воздушное или механическое

Наиболее вредные примеси в пирофосфатных электролитах — свинец, цианиды (которые вносятся изделиями из цинкового сплава после нанесения на них тонкого слоя меди в цианистом электролите) и жиры. Поскольку щелочность пирофосфатных электролитов весьма незначительная, необходимо должное внимание уделять тщательной подготовке, в частности, обезжириванию поверхности.

В ванну предварительного меднения вводят ионы $C_2O_4^{2-}$, улучшающие растворение анодов и буферирование электролита.

В рабочей ванне, как полагают, ионы аммония улучшают внешний вид осадков и растворение анодов. Ионы NO_3^- повышают верхний предел допустимых плотностей тока, возможно, в результате того, что они связывают ионы водорода:

$$NO_3^- + 10H^+ + 8e \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O.$$

Следы цианида, которые могут быть внесены в рабочую ванну плохо промытыми цинковыми изделиями после меднения их в цианистом электролите, могут служить причиной образования пятнистых, неравномерных покрытий. Такое явление может быть предотвращено кратковременной катодной обработкой изделий в растворе пирофосфата калия. Следы CuCN, образующегося в результате гидролиза медноцианистого комплекса, удаляются либо выделяющимся водородом, либо восстанавливаются до металла.

Органические примеси, так же как и цианид, могут быть обезврежены перманганатом или перекисью водорода.

Пассивирование анодов является одним из недостатков пирофосфатных электролитов для меднения. Для пассивации меди в изученных условиях, как и для

многих случаев анодной пассивности, справедливо уравнение

$$(i - i_{кр})\tau^n = K,$$

где i — плотность тока;

$i_{кр}$ — предельная плотность тока, ниже которой пассивация не наступает;

τ — время пассивации при $i > i_{кр}$;

K — постоянная, а n может принимать значения от 0,5 до 3.

Для определения $i_{кр}$ необходимо построить прямую в координатах i—$1/\tau^n$ и экстраполировать ее до $1/\tau^n = 0$. Для электролита, имеющего состав: Cu^{2+} = 1-н., $P_2O_7^{4-}$ своб = 1-н., при pH = 8,5 и t = 60° С, линейная зависимость выполняется при $n = 1$. При этом $i_{кр} = 2{,}25$ А/дм², а постоянная $K = 3{,}71$, если τ выражено в мин, а i в А/дм².

Уменьшение pH от 8,5 до 6 вызывает уменьшение $i_{кр}$ от 3 до 0,6 А/дм², так как при подкислении увеличивается концентрация анионов $[CuP_2O_7]^{2-}$ и отмечается образование пирофосфата меди, кристаллизующегося на аноде:

$$[CuP_2O_7]^{2-} + Cu^{2+} \rightleftarrows Cu_2P_2O_7.$$

При увеличении концентрации $P_2O_7^{4-}$ своб от 0,1-н., до 1-н. $i_{кр}$ увеличивается от 2,1 до 3 А/дм². Дальнейшее увеличение концентрации $P_2O_7^{4-}$ не оказывает существенного влияния на $i_{кр}$.

Повышение температуры от 20 до 80° С, способствуя отводу продуктов анодной реакции от электрода, вызывает увеличение $i_{кр}$ от 0,8 до 3,5 А/дм² (рис. 87).

На оси абсцисс (рис. 87) отложено перенапряжение, которое измерялось относительно медного электрода сравнения. Как видно из рис. 87, в электролите с Cu^{2+} = = 1-н., $P_2O_7^{4-}$ = 1-н., pH = 8,5 при всех температурах критическому току пассивации соответствует примерно одно и то же значение перенапряжения.

Для повышения $i_{кр}$ вводят дополнительные адденды, например, $C_2O_4^{2-}$, которые способствуют снижению активности ионов Cu^{2+} в прианодном слое и затрудняют достижение произведения растворимости $Cu_2P_2O_7$. Растворимость солей меди с анионами указанных добавок значительно выше, чем растворимость $Cu_2P_2O_7$. Следует отметить, что прочность оксалатного комплекса меньше,

чем пирофосфатного, и поэтому отношение $[C_2O_4]^{2-}$: : $[P_2O_7]^{4-}$ в прианодном слое может оказаться повышенным по сравнению с объемом раствора.

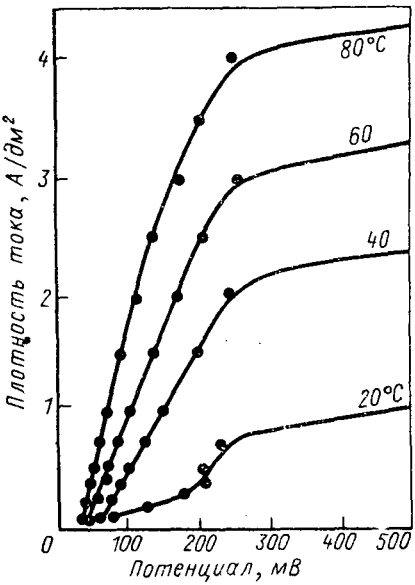


Рис. 87. Анодные поляризационные кривые в пирофосфатных электролитах состава:
1-н. Cu^{2+}, 1-н. $P_2O_{7\,своб}^{4-}$, pH=8,5 при температурах 20, 40, 60, 80° С

Катодный процесс. Как следует из рис. 88, увеличение содержания ионов $P_2O_7^{4-}$ в электролите значительно повышает катодное перенапряжение. По-видимому, скорость разряда шестизарядного иона $[Cu(P_2O_7)_2]^{6-}$ очень мала из-за наличия значительных сил отталкивания (катодный процесс протекает при отрицательных зарядах поверхности). Вероятно, под действием поля двойного слоя происходит частичный распад комплекса, связанный с потерей одной координационной группы:

$$[Cu(P_2O_7)_2]^{6-} \rightleftarrows [CuP_2O_7]^{2+} + P_2O_7^{4-}.$$

Образующемуся двухзарядному аниону легче приблизиться к поверхности электрода.

При увеличении концентрации анионов $P_2O_7^{4-}$ реакция смещается влево, следствием чего и является увеличение перенапряжения, особенно значительное при малых плотностях тока. При $i=0{,}2 \div 0{,}3$ А/дм² разница в перенапряжении в электролитах с концентрацией равной 1 и 5-н., составляет 113—117 мВ, а при $i=4$ А/дм²— 23 мВ, т. е. влияние концентрации $P_2O_7^{4-}$ более сильно проявляется в условиях заметной химической поляризации, о чем подробнее будет сказано ниже.

С повышением температуры от 20 до 80° С ускоряется выделение меди, что, вероятно, связано как с уско-

рением диффузии комплексных анионов к катоду, так и с облегчением их разряда.

При подкислении электролита повышается содержание аниона $Cu(P_2O_7)^{2-}$ вследствие реакции

$$[Cu(P_2O_7)_2]^{6-} + 2H^+ \rightleftarrows [CuP_2O_7]^{2-} + H_2P_2O_7^{2-}.$$

Ион $[CuP_2O_7]^{2-}$ обладает меньшей прочностью и величиной заряда (последнее обстоятельство облегчает

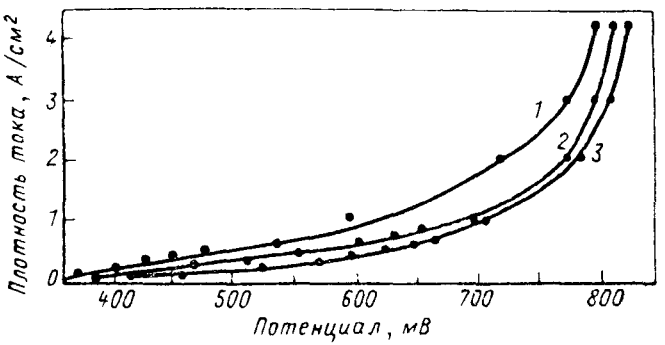


Рис. 88. Катодные поляризационные кривые в медном пирофосфатном электролите 1-н. Cu^{2+}, pH=8,5, температура 60° С при различном содержании $P_2O_{7\,\text{своб}}^{4-}$:

1 — 0,1-н.; *2* — 1-н.; *3* — 5-н.

вхождение в плотную часть двойного слоя) по сравнению $[Cu(P_2O_7)_2]^{6-}$, следствием чего и является облегчение выделения меди. При pH=8÷10 в объеме электролита присутствует в основном $[Cu(P_2O_7)_2]^{6-}$, поэтому изменение pH в этом интервале не сказывается на потенциале выделения меди. Катодный выход по току при температурах 20—80° С и плотностях тока 0,5—2 А/дм² близок к 100%, поэтому можно без большой погрешности относить все перенапряжение к выделению меди, не вводя поправку на выделение водорода.

Введение иона $C_2O_4^{2-}$ до 20 г/л не сказывается на величине катодной поляризации. При увеличении его концентрации до 50 г/л наблюдается значительная катодная деполяризация (116 мв при i=1 А/дм² вплоть до i=2 А/дм²). При концентрации 100 г/л $C_2O_4^{2-}$ деполяризация сохраняется до 4 А/дм². Уменьшение поляризации объясняется меньшей прочностью и величиной заряда аниона $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$ по сравнению с $[Cu(P_2O_7)_2]^{6-}$.

6. Электролитическое осаждение сплавов на основе меди

Латунирование

Наибольшее распространение имеют покрытия из сплавов меди с цинком и оловом. Электроосаждение медноцинковых сплавов (латунирование) было разработано Б. С. Якоби еще в середине XIX столетия и с тех пор

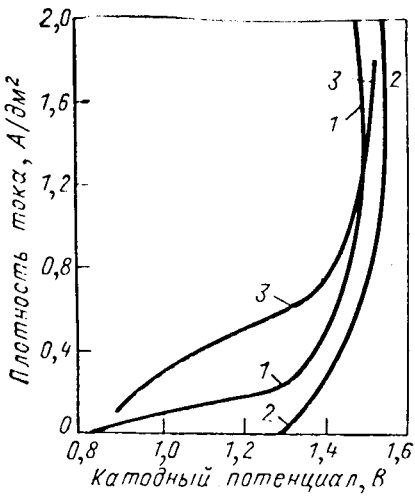


Рис. 89. Катодная поляризация при электроосаждении меди, цинка и медноцинкового сплава из цианистых электролитов при температуре 30° С:

1 — 30 г/л Cu, 10 г/л $NaCN_{своб}$; *2* — 30 г/л Zn, 10 г/л NaCN; *3* — 30 г/л Cu, 30 г/л Zn, 10 г/л $NaCN_{своб}$

осуществляется практически только из цианистых электролитов. Раньше латунирование широко практиковали для нанесения промежуточного слоя на сталь перед никелированием. В настоящее время этот процесс преимущественно используют для обеспечения прочного сцепления между стальными и алюминиевыми изделиями с резиной при горячем прессовании.

Медь и цинк сильно различаются по электрохимическим свойствам: разность их стационарных и катодных потенциалов (в растворах простых солей) превышает 1 В. Сближение их стационарных и катодных потенциалов возможно в присутствии таких комплексообразователей, которые уменьшают активность ионов меди в несравненно большей степени, чем активность ионов цинка. Кроме того, необходимо, чтобы разряд ионов меди протекал с большей поляризацией, чем разряд ионов

цинка. Хотя для совместного осаждения меди и цинка на катоде предложен ряд комплексных растворов, на практике преимущественно применяются цианистые электролиты. В этих электролитах достигаются минимальная разность равновесных потенциалов и еще меньшая разность катодных потенциалов; при плотности тока 0,5 А/дм^2 потенциал разряда ионов меди электроотрицательнее потенциала разряда ионов цинка.

Катодная поляризация меди в цианистых электролитах особенно при низких плотностях тока, значительно превосходит катодную поляризацию цинка (рис. 89). Руководствуясь этим основным положением и используя различные факторы, определяющие относительное положение поляризационных кривых меди и цинка в цианистых электролитах, можно с достаточным приближением регулировать состав латунных покрытий.

Было установлено, что лишь при очень значительном изменении отношений меди к цинку в электролите заметно меняется состав латунных осадков. Так, при увеличении в электролите отношения Cu : Zn в 256 раз содержание меди в катодном осадке повышается примерно в 2 раза. В пределах изменений отношений Cu : Zn от 2 : 1 до 1 : 1 процентное содержание меди в сплаве снижается на 2,6%.

На рис. 90 видно также, что повышение температуры электролита способствует увеличению содержания меди в сплаве, что можно объяснить большим снижением поляризации меди по сравнению с поляризацией цинка при одинаковом повышении температуры.

Несравненно большее влияние на состав сплава и на выход по току оказывает концентрация свободного цианида. Чем выше концентрация свободного цианида, тем меньше содержание меди в катодном осадке. Не следует говорить о содержании свободного цианида в латунных электролитах в том смысле, как в медных, серебряных, золотых, кадмиевых цианистых электролитах. Дело в том, что в латунных электролитах присутствуют не только цианистые цинковые комплексы, но и щелочные, которые находятся между собой в подвижном равновесии:

$$Na_2Zn(CN)_4 + 4NaOH \rightleftarrows Na_2ZnO_2 + 4NaCN + 2H_2O.$$

С увеличением щелочности электролита равновесие сдвигается вправо в сторону образования щелочных (цинкатных) комплексов, из которых цинк выделяется

на катоде при менее электроотрицательном потенциале, и катодные осадки сильно обогащаются цинком. По этой причине необходимо время от времени определять значения pH в электролите. При большой щелочности электролита не удается получать латунные осадки желтого цвета, они по внешнему виду напоминают цинковые;

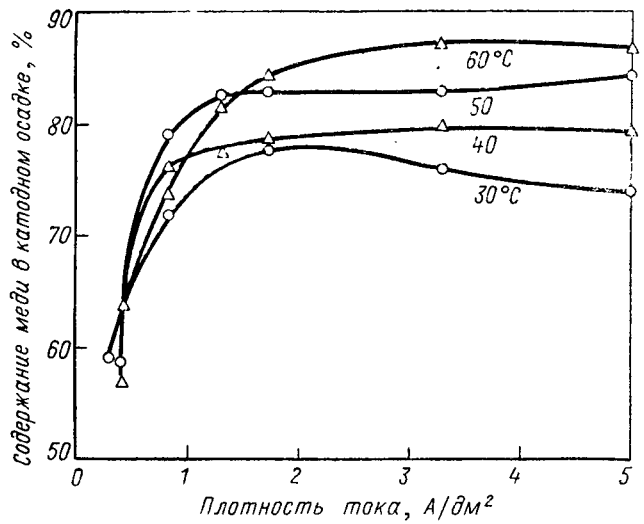


Рис. 90. Влияние плотности тока на содержание меди в латунном осадке при температуре 30, 40, 50 и 60° С. Ось абсцисс: плотность тока, А/дм²; ось ординат — содержание меди в катодном осадке, %

при недостаточной щелочности осадки по внешнему виду напоминают медные.

С повышением концентрации свободного цианида в электролите уменьшается содержание меди в катодном осадке и соответственно повышается содержание цинка в нем. Это можно объяснить тем, что с повышением содержания свободного цианида катодная поляризация меди возрастает в несравненно большей степени, чем катодная поляризация цинка.

Концентрация свободного цианида влияет не только на состав катодных осадков, но и на выход по току. С повышением концентрации свободного цианида резко снижается катодный выход по току и повышается анодный выход. Анодный выход может быть повышен также

в результате понижения анодной плотности тока, т. е. с увеличением поверхности анодов.

С повышением плотности тока резко снижается выход по току. Чаще поддерживают плотность тока в пределах 0,3—0,5 А/дм^2.

Температура электролита оказывает заметное влияние на внешний вид покрытий, их состав и выход по току. Влияние температуры противоположно влиянию плотности тока. С повышением температуры повышаются содержание меди в осадке и суммарный выход по току.

Прочность сцепления стали и алюминия с резиной при горячем прессовании зависит от состава латуни и мало зависит от ее внешнего вида, что иллюстрируется данными табл. 37.

Таблица 37

Влияние состава покрытия на прочность сцепления основы с резиной

Состав покрытий, %		Разрушающая нагрузка поверхности покрытия, кгс/см^2	Внешний вид покрытий
медь	цинк		
87,3	12,7	0	Медно-розовый
81,5	18,5	2,5	Светло-розовый
73,7	26,3	20,8	Лимонно-желтый
68,4	31,6	19,4	То же
66,7	33,3	18,9	Соломенно-желтый
62,0	38,0	3,0	То же
59,6	40,4	0	Золотистый
43,4	56,6	0	Матовый светло-розовый
31,5	68,5	0	Серебристо-белый

Из данных табл. 37 следует, что по внешнему виду не всегда можно судить о составе латунных покрытий и прочности сцепления с ними резины. Необходимо стремиться к получению α-латунных покрытий примерного состава 70% Cu и 30% Zn с допустимыми отклонениями в обе стороны в пределах 3—3,5%. Толщина латунных покрытий в пределах 1—5 мкм на прочность сцепления существенного влияния не оказывает.

Ниже приводятся составы, г/л, наиболее широко применяемых электролитов для латунирования и режим:

Cu (в виде CuCN)	20
Zn (в виде ZnO)	7,5

$NaCN_{своб}$	10,0
Na_2SO_3	10,0
NH_4OH (25%-ный)	0,25
Плотность тока, А/дм²	0,3—0,5
Температура, °С	30—40
pH	11

Поверхность латунных анодов должна быть в 2—3 раза больше поверхности катодов.

Состав латунных анодов, %: 75±2 Cu, 25±2 Zn; никель, мышьяк, олово, свинец, сурьма могут присутствовать в количестве, не превышающем 0,005%; железо $\leqslant$0,01%.

Было установлено, что для ускорения процесса латунирования (повышения выходов по току и допустимых плотностей тока) в электролите необходимо поддерживать высокие концентрации цианида натрия и меди; кроме того, следует вводить цинк в виде окиси и значительное количество едкого натра для повышения электропроводности и уменьшения активности ионов цинка.

Ниже приводятся состав такого электролита, г/л, и его режим:

$NaCN_{общ}$	90—135
CuCN	75—105
NaOH	45—75
ZnO	3—9
Избыток NaCN*	4—19
Отношение Cu : Zn в электролите	10:1—20:1
Температура, °С	75—95
Катодная плотность тока, А/дм²	2,5—5,5

* Под избытком NaCN следует понимать тот, который не входит в состав медноцианистого комплекса. Предполагается, что в данном электролите цинк находится в виде цинката.

Содержание меди в катодном осадке колеблется в пределах 75—83% (остальное цинк); он имеет удовлетворительный внешний вид. Аноды должны быть высокой чистоты и содержать примерно 75% Cu и 25% Zn. Хотя и в этом электролите выход по току несколько понижается по мере повышения плотности тока и увеличения содержания свободного цианида, однако абсолютные значения выходов по току и допустимые плотности

Таблица 38

Важнейшие составы электролитов для латунирования, г/л

Состав и режим	Номер состава			
	1	2	3	4
CuCN	26,2	52,5	42,7	75—105
$Zn(CN)_2$	11,3	30,0	13,8	4,4—13,9
Cu : Zn	2,9	2,3	4,0	10,0—20,0
$NaCN_{общ}$	45	90	75,0	90—135
$NaCN_{своб}$	7,5	7,5	7,5	4—19
Na_2CO_3	—	30	15	—
NaOH	—	—	—	45—75
NH_4OH	—	5,3—13	12,5—23	—
$NaHCO_3$	—	—	15	—
Na_2S	—	—	—	—
Сегнетовая соль	—	—	—	—
$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ pH	10,3—11	10,3—10,7	9,8—10,3	—
Температура, °С	27—39	43—56	35—44	74—93
Катодная плотность тока, А/дм²	1,0	0,5—38	0,5—1,6	2,7—16,3
Содержание Cu в анодах, %	75	70	80	75

тока несравненно выше, чем в обычно применяемых электролитах (рис. 91).

Латунирование — старейший процесс, практически применяющийся более 100 лет. Для его осуществления предложено много составов и режимов. Мы приведем важнейшие из них, заслуживающие особого внимания (табл. 38).

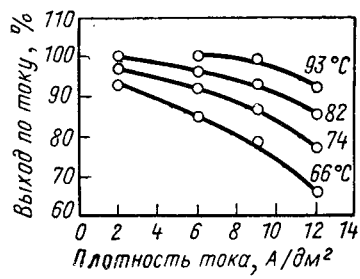


Рис. 91. Влияние плотности тока на выход по току в ванне скоростного латунирования при температурах 93, 82, 74 и 66° С

Электролитическое осаждение сплава медь — олово

Совместное выделение на катоде меди и олова в любых соотношениях возможно из щелочноцианистых электролитов. Однако практическое применение в гальванотехнике чаще находят медноловянные покрытия, содержащие 10—12 и 40—45% Sn.

Покрытия с относительно малым содержанием олова успешно применяют при частичной азотизации стали.

По некоторым данным, подобные покрытия более эффективны с точки зрения предотвращения диффузии азота в сталь, чем медные и оловянные покрытия такой же толщины. В качестве самостоятельных покрытий медно-оловянные сплавы могут выполнять функции твердых припоев.

Внешний вид бронзовых покрытий зависит от их состава: при 3% Sn они не отличаются от медных, при 12—15% Sn имеют золотисто-желтый цвет, а при 22,5% Sn становятся белыми.

Матовые бронзовые покрытия могут быть легко отполированы до блеска, а в присутствии блескообразователей получаются блестящими непосредственно из ванн и после нанесения бесцветного лака могут служить для декоративных целей.

В практике бронзовые покрытия используют иногда для замены меди и в особенности никеля при защитно-декоративном хромировании. Интерес к ним в этой области возрос в последние годы в связи с увеличением потребления никеля и его сплавов для разнообразных целей и стремлением заменить никель другими металлами.

В 1953 г. выполнено детальное исследование по замене или экономии никеля при защитно-декоративном хромировании и сделан вывод, что наиболее подходящей заменой является медно-оловянистая бронза. К такому же выводу пришли Британская исследовательская ассоциация нежелезных металлов и другая британская группа.

Медно-оловянные покрытия с содержанием олова 10—12% сохраняют пластичность в слоях большой толщины (1 мм и больше) при хорошем сцеплении с основным металлом. Электролиты устойчивы в эксплуатации, легко контролируются и корректируются.

Комбинация бронза — никель — хром превосходит наиболее широко распространенную для защитно-декоративных целей комбинацию медь — никель — хром. С экономической точки зрения вполне целесообразна замена 10—15 мкм никеля на 2,5 мкм олова (при толщине бронзы 25 мкм и содержании в ней 10% Sn), не говоря уже о том, что применение легкополируемой бронзы экономит много рабочей силы, полировочных материалов и электроэнергии.

Оптимальный состав так называемой белой бронзы

соответствует 45% Sn и 55% Cu. В полированном виде такое покрытие напоминает серебряное; оно хорошо ведет себя в закрытых помещениях и успешно применяется для отделки столовых приборов, ванной арматуры, пепельниц и тому подобных изделий. В наружной атмосфере белая бронза плохо сопротивляется коррозии — тускнеет под действием промышленных газов.

Стандартные потенциалы меди и олова различаются почти на 0,5 В. Для совместного выделения на катоде необходимо сблизить значения их равновесных и катодных потенциалов. Это достигается подбором таких комплексообразователей, в которых активность ионов меди (более благородного металла) уменьшается в большей степени, чем активность ионов олова.

Наиболее эффективным комплексообразователем для меди является цианид, который может сдвинуть потенциал меди в сторону электроотрицательных значений больше чем на 1 В. Олово с цианидом не образует комплексных ионов; широко известны щелочные комплексы олова — станнаты и станниты. Выделение на катоде меди из цианистых электролитов и олова из щелочных электролитов сопровождается большой катодной поляризацией, в результате которой катодные потенциалы этих металлов настолько сближаются, что совместное электроосаждение их возможно в широких интервалах плотностей тока, начиная с самой незначительной.

Щелочноцианистые электролиты имеют наиболее широкое применение для совместного осаждения на катоде меди и олова в любых соотношениях. Основными компонентами таких электролитов являются: медноцианистая соль натрия или калия, станнат натрия или калия, свободный цианид, свободный (избыточный) едкий натр или едкое кали; в качестве дополнительного комплексообразователя и в то же время буферирующего агента иногда вводят сегнетову соль.

Станнатноцианистые электролиты получили большое распространение благодаря их преимуществам. Они отличаются хорошей устойчивостью и при плотности тока 4,5 А/дм^2 из них за час осаждается слой толщиной 63,5 мкм, т. е. примерно 1 мкм в минуту. Из этих электролитов можно осаждать слои толщиной 1,0 мм и больше с хорошими механическими показателями. При одинаковой толщине пористость бронзовых покрытий значительно меньше, чем никелевых, и при толщине 7,6 мкм

бронзовые покрытия практически не имеют пор, в связи с чем они хорошо защищают сталь от коррозии.

Состав сплава в сильной степени зависит от относительных концентраций солей осаждающихся металлов. Для повышения содержания олова в катодном осадке необходимо повысить концентрацию оловянной соли в

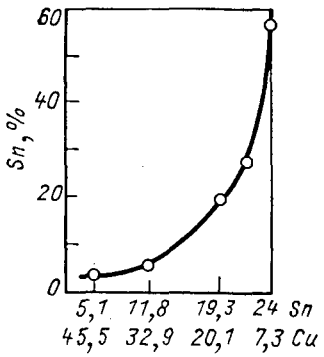


Рис. 92. Зависимость состава катодного осадка от концентрации меди и олова в электролите

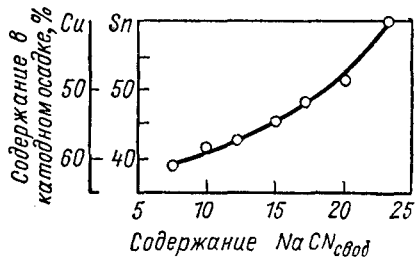


Рис. 93. Влияние концентрации свободного цианида на состав катодного осадка (в электролите 12 г/л Cu, 36 г/л Sn, 7,5 г/л $NaOH_{своб}$), температура 65° С, плотность тока 2 А/дм²

электролите, однако повышение содержания олова в катодном осадке сильно отстает от повышения относительной концентрации оловянной соли в электролите. Так, при отношении Cu : Sn в электролите, равном 6,4 : 1, отношение Cu : Sn в электроосажденном сплаве равно 24 : 1, а при отношении Cu : Sn в электролите, равном 1 : 1,4, отношение Cu : Sn в сплаве равно 2,3 : 1, т. е. медь выделяется предпочтительно перед оловом.

Ниже будет показано, что состав сплава зависит также от содержания свободного цианида и щелочи в электролите, от температуры и плотности тока, а также от суммарной концентрации металлов. Приведенные выше соотношения характерны для электролита с суммарной концентрацией Cu+Sn, равной 40 г/л при содержании 15,4 г/л NaCN и 7,5 г/л $NaOH_{своб}$ плотности тока 3 А/дм² и температуре 65° С (рис. 92).

С увеличением концентрации свободного цианида в электролите потенциал выделения меди смещается в сторону электроотрицательных значений, так как повышается прочность медного комплексного иона. На потен-

циал выделения олова концентрация свободного цианида в электролите практически не оказывает влияния, поэтому увеличение концентрации свободного цианида в электролите приводит к уменьшению содержания меди в катодном осадке и к повышению содержания олова в нем. Так, в электролите, содержащем 12 г/л Cu, 36 г/л Sn, 7,5 г/л NaOH, при температуре 65° С, плотности тока 2 А/дм^2 в присутствии 7,5 г/л NaCN катодный осадок содержит 61% Cu и 39% Sn, а при содержании 23 г/л NaCN катодный осадок состоит из 40,5% Cu и 55,5% Sn (рис. 93).

С увеличением содержания свободной щелочи в электролите потенциал разряда ионов олова смещается в сторону электроотрицательных значений, между тем как на потенциал разряда ионов меди концентрация свободной щелочи в электролите практически не влияет. Поэтому с увеличением содержания щелочи в электролите уменьшается процентное содержание олова в катодном осадке и соответственно повышается содержание меди в нем.

Состав медноолovянного сплава, помимо концентрации основных компонентов, зависит также от температуры и плотности тока. Качественные покрытия, так же как и при лужении в щелочных электролитах, получаются только при повышенной температуре — порядка 65—70° С. Однако температура оказывает влияние не только на качество бронзовых покрытий, но и на их состав. С повышением температуры понижается катодная поляризация как при выделении меди, так и при выделении олова. Но при одинаковом повышении температуры потенциал выделения олова облагораживается в большей степени, чем потенциал выделения меди. Поэтому повышение температуры приводит к увеличению содержания олова в катодном осадке. При повышении температуры от 30 до 70° С содержание меди в катодном осадке уменьшается с 71,1 до 47,5%, а содержание олова соответственно увеличивается с 28,9 до 52,5% (рис. 94).

Повышение плотности тока меньше влияет на состав катодного осадка, чем температура, причем содержание олова в катодном осадке с повышением плотности тока понижается.

Щелочноцианистые медноолovянные электролиты сочетают в себе все свойства, обусловливающие хорошую

рассеивающую способность: большую катодную поляризацию, хорошую электропроводность и уменьшение выхода по току по мере повышения плотности тока.

При электроосаждении бронзы с содержанием олова до 10—12% можно применять растворимые аноды. Анодную плотность тока поддерживают около 3 А/дм². Корректирование электролита осуществляется по данным периодических анализов на основные компоненты. Двухвалентные ионы олова обнаруживаются по структуре по-

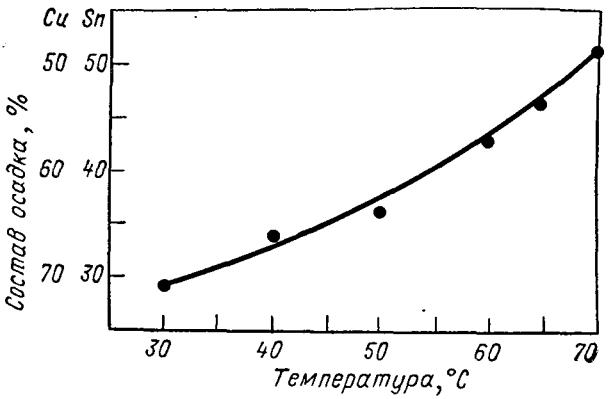


Рис. 94. Влияние температуры на состав катодного осадка (в электролите состава, г/л: 15 Cu, 45 Sn, 15 $NaCN_{своб}$, 7,5 $NaOH_{своб}$; плотность тока 2 А/дм²

крытий. Даже при незначительном появлении губчатых осадков в электролит следует добавить окислитель (перекись водорода) или некоторое время проработать ванну медным и нерастворимым (графитовым) анодами.

Электроосаждение высокооловянистых сплавов типа белой бронзы осуществляется с раздельными медными и оловянными анодами. На оловянных анодах предварительно создают золотистую пленку путем анодной обработки и в дальнейшем поддерживают ее так, как это делается в щелочных оловянных электролитах. Плотность тока на медных и оловянных анодах регулируют таким образом, чтобы в электролите поддерживать заданное отношение между ионами этих металлов. Схема включения раздельных анодов приведена на рис. 95.

Состав и режим электролита отличаются в зависимости от заданного состава покрытия и его толщины. Для нанесения относительно тонких слоев бронзы с со-

держанием 10—12% Sn применяют электролит состава: 26—28 г/л Cu (в виде цианистой соли), 13—14 г/л Sn (в виде станната), 13—15 г/л NaCN, 8—10 г/л NaOH; температура электролита 65—70° С, плотность тока ~3 А/дм². Для нанесения толстых слоев бронзы (до 1 мм) применяют электролит состава: 25—30 г/л Cu (в виде цианистой соли), 12—15 г/л Sn (в виде станната), 12—15 г/л NaCN, 11—13 г/л $NaOH_{своб}$; температура

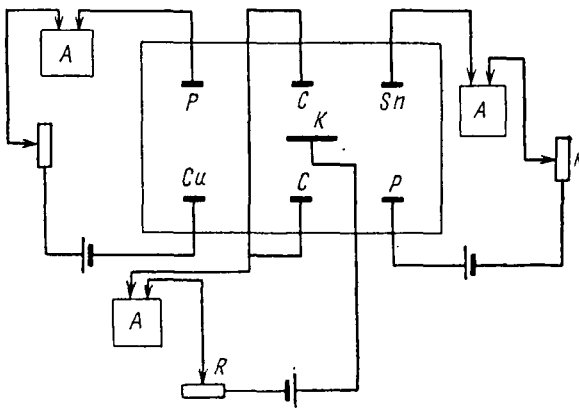


Рис. 95. Схема включения раздельных анодов:

A — амперметр; *R* — реостат; *Cu* — медный анод; *Sn* — оловянный анод; *C* — угольный анод; *K* — катод; *P* — дополнительный контрольный катод

электролита 65—70° С; катодная плотность тока около 2 А/дм². Аноды бронзовые примерного состава: 90% Cu, 10% Sn. Анодная плотность тока 1—1,5 А/дм². Можно также применять медные аноды с периодическим добавлением в электролит станната.

В качестве самостоятельного защитно-декоративного покрытия получила распространение так называемая белая бронза, в составе которой примерно 45% Sn и 55% Cu. По литературным данным, это покрытие особенно широко применяется в Англии; в СССР и других странах это покрытие также находит разнообразное применение. По своему внешнему виду покрытия из белой бронзы занимают промежуточное положение между никелем и серебром, больше приближаясь к последнему. По твердости они превосходят никелевые, но уступают хромовым. В отличие от серебра белая бронза не тускнеет под действием сероводорода и других сернистых соединений, по-

крытия хорошо паяются и после полировки имеют приятный внешний вид. Белой бронзой можно покрывать изделия из меди и ее сплавов, а также стальные изделия. По меди и латуни рекомендуется слой толщиной 12,5 мкм, по стали — толщиной 25 мкм. Белой бронзой покрывают детали радиоаппаратуры, столовые приборы, различные металлические изделия, применяемые в быту и т. д.

Для покрытия белой бронзой рекомендуется электролит следующего состава (в г/л) и режим:

Олово (в виде станната)	38—42
Медь (цианистая) . . .	7,5—8,5
$NaCN_{своб}$	16—18
$NaOH_{своб}$	14—16
Температура, °С	65±2
Плотность тока, А/дм² .	1,5—2,5

За 20 мин осаждается слой в 25 мкм, что соответствует выходу по току около 60%. Аноды раздельные — медные и оловянные. Оловянные аноды предварительно пассивируют с созданием на их поверхности желто-золотистой пленки. На долю оловянных анодов приходится $^3/_4$ всего тока при плотности тока 1,5—2 А/дм²; на медные аноды приходится $^1/_4$ тока при плотности тока 0,5—1 А/дм². Можно также периодически пропускать ток через медные и оловянные аноды или применять нерастворимые аноды в комбинации с медными или оловянными и восполнять металл, выделяющийся на изделиях, систематически вводя в электролит соответствующие соли.

Глава XI. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

НИКЕЛИРОВАНИЕ

1. Свойства и область применения никелевых покрытий

Никель является металлом подгруппы железа, который получил в гальванотехнике наиболее широкое применение.

По сравнению с меднением, латунированием, серебрением и др. никелирование получило промышленное применение значительно позднее, но уже с конца XIX столетия этот процесс стал наиболее распространенным методом «облагораживания» поверхности металлических изделий. Лишь в двадцатые годы текущего столетия широкое применение получил другой процесс — хромирование, который, казалось, вытеснит никелирование. Однако оба эти процесса — никелирование и хромирование для защитно-декоративных целей применяются комбинированно, т. е. изделия сперва никелируют и затем покрывают тонким слоем хрома (десятые доли микрона). Роль никелевого покрытия при этом не умаляется, напротив к нему предъявляются повышенные требования.

Широкое распространение никелирования в гальванотехнике объясняется ценными физико-химическими свойствами электролитически осажденного никеля. Хотя в ряде напряжений никель стоит выше водорода, вследствие сильно выраженной склонности к пассивированию, однако он оказывается достаточно стойким против атмосферного воздуха, щелочей и некоторых кислот. По отношению к железу никель имеет менее электроотрицательный потенциал, следовательно, основной металл — железо — защищается никелем от коррозии лишь при отсутствии пор в покрытии.

Никелевые покрытия, полученные из растворов простых солей, имеют весьма тонкую структуру, и так как в то же время электролитический никель прекрасно принимает полировку, то покрытия могут быть доведены до зеркального блеска. Это обстоятельство позволяет широко применять никелевые покрытия для декоративных целей. При введении в электролит блескообразователей удается получать в слоях достаточной толщины блестящие никелевые покрытия без полировки. Структура нормальных никелевых осадков чрезвычайно тонка, и ее трудно выявить даже при сильном увеличении.

Чаще всего при никелировании преследуют две цели: защиту основного металла от коррозии и декоративную отделку поверхности. Такие покрытия широко применяют для наружных частей автомобилей, велосипедов, различных аппаратов, приборов, хирургических инструментов, предметов домашнего обихода и т. д.

С электрохимической точки зрения никель может быть охарактеризован как представитель металлов груп-

пы железа. В сильнокислой среде осаждение этих металлов вообще невозможно — на катоде выделяется почти один водород. Мало того, даже в растворах, близких к нейтральным, изменение pH влияет на выход по току и свойства металлических осадков.

Явление отслаивания осадка, больше всего присущее никелю, также в сильной степени связано с кислотностью среды. Отсюда и вытекает первейшая забота о соблюдении надлежащей кислотности и регулировании ее при никелировании, так же как выбор надлежащей температуры для правильного ведения процесса.

Первые электролиты для никелирования готовили на основе двойной соли $NiSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$. Эти электролиты были впервые исследованы и разработаны профессором Гарвардского университета Исааком Адамсом в 1866 г. По сравнению с современными высокопроизводительными электролитами с высокой концентрацией никелевой соли электролиты с двойной солью допускают плотность тока, не превышающую 0,3—0,4 А/дм^2. Растворимость двойной никелевой соли при комнатной температуре не превышает 60—90 г/л, в то время как семиводный сульфат никеля при комнатной температуре растворяется в количестве 270—300 г/л. Содержание металлического никеля в двойной соли 14,87%, а в простой (сернокислой) соли 20,9%.

Процесс никелирования весьма чувствителен к примесям в электролите и в анодах. Совершенно очевидно, что малорастворимую в воде соль легче освободить в процессе кристаллизации и промывки от вредных примесей, например сульфатов меди, железа, цинка и др., чем более растворимую простую соль. В значительной степени по этой причине электролиты на основе двойной соли имели доминирующее применение во второй половине XIX и в начале XX столетия.

Борная кислота, которая в настоящее время рассматривается как весьма существенный компонент для буферирования электролита никелирования и электролитического рафинирования никеля, была впервые предложена в конце XIX — начале XX в.

Хлориды были предложены для активирования никелевых анодов в начале XX столетия. К настоящему времени в патентной и журнальной литературе предложено большое разнообразие электролитов и режимов для никелирования, по-видимому, больше, чем по какому-либо

другому процессу электроосаждения металлов. Однако без преувеличения можно сказать, что большая часть современных электролитов для никелирования представляет собой разновидность предложенного в 1913 г. профессором Висконзинского университета Уоттсом на основании детального исследования влияния отдельных компонентов и режима электролита. Несколько позднее в результате усовершенствования им было установлено, что в концентрированных по никелю электролитах, при повышенной температуре и интенсивном перемешивании (1000 об/мин) можно получать удовлетворительные в толстых слоях никелевые покрытия при плотности тока, превышающей 100 А/дм^2 (для изделий простой формы). Эти электролиты состоят из трех основных компонентов: сульфата никеля, хлорида никеля и борной кислоты. Принципиально возможна замена хлорида никеля хлоридом натрия, но, по некоторым данным, такая замена несколько снижает допустимую катодную плотность тока (возможно из-за уменьшения общей концентрации никеля в электролите). Электролит Уоттса имеет следующий состав, г/л:

$$240 — 340\ NiSO_4 \cdot 7H_2O,\quad 30—60\ NiCl_2 \cdot 6H_2O,$$
$$30 — 40\ H_3BO_3.$$

Из других электролитов, которые в последнее время все больше привлекают к себе внимание исследователей и находят промышленное применение, следует назвать фторборатные, позволяющие применять повышенную плотность тока и сульфаматные, обеспечивающие возможность получения никелевых покрытий с меньшими внутренними напряжениями.

В начале тридцатых годов текущего столетия, и в особенности после второй мировой войны, внимание исследователей было приковано к разработке таких блескообразователей, которые позволяют получать блестящие никелевые покрытия в слоях достаточной толщины не только на отполированной до блеска поверхности основного металла, но и на матовой поверхности.

Разряд ионов никеля, как и других металлов подгруппы железа, сопровождается значительной химической поляризацией и выделение этих металлов на катоде начинается при значениях потенциалов, которые намного отрицательнее соответствующих стандартных потенциалов.

Выяснению причин этой повышенной поляризации посвящено много исследований и было предложено несколько далеко не совпадающих объяснений. По одним данным, катодная поляризация при электроосаждении металлов группы железа резко выражена лишь в момент начала выделения их, при дальнейшем повышении плотности тока потенциалы меняются незначительно. С повышением температуры катодная поляризация (в момент начала выделения) резко снижается. Так, в момент начала выделения никеля при температуре 15° С катодная поляризация равна 0,33 В, а при 95° С 0,05 В; для железа катодная поляризация снижается с 0,22 В при 15° С до нуля при 70° С, а для кобальта с 0,25 В при 15° С до 0,05 В при 95° С.

Высокую катодную поляризацию в момент начала выделения металлов группы железа объясняли выделением этих металлов в метастабильной форме и необходимостью затраты дополнительной энергии для перехода их в устойчивое состояние. Такое объяснение не является общепризнанным, имеются и другие взгляды на причины большой катодной поляризации, при которой происходит выделение металлов группы железа, и связанную с поляризацией мелкокристаллическую структуру.

Другие последователи приписывали особую роль водородной пленке, образующейся в результате совместного разряда ионов водорода, затрудняющей процесс агрегации мелких кристаллов и приводящей к образованию мелкодисперсных осадков металлов группы железа, а также защелачиванию прикатодного слоя и связанным с этим выпадением коллоидных гидроокисей и основных солей, которые могут соосаждаться с металлами и затруднять рост кристаллов.

Некоторые исходили из того, что большая поляризация металлов группы железа связана с большой энергией активации при разряде сильно гидратированных ионов, расчеты других показали, что энергия дегидратации металлов группы железа примерно такая же, как энергия дегидратации таких двухвалентных ионов металлов как медь, цинк, кадмий, разряд ионов которых протекает с незначительной катодной поляризацией, примерно в 10 раз меньшей, чем при электроосаждении железа, кобальта, никеля. Повышенную поляризацию металлов группы железа объяснили и сейчас объясняют адсорбци-

ей чужеродных частиц; поляризация заметно снижалась при непрерывной зачистке катодной поверхности.

Этим не исчерпывается обзор различных взглядов на причины повышенной поляризации при электроосаждении металлов группы железа. Можно, однако, принять, что за исключением области малых концентраций и высоких плотностей тока, кинетика этих процессов может быть описана уравнением теории замедленного разряда.

Вследствие большой катодной поляризации при сравнительно небольшом перенапряжении водорода процессы электроосаждения металлов группы железа чрезвычайно чувствительны к концентрации ионов водорода в электролите и к температуре. Допустимая катодная плотность тока тем выше, чем выше температура и концентрация ионов водорода (чем ниже водородный показатель).

Для электроосаждения металлов группы железа нет нужды прибегать к растворам комплексных солей — эти металлы вполне удовлетворительно кристаллизуются на катоде из растворов простых солей, чаще всего сернокислых или хлористых, более доступных и более экономичных, чем комплексные соли.

2. Влияние кислотности на работу никелевых электролитов

Выше уже указывалось, что вследствие высокой катодной поляризации и незначительного перенапряжения водорода процесс электроосаждения никеля, как и других металлов группы железа, весьма чувствителен даже к небольшим изменениям кислотности. Если в медном сернокислом электролите кислотность может меняться в весьма широких пределах без заметного влияния на выход по току, то в никелевых электролитах изменение величины pH на одну единицу может вызвать изменение выхода по току на десятки процентов. Это явление станет вполне понятным, если учесть катодные потенциалы меди и никеля, с одной стороны, и водорода (при различной кислотности среды) — с другой. Медь в сернокислых растворах имеет положительный потенциал и на катоде выделяется без заметной поляризации, никель — электроотрицательный металл и разряд его ионов сопровождается большой катодной поляризацией.

Поскольку допустимая плотность тока в никелевых электролитах сильно связана с кислотностью электролита, а в то же время для форсирования процесса желательно работать с максимальной плотностью тока, в последнее время уделяется много внимания изучению никелевых электролитов, работающих при возможно высокой плотности тока. Этому способствуют пониженные

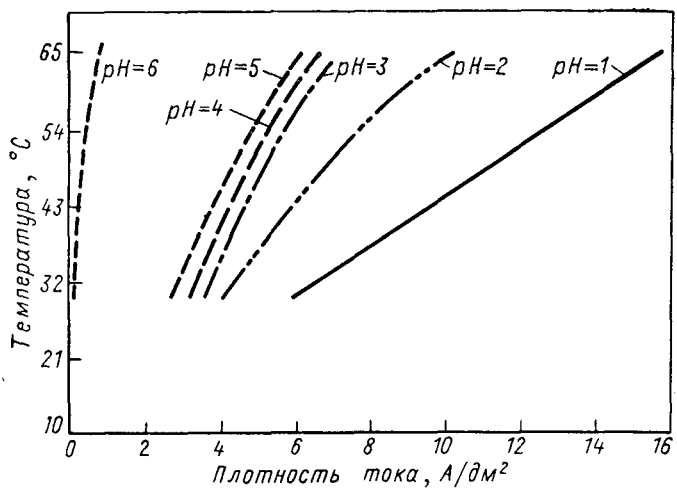


Рис. 96. Влияние pH и температуры электролита на предельно допустимую плотность тока в никелевых электролитах. На участках, расположенных правее приведенных кривых при данном режиме и значениях pH, покрытия толщиной в 12 мкм получаются загорелыми, склонными к отслаиванию; на участках, расположенных левее соответствующих кривых, получаются хорошие покрытия

значения pH, повышенная температура и перемешивание электролита.

Так, в электролите Уоттса при температуре 54° С и pH=2 получают гладкие, пластичные покрытия при 6 А/дм² и умеренном перемешивании. Если же плотность тока будет снижена до 0,2 А/дм² без снижения температуры или повышения pH, то никелевые покрытия становятся блестящими и хрупкими вплоть до растрескивания. Таким образом, оптимальные значения pH, температуры, интенсивность перемешивания и допустимая плотность тока взаимно связаны.

Предельно допустимые значения плотности тока в электролите, содержащем 240 г/л сульфата никеля,

20 г/л хлорида никеля и 20 г/л борной кислоты для различных значений pH и температуры, показаны на рис. 96. В более концентрированных электролитах так же, как при увеличении интенсивности перемешивания, кривые предельно допустимых значений плотности тока сдвигаются вправо.

При низких значениях pH расширяется интервал допустимых плотностей тока, при которых получаются удовлетворительные по качеству покрытия. Однако недостатком таких электролитов является плохая рассеивающая способность. В пределах значений pH=1,5÷2 иногда получают предварительное тонкое покрытие с последующим осаждением более толстого хорошо сцепленного покрытия.

В качестве существенного недостатка электролитов с низким значением pH необходимо отметить сильную зависимость выхода по току от плотности тока в отличие от электролитов с высоким значением pH. По этой причине для никелирования изделий сложного профиля следует отдать предпочтение электролитам с высоким значением pH — в них более равномерно распределяется металл.

Зависимость выхода по току от плотности тока в различных электролитах приведена на рис. 97.

Кислотность никелевого электролита оказывает также влияние на структуру и твердость электролитических осадков. Твердость никелевых покрытий характеризует их поведение в процессе последующей механической обработки (полировки), а также при непосредственной эксплуатации: более твердые осадки лучше противостоят механическим воздействиям главным образом истиранию. В отношении металлов группы железа твердость электролитических осадков обычно связывают с количеством включенного в них водорода. Казалось бы, что с увеличением концентрации водородных ионов и часто связанным с этим уменьшением выхода по току количество включенного водорода увеличится и твердость повысится.

Проведенные за последние годы исследования показали, что прямой зависимости между количеством выделившегося водорода и твердостью электролитически осажденного никеля нет и уменьшению выхода металла по току (увеличению количества выделяющегося водорода) не всегда соответствует повышение твердости по-

крытий. Чаще наблюдается обратное явление — резкое повышение твердости при уменьшении кислотности.

Влияние кислотности на твердость никелевых покрытий в электролитах различного состава показано в табл. 39 и на рис. 98.

В растворе В для различных значений pH при постоянной плотности тока (1,2 А/дм^2) и температуре

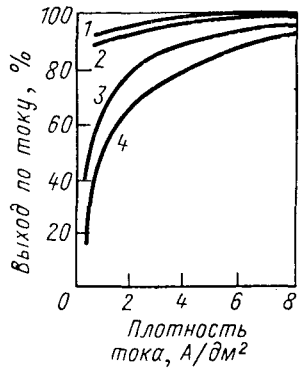


Рис. 97. Зависимость выхода никеля по току от плотности тока в различных электролитах:

1 — t=52° С, pH=5,3; *2* — t=25° С, pH=5,3; *3* — t=52° С, pH=1,9; *4* — t=25° С, pH=1,9

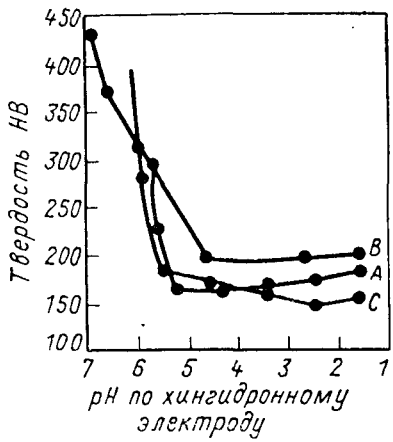


Рис. 98. Влияние pH электролита на твердость никелевых покрытий

35±5° С приведены значения твердости покрытых образцов. Полученные результаты показали, что существует значительная зависимость между твердостью осадка и pH раствора, в то же время отсутствует связь между катодным потенциалом и твердостью осадка.

Проведенные испытания твердости образцов в других электролитах также показали наличие связи между кис-

Таблица 39

Состав электролитов, г/л

Условное обозначение электролита	$NiSO_4 \times 7H_2O$	$(NH_4)_2SO_4$	H_3BO_3	KCl	NaCl	NaF
A	240	—	30	10	—	—
B	120	21	—	8	—	—
C	240	—	30	0	7,85	5,8

лотностью среды и твердостью осадка. По мере повышения pH твердость никелевых осадков в электролите *B* растет с 192 до 418, в электролите *A* — от 178 до 285 и в электролите *C* — от 152 до 379. Однако эти изменения твердости наступают неравномерно, для каждого электролита существует определенное значение pH, около которого начинаются резкие изменения твердости (см. рис. 98).

Микроисследования соответствующих образцов дали следующие результаты: осадок, у которого твердость по *HB* находится в пределах 140—190, имеет структуру, состоящую из относительно больших продолговатых кристаллов, оси которых направлены перпендикулярно к катодной поверхности. В пределах твердости 190—260 наблюдается такая же структура, но размеры кристаллов значительно меньше. В пределах твердости 260—340 наблюдается необычайно тонкая структура, а при еще большей твердости наступает возможность наблюдать кристаллическую структуру в микроскоп.

Во всех указанных трех электролитах наблюдается резкое изменение твердости при каком-то характерном для каждой ванны значении pH, но общим для всех ванн является повышение твердости параллельно pH. Нетрудно допустить, что это явление объясняется образованием в катодном слое гидрата закиси никеля, который в той или иной степени влияет на твердость. Известно, что в никелевых электролитах pH выше в катодном слое, чем в основной массе электролита. Чем лучше буферирован раствор, тем меньше изменения в кислотности катодного слоя и всей массы электролита. Поэтому-то для каждого из трех разбираемых растворов существует свое критическое значение pH, при котором начинаются резкие изменения твердости осадков: для электролита *C* *HB* = 5,5, для *A* 5,3, для *B* 4,7.

Состав электролита может влиять на стойкость образующегося на катодной поверхности гидрата закиси никеля. Например, в электролите, содержащем $(NH_4)_2SO_4$, имеются ионы NH_4^+, образующие при взаимодействии с гидроксильными ионами, находящимися у катодной поверхности, аммиак, который растворяет гидрат закиси никеля.

Таким образом, в каждом растворе можно, меняя кислотность среды, получать твердые и мягкие осадки. Однако твердые осадки, полученные в электролитах *A* и *C*,

имеют трещины, в то время как осадки такой же или еще большей твердости, полученные в электролите *B*, никаких трещин не имеют, т. е. для получения твердых осадков в качестве буфера лучше применять сульфат аммония.

Для получения мягких осадков при значении pH ниже критического более подходят электролиты *A* и *C*, содержащие в качестве буфера H_3BO_3 и $NaF+H_3BO_3$. В этих пределах pH их буферное действие выше, чем электролита *B*.

После отжига твердость никелевых осадков, полученных из разных электролитов, колеблется в узких пределах. Это обстоятельство до некоторой степени вскрывает специфические условия, при которых происходит процесс кристаллизации никеля на катоде.

3. Структура и механические свойства никелевых осадков

Рядом исследователей опубликовано много данных, отражающих влияние pH, температуры, плотности тока и состава раствора на металлографическую структуру и механические свойства никелевых осадков из современной ванны Уоттса. Эти данные могут быть сведены к следующим основным положениям.

Осадки, полученные из современной ванны Уоттса при pH=2 и температуре 55° С, имеют волокнистую или коническую структуру, которая укрупняется с толщиной. Огранение зерен становится более четким по мере повышения pH и содержания хлоридов или с понижением температуры. Плотность тока оказывает влияние в зависимости от разных условий. Твердость, сопротивление разрыву и пластичность никелевых осадков взаимно связаны между собой; с повышением твердости повышается сопротивление разрыву и понижается пластичность.

Мягкие, пластичные осадки получаются при pH=4,5 или ниже. Например, сопротивление разрыву, равное 3500 кгс/см^2, удлинение 37%, твердость по Виккерсу (10 кгс нагрузка) 100 соответствуют никелевым осадкам, полученным при pH=4,5. При снижении значений pH ниже 3 твердость слегка смещается, но при росте pH выше 5 твердость быстро возрастает и соответственно по-

вышается сопротивление разрыву и уменьшается пластичность.

Плотность тока в пределах 1—5 А/дм^2 оказывает незначительное влияние на механические свойства осадков при низких значениях pH, но при pH=5 наблюдается некоторое понижение твердости и сопротивления разрыву по мере повышения плотности тока в этом интервале.

Некоторыми исследователями объяснялось повышение твердости и сопротивления разрыву при повышенных значениях pH включением основных соединений никеля, которые возможно соосаждаются с никелем в виде тонкодисперсных коллоидных частиц.

В зависимости от состава электролита и режима электролиза структура и механические свойства никелевых осадков могут меняться в широких пределах. В тех случаях, когда никелевые осадки не должны быть мягкими и пластичными, выбирают другие типы электролитов, составы которых изложены ниже.

4. Анодный процесс и никелевые аноды

Никель, как известно, проявляет большую склонность к пассивации, особенно при анодном растворении. При пассивации анодов в электролите быстро растет концентрация водородных ионов и уменьшается концентрация металла, что приводит к уменьшению выхода металла по току и к ухудшению качества покрытий. Пассивирование никеля можно довести до минимума значительным увеличением анодной поверхности — уменьшением анодной плотности тока, однако в этом случае мы бываем иногда ограничены из-за конструктивных соображений (при никелировании внутренних поверхностей), а также из-за необходимости сообщить аноду наиболее благоприятную форму с точки зрения равномерного распределения металла.

Естественно, что наиболее радикальным средством следует считать такие активирующие агенты, которые, будучи введены в электролит, не оказали бы отрицательного влияния на катодный процесс, т. е. не уменьшали выход по току, не ухудшали качество осадка и одновременно способствовали бы нормальному растворению анодов. Такими активаторами являются ионы хлора, которые вводят в определенных количествах в электролит в виде соли щелочного металла или хлористого никеля.

За последние годы никелирования приняты почти исключительно ванны, содержащие хлор — ион.

Было установлено, что существует определенная зависимость между концентрацией сульфата никеля в растворе, анодной плотностью тока и концентрацией хлориона, достаточной для предотвращения анодной пассивности. Так, например, при 0,025-н. содержании хлориона и 0,5-н. общей концентрации никеля анод сохраняет

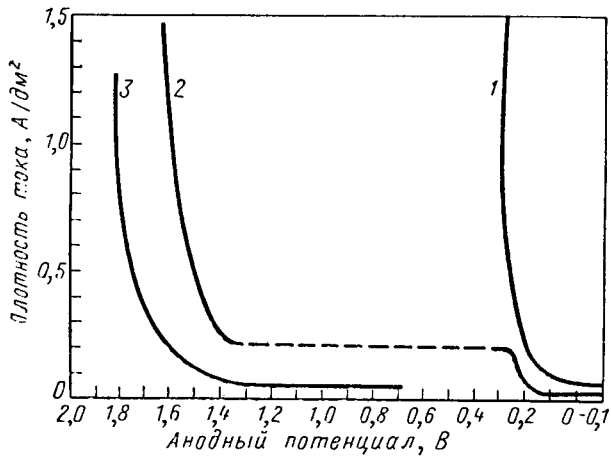


Рис. 99. Кривые анодной поляризации в никелевых электролитах

активность до плотности тока 3 А/дм², в то время как в 1-н. растворе сульфата никеля частичная пассивность наступает уже при 2 А/дм², а в 2-н. растворе сульфата никеля полная пассивность наступает при анодной плотности тока 1 А/дм².

На рис. 99 приведены кривые анодной поляризации в никелевом электролите, содержащем хлориды (*1*) и не содержащем их (*2*). Кривая *3* соответствует выделению кислорода на никелевом аноде.

Вероятнее всего пассивное состояние никелевых анодов в отсутствие хлоридов при сравнительно низких плотностях тока наступает после достижения предела растворимости $NiSO_4$. В последнем случае уменьшается активная анодная поверхность, т. е. увеличивается анодная плотность тока, и достигается потенциал разряда ионов гидроксила — выделение кислорода. Роль хлоридов

с этой точки зрения может быть объяснена растворяющим действием хлора (разряжающегося на аноде) на пассивную (окисную) пленку. Такое предположение электрохимически более вероятно, однако оно требует экспериментального подтверждения.

Влияние хлоридов на анодную поляризацию никеля в 1-н. растворе $NiSO_4 \cdot 7H_2O + 0{,}25 = м \cdot H_3BO_3$ при плотности тока 1 А/дм^2, температуре 17° С и pH = 5,4÷5,8 показано в табл. 40. В сульфатный раствор никеля и борной кислоты вводили хлор-ион в виде хлористых солей аммония, натрия, магния, никеля и калия. Как видно из данных табл. 40, от введения хлоридов в количестве, соответствующем 0,25-н., анодная поляризация уменьшается на 1,3—1,4 В. Катион, с которым хлор-ион вводится, существенного влияния на анодную поляризацию не оказывает, но все же наилучший эффект дает KCl.

Таблица 40

Влияние хлоридов на анодную поляризацию никеля

Электролит	Концентрация, н.	Поляризация, В	Удельное электросопротивление, Ом·см
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (0,25 моль/л) + $+H_3BO_3$	1,0	1,78	40,0
То же с NH_4Cl	0,25	0,43	20,4
» с NaCl	0,25	0,39	22,4
» с $MgCl_2$	0,25	0,49	24,4
» с $NiCl_2$	0,25	0,43	30,8
» с KCl	0,25	0,32	20,0

Никелевые аноды склонны к образованию шлама, оседающего на поверхности покрываемых изделий и обусловливающего шероховатость покрытий и повышенную пористость. Устранение этого явления достигается при легировании никелевых анодов серой в узких пределах (0,002—0,01%). Депассивирующее действие серы сохраняется при наличии в никелевых анодах углерода или кислорода в количестве, необходимом для получения плотного слитка (0,1—0,3%). Депассивирующее действие серы сохраняется в никелевых анодах и они растворяются с небольшим количеством шлама в том случае, когда

в качестве раскислителей вводится алюминий, марганец, кремний и титан. Однако при использовании в качестве раскислителя магния, связывающего серу в сульфид, никакого депассивирующего действия серы не наблюдается.

Высказано предположение, что сульфид никеля располагается по границам зерен, а равномерно расположенные микрогальванические элементы способствуют анодному растворению никеля при более электроотрицательном потенциале с образованием минимального количества шлама. Такое предположение подтверждено измерением потенциалов растворения никеля с различным содержанием серы. Установлено также, что при содержании 0,005% S никелевые аноды не представляют склонности к пассивированию даже при значениях pH = = 6,3.

Нижний предел серы, оказывающий депассивирующее действие, приблизительно равен 0,002%, верхний предел лимитируется обрабатываемостью вгорячую и равен примерно 0,01%. Так как для получения плотного слитка никель в практических условиях плавки и литья должен либо содержать значительное количество кислорода, либо быть раскисленным углеродом или другим раскислителем, то для промышленного производства с точки зрения отсутствия пассивирования могут быть использованы в одинаковой степени аноды трех типов: Ni—S—O_2, Ni—S—C, Ni—S—Mn [Si, Al, Ti]. Восстановленные углеродом аноды образуют большое количество шлама в результате «осыпания» зерен никеля. Это явление может быть предотвращено введением в никель 0,1—0,3% Si. Такие аноды растворяются с образованием 0,2—0,3% (по массе) мелкодисперсного шлама, который забивает чехлы и затрудняет фильтрацию электролита. Еще меньшее количество шлама образуется при анодном растворении никеля, раскисленного марганцом, кремнием, алюминием и титаном. Однако окончательно не установлено влияние подобных элементов на качество никелевых покрытий.

В настоящее время на территории СССР действует ГОСТ 2132—58. Этот стандарт предусматривает изготовление анодов овального сечения длиной 400—1200 мм при размерах большой и малой оси овала 80×35 мм и прямоугольных анодов толщиной 4—12 мм, шириной 100—250 мм при длине 400—1500 мм.

5. Защита от коррозии и механического износа

В большинстве случаев никелевые покрытия в комбинации с медными и хромовыми используют для защитно-декоративных целей. Наряду с этим в ряде случаев наносят относительно толстые никелевые покрытия с целью защиты от коррозии, механического износа и коррозионной усталости. Так, промышленное применение находит никелирование стальных труб с целью защиты их от коррозии при эксплуатации в агрессивных маслах и в химической промышленности. Издавна никелирование применяют в производстве больших тщательно отполированных чугунных цилиндров для изготовления фотографической пленки. Покрытие для этих целей наносится из высокохлористых электролитов типа Уоттса при условиях, обеспечивающих умеренную твердость никелевых покрытий. В пищевой промышленности, в производстве бумаги, различных деталей фильтрпрессов для растворов при изготовлении искусственного шелка наносят относительно толстые слои никеля. Толстые никелевые покрытия весьма благотворно влияют в борьбе с коррозионной усталостью; так, например, срок службы поршней цилиндров, работающих в агрессивных маслах, при толщине никелевого покрытия 150 мкм повышается в несколько раз.

Для защиты от механического износа детали часто покрывают твердым никелем. Никелирование из других ванн имеет некоторые преимущества, так как твердый никель быстро изнашивается при трении скольжением. Так, например, при никелировании из хлористых электролитов на толщину 5—8 мкм деталей насосов, перекачивающих газолин, срок их службы увеличивается примерно в 5 раз. Для более агрессивных условий контакта стальных изделий под высоким давлением рекомендуется поверх никеля наносить 50 мкм или больше хрома.

В Англии широко принят ремонт и восстановление размеров изношенных деталей различных видов транспорта, например, автобусов, самолетов и т. п. При этом необходимо тщательно подготовить поверхность, чтобы обеспечить прочное сцепление между основой и покрытием, и принять необходимые меры, обеспечивающие равномерное распределение металла на покрываемых изделиях.

В табл. 41 приводятся спецификации на толщины покрытий Cu—Ni—Cr Американского общества испытания

Таблица 41

Рекомендуемые минимальные толщины меднониклевых покрытий

Основной металл	Покрытие	Условия эксплуатации		
		жесткие	средние	мягкие
Сталь	Cu+Ni	50	30	10
	В том числе Ni	25	15	5
	Cr (если требуется)	0,25	0,25	0,25
Цинк	Cr+Ni	50	30	12,5
	В том числе Cu	5	5	5
	Ni	25	12,5	7,5
	Cr (если требуется)	0,25	0,25	0,25
Медь и медные сплавы	Ni	12,5	7,5	2,5
	Cr (если требуется)	—	0,25	0,25

материалов (ASTM) и Американского электрохимического общества.

Немало случаев целесообразности замены никелевых изделий толстыми слоями никелевых покрытий: никель можно осаждать быстро, равномерно и экономично. Электроосажденный никель можно обрабатывать обычными методами, он хорошо сопротивляется коррозии и ударной нагрузке, достаточно прочен. Во многих случаях целесообразно поверх никеля наносить слой хрома несколько десятков микронов.

6. Гальванопластика

Электроосаждение никеля с целью получения готовых изделий применяют в производстве как очень малых по своему размеру игол шприцев для подкожного вспрыскивания, так и изделий достаточно больших размеров. По ряду признаков гальванопластика имеет преимущества перед другими процессами производства изделий благодаря хорошей отделке внутренней поверхности, большой точности размеров, в частности при литье под давлением изделий из цинкового сплава.

Преимущества никеля перед другими металлами заключаются в большой прочности на разрыв, хорошей плотности, высокой твердости и коррозионной стойкости. Главным недостатком, который ограничивает производство готовых изделий никелевой гальванопластикой, являются остаточные внутренние напряжения, приводящие

иногда к искажению формы. С этим явлением можно бороться путем нанесения первого (лицевого) слоя из никеля и последующего наращивания на большую толщину меди.

В полиграфии никелевая гальванопластика применяется издавна, причем толщина нарощенного слоя никеля составляет 12,5—50 мкм. Поверх никеля наращивают медь, но рабочей поверхностью остается никель, имеющий высокую твердость и износостойкость, и тем самым обеспечивающий большее количество оттисков, чем медь. Для повышения тиражеспособности стереотипов можно наносить слой никеля толщиной 12,5—50 мкм из электролита Уоттса, фторборатного или сульфаматного. Ванну Уоттса рекомендуется несколько разбавить и поддерживать pH=5,8—6 (калориметрически).

Никелевая гальванопластика широко применяется в производстве матриц для штамповки граммофонных пластин и других матриц для штамповки изделий из пластмасс, а также изготовления различного рода произведений искусства.

7. Вредные примеси

Процесс никелирования весьма чувствителен к неорганическим и органическим примесям. Наиболее распространенная и в то же время вредная примесь, с которой приходится сталкиваться при никелировании, является железо, которое может попадать в электролит при использовании недостаточно чистых никелевых солей, а также в результате анодного растворения.

Больше всего железа постепенно накапливается в электролите в результате растворения окислов, остающихся в трудно доступных местах, например в углублениях, на внутренних поверхностях покрываемых изделий и т. п., а также в результате взаимодействия электролита с покрываемыми изделиями, которые по причине небрежности рабочего персонала или несовершенства контакта с завешивающими приспособлениями падают и некоторое время лежат на дне ванны.

Поведение железа в никелевом электролите в значительной степени зависит от водородного показателя. При высоких значениях pH и благоприятных для окисления условиях (воздушное перемешивание, повышенная температура) железо преимущественно находится в виде

легко гидролизуемых соединений. При таких условиях оно выпадает на дно в виде гидроокиси, или находится в виде взмученных в электролите основных солей и в катодный осадок включается лишь механически. Однако и в этих условиях примеси железа отрицательно сказываются на процесс, обусловливая повышенную пористость никелевых покрытий, склонность к питтингообразованию и затрудняя процесс полировки. При низких значениях pH (1,5—3) железо находится в виде двухвалентных ионов, разряжающихся на катоде совместно с ионами никеля.

Давно установлено, что небольшие примеси железа в никелевых осадках делают их структуру более тонкой, но в то же время покрытия становятся более хрупкими.

Медь оказывает вредное влияние уже при достижении концентрации в электролите порядка 15—25 мг/л. Если никелевые аноды не содержат примесей меди и она вводится в электролит при его приготовлении, то вредное влияние меди сказывается недолго, так как на катоде медь выделяется предпочтительно перед никелем, в особенности при низких плотностях тока. Вредное влияние меди проявляется в получении темных никелевых покрытий с пониженной пластичностью.

Медь и цинк обычно накапливаются в электролите при никелировании изделий из меди, латуни и цинкового сплава.

Максимально допустимое количество цинка в электролите не должно превышать 10 мг/л. В присутствие больших количеств цинка никелевые покрытия часто получаются испещренными черными полосами и точечными изъязвлениями. Хотя раньше рекомендовали в никелевые электролиты вводить небольшие количества солей цинка или кадмия, в настоящее время воздерживаются от таких блескообразователей — их концентрацию трудно регулировать, при большем содержании они рассматриваются как вредные примеси.

К вредным металлическим примесям следует отнести также свинец, который способствует отслаиванию и растрескиванию покрытий.

Удаление примесей железа, меди и цинка обычно осуществляется путем подщелачивания электролита карбонатом или гидроокисью никеля. Выпадение в осадок двухвалентных соединений железа достигается при pH=5,5, в то время как трехвалентные соли выпадают

уже при pH=4. Соли цинка выпадают при pH=5,5. При повышенном значении pH выпадают также соли никеля, что необходимо всячески предупреждать. Медь и цинк, присутствующие в небольших количествах, могут быть выделены на других катодах при низких плотностях тока. Если медь присутствует в значительных количествах, то ее можно удалить никелевым порошком с последующей фильтрацией и доведением pH до нужных значений.

Некоторые органические соединения сильно снижают качество никелевых покрытий даже в том случае, когда они присутствуют в электролите в очень незначительных количествах. Вредное влияние подобных соединений усугубляется трудностью их контроля. Источниками накопления в электролите примесей могут служить никелевые соли, которые в процессе получения находились в контакте с деревом или текстильными материалами, матерчатые чехлы, в которые помещают аноды для предупреждения попадания шлама в электролит, облицовка ванн из разных органических материалов.

В тех случаях, когда к никелевым покрытиям предъявляются повышенные требования, необходимо исключить возможность какого-либо контакта электролита с органическими соединениями, это касается обкладки ванны, анодных чехлов и фильтрующего материала.

Никелевые осадки, полученные из растворов, находившихся более или менее длительное время в контакте с березой, тиковым деревом, липой, сосной, поражены питтингом или имеют «блестящий» вид в зависимости от породы дерева и длительности контакта с ним раствора, а также от температуры раствора. Иногда внешний вид осадков не меняется, но они становятся хрупкими. Контакт растворов с древесиной обычно приводит к повышению твердости осадков.

Степень загрязнения раствора повышается в зависимости от породы дерева, сильнее других проявляется действие сосны.

Одной из главных причин питтингообразования при никелировании является загрязнение электролита органическими примесями. Помимо указанных выше источников загрязнения электролита органическими примесями, следует указать на полировочную пасту, абразивы с клеем и очесы матерчатых кругов, которые не всегда тщательно удаляются с поверхности изделий в процессе обезжиривания и декапирования. Попадание этих соеди-

нений в электролит особенно часто наблюдается при близком расположении от гальванических ванн полировочных станков. Цеховая пыль содержит клей, текстильный материал (от наждачных и матерчатых кругов) и другие загрязнения. Попадающие в электролит органические соединения могут адсорбироваться окисленной поверхностью, в результате чего она делается гидрофобной и газовые пузырьки на ней прочно удерживаются.

Летучие органические примеси могут быть удалены при кипячении раствора. Одновременно происходит коагуляция коллоидных частиц и выпадение их в осадок, который может быть удален фильтрованием. Так как, однако, органические соединения присутствуют часто в весьма незначительных концентрациях и их свойства нам заранее неизвестны, то необходимо прибегнуть к более эффективным методам удаления.

Многие органические соединения адсорбируются из водных растворов тонкоизмельченными материалами. Последние могут быть введены в раствор в порошкообразном виде; эффективными инертными адсорбентами могут служить кизельгур и активированный уголь. Раствор перекачивают в запасную емкость и при температуре 65° С смешивают с активированным углем из расчета 1,2—2,4 г/л. До повышения температуры рекомендуется ввести перекись водорода в количестве, достаточном для перевода в неокисляемые органические вещества. После перемешивания раствора с углем в течение нескольких часов и фильтрации получается прозрачный раствор, свободный от большинства органических загрязнений. Если в процессе обработки с углем pH повышается, то удаляются также некоторые металлические примеси. В то же время необходимо указать, что некоторые органические загрязнения лучше адсорбируются при pH=2.

8. Блестящее никелирование

Никель является типичным декоративным покрытием и осаждающийся поверх никеля хром даже в очень тонких слоях получается блестящим только в том случае, когда никель имеет достаточно сильный блеск. Из обычных электролитов в отсутствие специальных добавок никелевые покрытия получаются матовыми и для придания им блеска приходится прибегать к весьма дорогой и трудоемкой операции — полировке на матерчатых кру-

гах, при которой безвозвратно теряется около 20% электроосажденного никеля и становится невозможным осуществление процесса нанесения многослойных покрытий (Cu—Ni—Cr) в автоматических агрегатах. По этой причине вопросу получения блестящих никелевых (и медных) покрытий непосредственно из ванн уделяется много внимания.

Электролиты для блестящего никелирования, помимо основных компонентов — сульфата никеля, борной кислоты и хлоридов — должны содержать специальные добавки (блескообразователи), которые коренным образом меняют процесс электрокристаллизации никеля, позволяя получать его блестящим в слоях достаточной толщины поверх блестящей и матовой поверхности. Вводимые блескообразователи дают лучший эффект при повышенной плотности тока, в связи с чем основные компоненты также вводятся в повышенной концентрации, а именно содержание никеля доводят до 75—100 г/л, хлоридов не менее 14 г/л, а в некоторых случаях до 68 г/л. Борная кислота должна быть введена в количестве, не меньше 38 г/л. При таких условиях предупреждается легкий загар на участках с повышенной плотностью тока. Высокая концентрация борной кислоты благоприятствует получению пластичных и хорошо сцепленных покрытий.

Многочисленные блескообразователи, чаще запатентованные, могут быть отнесены к двум классам, существенно отличающимся по своему химическому составу и по их влиянию на течение процесса. Блескообразователи 1-го класса позволяют получать блестящие покрытия по полированной поверхности, но сами они не могут обеспечить сильный блеск. Соединения этого класса можно вводить в электролит в сравнительно больших концентрациях; они не оказывают отрицательного влияния на пластичность покрытия и прочность сцепления его с основой.

Блескообразователи второго класса вводят в небольших концентрациях: они обусловливают получение блестящих, но сильно напряженных и хрупких осадков. Блескообразователи второго класса достаточно эффективны при применении их в комбинации с блескообразователями первого класса.

Блескообразователи первого класса состоят из соединений, в состав которых входит груп-

на $=C-SO_2$. Этот класс соединений в свою очередь может быть подразделен на части, в состав которых входит $=C$ и $-SO_2=$; связь $=C-$ может быть доставлена ариловым или замещенным ариловым кольцом. Связь $-SO_2=$ может включаться в сульфоновую кислоту, сульфонаты, сульфонамиды, сульфиновые кислоты и т. д. По мнению ряда исследователей, лучший эффект достигается при введении незамещенных арилполисульфонатов с двумя или тремя сульфоновыми группами, в частности нафталиндисульфоновыми кислотами, из которых некоторые отдают предпочтение α- и β-нафталинмоносульфокислотам, α-нафтиламин — 3, 6, 8-трисульфоновой кислоте, тритолуидинсульфоновым кислотам и ортотолуидинсульфокислоте.

Во всех этих сульфокислотах двойная связь углерода поставляется ариловым кольцам. Наряду с этим рекомендуются замещенные этилен- и альдегидсульфоновые кислоты, в особенности в хлористых электролитах, в которых двойная связь в α-положении сульфогруппы поставляется алкиленовой или альдегидной группами. Двойная связь может располагаться также в β-положении к сульфогруппе

$$=\overset{|}{C}-\overset{|}{C}-SO_2-.$$

В качестве важнейшего блескообразователя, который можно рассматривать как разновидность соединений первого класса (субкласса), следует назвать сахарин.

Установлено, что по мере уменьшения растворимости соединений их блеск больше проявляется при низких плотностях тока. Подобно сульфокислотам двойная связь углерода в сульфонамидах может быть обеспечена α- или β-ненасыщенными алифатическими группами. Другой подкласс первого класса включает некоторые арилсульфиновые кислоты, как, например, бензол- и р-толуолсульфиновые кислоты, которые более эффективны, чем арилсульфоновые кислоты и сульфонамиды и менее чувствительны к веществам, которые обусловливают отслаивание покрытий и их потемнение.

Последний подкласс состоит из арилсульфонатов, которые обеспечивают меньшую чувствительность к загрязнениям цинком и органическими веществами.

Блескообразователи второго класса

также включают несколько подклассов, существенно различающихся по своим химическим свойствам. Один подкласс включает ионы металлов с высоким перенапряжением водорода в кислых растворах, а также определенные соединения серы, селена и теллура. Другой подкласс включает органические соединения с ненасыщенными группами, такие как C=O, C=C, C≡C, C=N, N=N, N=O, N—C=S. Блескообразователи второго класса поставляют ионы цинка, кадмия, ртути, а также свинца наряду со ртутью. Поскольку свинец нерастворим в электролите Уоттса, при его введении добавляют большое количество лимонной кислоты. К 1-му подклассу второго класса блескообразователей принадлежат также определенные соединения серы, селена, теллура, мышьяка. Эти элементы характеризуются адсорбируемостью водорода в процессе травления железа, либо в результате повышения водородного перенапряжения, либо в результате отравления каталитической реакции молизации водорода ($2H \rightarrow H_2$) железом.

Прототипом соединений C=O во втором подклассе второго класса блескообразователей является окись углерода, образующая блестящие, растрескивающиеся покрытия. В монокетонах группа C=O едва оказывает какое-либо влияние на процесс кристаллизации, но в поликетонах это влияние довольно значительное. Альдегиды оказывают несколько большее влияние, в особенности формальдегид и хлор- или бром-замещенные альдегиды. Наиболее активны те альдегиды, в составе которых имеются группы C=C и C=O. Однако практическое применение их ограничивается образованием в их присутствии смолистых веществ, задерживающихся иногда на поверхности покрываемых изделий.

Группа C≡C встречается в ацетилене и ацетиленовых спиртах. Большая группа блескообразователей содержит группу C=N, чаще это азиновые и тиоазиновые красители, трифенилметановые красители. Эти соединения вводят в очень незначительных концентрациях порядка 0,002—0,1 г/л. Для борьбы с хрупкостью в электролит вводят блескообразователи первого класса наряду с блескообразователями второго класса, причем высокий блеск обусловлен присутствием последних.

Ко второму классу следует отнести также тиомочевину и его производные с функциональной группой N—C=S.

К внеклассовым блескообразователям можно отнести кобальт, который соосаждается с никелем в количестве до 20% и повышает коррозионную стойкость покрытия. Избыток кобальта в электролите не оказывает вредного влияния на свойства покрытий; то же можно сказать об ионах муравьиной кислоты. Простые амины действуют как блескообразователи, но покрытия получаются темные и хрупкие, причем одновременное введение в электролит соединений первого класса (C=SO—) не улучшает положение.

Помимо блескообразователей, в ванны блестящего никелирования вводят выравнивающие добавки, назначение которых наряду с блеском обеспечить получение гладких покрытий без микронеровностей и рисок, остающихся иногда при полировке основного металла. Кроме того, выравнивающие добавки позволяют менее тщательно полировать поверхность основного металла. Выравнивание поверхности в результате введения выравнивающих добавок связано с разницей в толщине диффузионного слоя на различных участках катода, т. е. в микроуглублениях и на микровыступах, в концентрации выравнивающей добавки вследствие выделения ее из электролита адсорбцией или соосаждением вместе с основным металлом. Можно полагать, что при малых концентрациях добавки диффузия ее на микропиках облегчена по сравнению с микроуглублениями, благодаря чему на микропиках катодная поляризация повышается и выделение металла в этих местах затрудняется, а в микроуглублениях, где катодная поляризация меньше, выделение металла облегчается. Впервые выравнивающие добавки применяли при получении полублестящих покрытий, которые легко полируются до высокого блеска. Первые патенты предусматривали применение для этой цели кумарина, затем ацетиленовых спиртов, азотсодержащих кольцевых соединений, пиридина, хинолина.

Смачивающие добавки вводят для уменьшения краевого угла контакта между пузырьками водорода или другого газа, например, воздуха, с поверхностью никеля с тем, чтобы газовые пузырьки удалялись с поверхности до того, как они достигнут размеров, вызывающих питтинг. Электролиты блестящего никелирования, содержащие альдегиды, редко подвержены питтингообразованию и введение в них антипиттинговых добавок необязательно.

Эффективными антипиттинговыми добавками являются сульфаты первичных спиртов с 8—18 атомами углерода, в частности лаурилсульфат натрия, чаще применяемый для этих целей, затем алкилзамещенный бензолсульфонат с 10—19 атомами углерода в алкилной цепи. В СССР в качестве антипиттинговой добавки применяют моющее средство «Прогресс», в состав которого входит соединение с эмпирической формулой RSO_3Na, где R — радикал с 8—18 атомами углерода. В электролит никелирования это средство вводят в количестве 0,005—0,1 г/л.

Наиболее удовлетворительные результаты дают цепи с 12—14 атомами углерода. Концентрация этих соединений колеблется в пределах 0,5 г/л. Если электролит сильно загрязнен маслом и жирами, то концентрацию смачивающих добавок повышают, но это связано с понижением коррозионной стойкости никелевых покрытий. Вследствие повышенной поверхностной активности смачивающие вещества прилипают к никелевой поверхности и их потери за счет уноса выгружаемыми изделиями больше, чем унос других компонентов электролита. Необходимо тщательно промывать никелированные изделия перед загрузкой их в ванны хромирования. После кратковременного катодного обезжиривания следует промывка в воде, затем вторичная промывка, декапирование в кислоте и третья промывка.

Перекись водорода не может быть использована в качестве антипиттинговой добавки в ваннах блестящего никелирования, так как она окисляет все органические добавки.

9. Двухслойные никелевые покрытия

Присущая блестящим покрытиям, полученным из электролитов с серусодержащими органическими добавками, хрупкость в значительной степени ограничивает их применение. Поэтому ответственные изделия сложной формы, например автомобильные бамперы, покрывают пластичным полублестящим никелем, легко поддающимся полировке до высокого блеска. Для этой цели можно использовать два типа электролитов. Оба они содержат основные компоненты ванны Уоттса, но в один из них добавляют органические соединения, не содержащие серу, а в другие добавляют соли кобальта. Для получения полублестящих покрытий требуются значительно меньшие

затраты на рабочую силу и материалы, необходимые для полировки, чем для получения матовых покрытий. Однако полублестящие покрытия с последующей полировкой имеют ограниченное применение, а чаще их используют в качестве первого слоя в дуплекс-процессе. Этот процесс имеет в настоящее время более широкое применение, обеспечивая наряду с высоким блеском покрытий их пластичность и коррозионную стойкость.

В литературе приводятся данные о худшей коррозионной стойкости блестящих никелевых осадков по сравнению с матовыми полированными осадками. В то же время в связи с ростом химической и нефтеперерабатывающей промышленности, атмосфера воздуха стала более загрязненной агрессивными газами (SO_2, CO_2 и др.) и поэтому к защитно-декоративным покрытиям стали предъявлять более повышенные требования в отношении их коррозионной стойкости.

Двухслойные никелевые покрытия отличаются хорошей пластичностью, высокой коррозионной стойкостью и блеском. Эти покрытия получают при никелировании изделий в двух различных по составу электролитах. В состав первого электролита входят лишь бессернистые добавки, большая часть которых обладает выравнивающими свойствами. Осадки из этого электролита получаются полублестящими, отличаются высокой пластичностью и имеют столбчатую структуру с повышенной коррозионной стойкостью. Из второго электролита, в состав которого входят сильные, серусодержащие блескообразователи, получаются осадки с зеркальным блеском поверхности, имеющие пластичную структуру. Лучшие в коррозионном отношении осадки получаются при толщине второго (внешнего) блестящего слоя, равной 25—35% от всей толщины двухслойного покрытия.

Отличительной чертой двухслойных блестящих никелевых покрытий является их высокая коррозионная стойкость при минимальных внутренних напряжениях. Благодаря этому они выгодно отличаются от всех других видов блестящих никелевых покрытий.

Атмосферные коррозионные испытания, проведенные в различных климатических районах США, как на стальных, так и на изделиях из цинкового сплава, показали лучшую коррозионную стойкость двухслойных никелевых покрытий по сравнению с обычными блестящими никелевыми покрытиями, не уступающую полированным нике-

лированным образцам, полученным из обычного матового электролита (рис. 100, 101).

Повышенная коррозионная стойкость двухслойных никелевых покрытий объясняется двумя факторами:

1) меньшей пористостью, так как поры в разных слоях никелевого покрытия не совпадают;

2) коррозия начинается всегда в блестящем (верхнем), содержащем серу, слое комбинированного никеле-

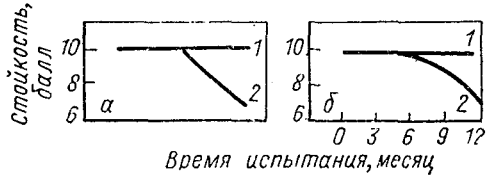


Рис. 100. Коррозионная стойкость деталей из стали (*а*) и цинкового сплава (*б*) с различными видами защитно-декоративного покрытия после одного года натурных испытаний в районе Детройта:

1 — двухслойное никелевое, толщина покрытия для стали: 29 мкм полублестящего никеля, 8,5 мкм блестящего никеля, 0,25 мкм хрома; для цинкового сплава: 37,5 мкм блестящего никеля, 0,25 мкм хрома; *2* — блестящее никелевое, толщина покрытий для стали 7,5 мкм меди, 16 мкм полублестящего никеля, 6,5 мкм блестящего никеля, 0,25 мкм хрома; для цинкового сплава: 7,5 мкм меди, 22,5 мкм блестящего никеля, 0,25 мкм хрома

вого покрытия. Этот слой является анодом как по отношению к хрому, так и по отношению к полублестящему слою никеля. Коррозионный процесс, достигая этого слоя (полублестящего), задерживается, и далее распространяется в горизонтальной плоскости по границе двух слоев комбинированного никелевого покрытия.

Лучшей комбинацией промежуточных слоев в отношении коррозионной стойкости защитно-декоративных покрытий является Ni—Cr—Ni—Cr. Промежуточный слой хрома играет роль барьера, предупреждающего от коррозии основной слой никеля, однако практическое осуществление такой комбинации связано с трудностями электроосаждения никеля на хром.

Из рис. 102 видно, что уротропин, вводимый в первую ванну полублестящего никелирования в количестве 0,02 г/л, примерно также повышает катодную поляризацию, как 0,2 г/л тиомочевины (сильный блескообразователь) в комбинации с 1,0 г/л паратолуолсульфамида.

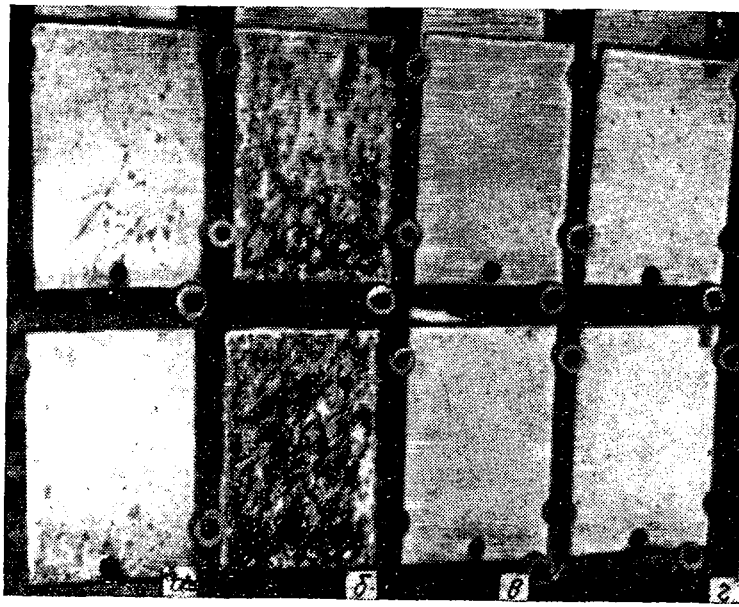


Рис. 101. Внешний вид стальных образцов после 9-месячных испытаний на морском побережье. Толщина покрытия:

а — 18 мкм меди из кислого электролита, 18 мкм блестящего никеля, 0,25 мкм хрома; *б* — 36 мкм блестящего никеля, 0,25 мкм хрома; *в* — 28 мкм полублестящего никеля, 8 мкм блестящего никеля, 0,25 мкм хрома; *г* — 36 мкм матового никеля с последующей полировкой, 0,25 мкм хрома

Для получения двухслойных блестящих никелевых покрытий можно в электролит типа Уоттса ввести одну из следующих добавок (г/л):

для первого, полублестящего, слоя: 0,02—0,07 уротропина; 0,3—0,8 хлоральгидрата; 0,1—0,2 кумарина; 0,05—0,15, 1,4-бутиндиола;

для второго, блестящего, слоя: 0,2—0,3 тиомочевины; 1—2 паратолуолсульфамида или хлорамина или 0,2—3, 1,4-бутиндиола, 1—2 хлорамина Б, 0,2—0,5 мг/л порошка «Прогресс».

Паратолуолсульфамид или хлорамин вводят для снижения внутренних напряжений. Порошок «Прогресс» — антипиттинговая добавка. За рубежом все блескообразователи, из которых при защитно-декоративном хромировании решающее значение имеют кислые медные электролиты и никелевые, запатентованы и зашифрованы. В литературе (журнальной и фирменной) широко рекла-

мируется так называемый «никель — сил», процесс, который предусматривает нанесение верхнего тонкого никелевого слоя (2—3 мкм) из электролита, содержащего взмученное тонко измельченное инертное вещество, например песок, каолин. Это обусловливает микропористость хрома и повышенную коррозионную стойкость комбинированного покрытия (Cu—Ni—Cr) при полной автоматизации процесса. На крупных предприятиях нашей страны эти процессы тоже автоматизированы.

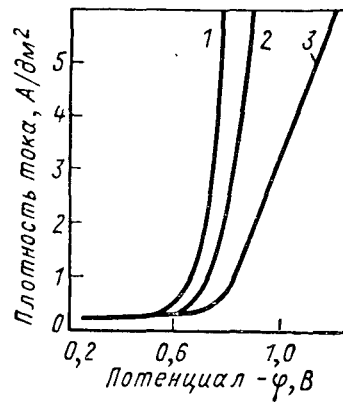


Рис. 102. Влияние уротропина на катодную поляризацию никелевого электролита:

1 — без добавок; *2* — с 0,01 г/л уротропина; *3* — с 0,02 г/л уротропина

Часто для блестящего никелирования рекомендуется электролит, содержащий следующие добавки, г/л: 0,05—0,5 кумарина; 0,01 — 0,2 хинальдина; 0 — 0,5 *п* - толуолсульфамида; 0,05 сахарина; 0—0,1 лаурилсульфатнатрия, pH=4,0÷÷4,5; катодная плотность тока 2—4 А/дм²; температура 45—60° С.

10. Толстые никелевые покрытия

Толстые никелевые покрытия применяют в разнообразных технических случаях с целью сообщения поверхности покрываемых изделий механических, физических или химических свойств, не присущих основному металлу. Часто комбинация свойств основного металла и покрытия обеспечивает функциональные особенности изделий или экономию никеля. Такие покрытия наносят иногда для защиты от коррозии в агрессивных средах, для защиты от механического износа или для одновременной защиты от коррозии и механического износа. Можно также электролитически получать такие изделия из никеля, которые не удается получать другими (обычными методами). Толщина изделия может колебаться в пределах от 75 мкм до 4—10 см.

Исходя из назначения и требований, которые предъ-

Таблица 42

Типовые составы недекоративных электролитов никелирования

Тип электролита	Компоненты	Содержание компонента, г/л	pH	Температура, °С	Плотность тока, А/дм²	Твердость по Виккерсу, кгс/см²	Сопротивление разрыву, кгс/см²	Удлинение, %	Остаточные напряжения, кгс/см²
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Уоттса	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$ $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ H_3BO_3	330 45 38	1,5—4,5	45—65	2,5—10	140—160	3850	30	1260
Твердый	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$ NH_4Cl H_3BO_3	180 25 30	5,6—5,9	43—60	2—10	350—500	10 500	5—8	3080
Хлоридный	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ H_3BO_3	300 38	2,0	50—70	2,5—10	230—260	7000	20	2800—3500
Хлоридно-сульфатный	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$ $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ H_3BO_3	200 175 40	1,5—2	45	2,5—10	—	—	—	—
Хлоридно-ацетатный	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ $Ni(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$	135 105	4,5—4,9	30—50	2—10	350	14 000	10	—
Никель-кобальтовый	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$ $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ H_3BO_3 $(NH_4)_2SO_4$ $Ni(CHO_2)_2 \cdot 2H_2O$ $CoSO_4 \cdot 7H_2O$	240 22,5 30 1,5 15 2,6	4,7	40	5	450—500	—	—	1050—1190
Фторборатный	Ni в виде $Ni(BF_4)_2$ $H(BF_4)_2$ (своб.) H_3BO_3	75 3,7—37,5 30	2—3,5	40—80	4—10	183	5250	15—30	1120
Сульфаматный	$Ni(NH_2SO_3)_2$ H_3BO_3	450 30	3,0—5,0	40—60	2—30	250—350	6300	20—30	35
Сульфамат-хлоридный	$Ni(NH_2SO_3)_2$ $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ H_3BO_3	300 6 30	3,5—4,2	28—60	2—25	190	7560	15—20	105

являют к электроосажденному никелю, выбирают тип электролита, его состав и режим электролиза. Хотя предложено очень большое количество электролитов, можно отметить те из них, которые получили промышленное применение. Эти недекоративные покрытия, предназначенные для различных видов инженерной техники, приведены в табл. 42.

Как уже было указано, для декоративного и недекоративного электроосаждения никеля широкое распространение имеет электролит Уоттса, из которого можно получать пластичные и относительно мягкие покрытия. Покрытия в этом электролите при соответствующем режиме изделия могут подвергаться волочению и другим видам деформации, а также могут защищать от коррозии (при соответствующей толщине никеля) в агрессивных средах. Отжиг покрытых изделий при температуре 760° С в течение 15 мин повышает удлинение до 55% и их деформируемость. Необходимо, однако, учесть, что повышение температуры и продолжительности отжига приводит к росту зерен и уменьшению пластичности. Некоторые примеси оказывают отрицательное влияние, присутствуя в электролите в очень малых количествах, так, например, заметный отрицательный эффект оказывают уже 0,02% Pb. Отжигу не следует подвергать покрытия, содержащие серу, вводимую с добавками.

Электролиты для толстого никелирования

Электролиты для толстого никелирования используют при никелировании поверхности роликов в целях защиты от износа деталей машин и т. п.

Для обеспечения заданной твердости никелевых покрытий необходимо поддерживать значения pH, температуру и плотность тока в очень узких пределах. Сопротивление растяжению возрастает, а пластичность уменьшается при повышении значений pH и снижении температуры. Для сохранения твердости температура отжига не должна быть выше 232° С.

К недостаткам электролитов твердого никелирования относится склонность к образованию наростов на краях и наличие в осадках больших внутренних напряжений. Было предложено получать никелевые покрытия с твердостью по Виккерсу в пределах 440—710 и внутренними напряжениями 170—363 кгс/см^2 путем введения в обыч-

ный электролит Уоттса сульфонатов ароматических альдегидов. Такие покрытия рекомендовали применять для самолетных пропеллеров, где требуются твердые, сопротивляющиеся абразивному воздействию и пластичные покрытия.

Электроосажденный никель с фосфором также имеет повышенную твердость, которая еще больше повышается при термической обработке. Однако твердость при повышенной температуре сравнительно низка. Содержание фосфора в твердых никелевых покрытиях колеблется в пределах от 2 до 15% в зависимости от содержания гипофосфита в электролите.

Добавление оксалатов в никелевый электролит также приводит к повышению твердости никелевых покрытий, содержащих значительное количество углерода.

Хлористые электролиты при высокой температуре и хлористоацетатные электролиты имеют определенные преимущества и применяются в ряде случаев, хотя они не лишены определенных недостатков. Покрытия из этих электролитов получаются гладкими, мелкокристаллическими и прочнее, чем из ванны Уоттса, но напряжения в них больше. Хотя твердость таких покрытий при определенных условиях равна 400 по Виккерсу, но напряжения в покрытиях столь велики, что внезапно в них появляются трещины. Все хлористые электролиты имеют высокую электропроводность и, следовательно, напряжение на клеммах ванны меньше, чем в сульфатных электролитах, что дает определенную экономию. В этих электролитах допускается высокая плотность тока, анодный и катодный выходы по току имеют высокие значения; в покрытиях наблюдается меньшая тенденция к питтингообразованию и наростов.

Заслуживают внимания два других электролита на основе хлорида никеля: хлоридно-сульфатный и хлоридно-ацетатный. Хлоридно-сульфатные электролиты свободны от недостатков, присущих чисто хлоридным электролитам, но не имеют и всех преимуществ этих электролитов. Помимо применения для получения декоративных покрытий в присутствии определенных добавок их также используют для защиты от износа некоторых деталей машин.

Хлоридно-ацетатные электролиты обладают низким электросопротивлением и получающиеся в них покрытия имеют умеренную твердость и большую прочность на

разрыв. Эти покрытия применяют в производстве стереотипов и в гальванотипии, для защиты различных деталей машин и покрытия стальных заготовок в качестве связки перед их прокаткой или волочением.

Никель-кобальтовые электролиты

Покрытия из таких электролитов имеют разнообразное техническое применение. Состав электролитов, применяемых в производстве никелевых изделий (гальванотипия), приведен в табл. 42. Осадки отличаются твердостью и достаточной пластичностью, чтобы противостоять разрушительному действию различного рода деформации. Покрытия применяют в производстве вычислительных машин и другого рода электронных устройств. Для этих целей обычно используют покрытия, состоящие из 20% Ni и 80% Co. Электролит содержит сульфаты никеля и кобальта в присутствии хлоридов при pH$\approx$3 и температуре 61° С. Для обеспечения необходимых магнитных характеристик и равномерности толщины покрытия прибегают к наложению переменного тока на постоянный. Высокие внутренние напряжения также способствуют получению покрытий с заданными магнитными свойствами.

Фторборатные электролиты

Основное достоинство фторборатных никелевых электролитов по сравнению с сернокислыми заключается в возможности интенсификации процесса: можно применить ток более высокой плотности, при этом избежать образования загара, дендритов и обеспечить достаточно высокий выход по току. Растворимость фторбората никеля значительно больше, чем сульфата. Допустимая плотность тока возрастает при изменении концентрации никелевой соли от 1 до 3-н. При дальнейшем повышении концентрации никелевой соли сколько-нибудь ощутимого эффекта не достигается. С увеличением концентрации никелевой соли, как и с повышением температуры, катодный потенциал облагораживается.

С повышением концентрации борной кислоты в электролите катодный потенциал сдвигается в сторону электроотрицательных значений; несколько снижается верхний предел допустимой плотности тока. Это объясняется

частичным переходом $Ni(BF_4)_2$ в $Ni(BF_3OH)_2$ и уменьшением активности ионов никеля в электролите. Поэтому рекомендуется поддерживать небольшой избыток (против стехиометрии) борной кислоты (примерно 15 г/л). Свободная борная кислота делает электролит более устойчивым, менее агрессивным. В присутствии избытка борной кислоты электролит практически не действует на стекло, и для электрохимических измерений можно пользоваться стеклянным электродом.

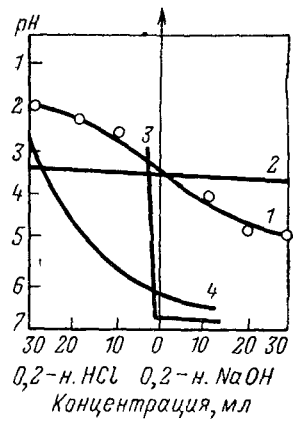


Рис. 103. Буферность фторборатных и сернокислых никелевых электролитов:

1 — 1-н. фторборатный электролит; *2*—3-н. фторборатный электролит; *3* — 1-н. сернокислый электролит без буферных добавок; *4* — 1-н. сернокислый электролит в присутствии борной кислоты и фтористого натрия

Хлориды, вводимые в электролит в виде $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, оказывают благоприятное влияние на течение катодного и анодного процессов. Как катодная, так и анодная поляризации снижаются по мере повышения концентрации хлоридов в электролите. Однако при большом содержании хлоридов (30 г/л и выше) снижается допустимая плотность тока и ухудшается качество осадка. Влияние ионов хлора при температуре 50° С незначительно, что, вероятно, можно объяснить уменьшением адсорбции этих ионов катодной поверхностью и достаточной активностью анодов, в особенности непассивирующихся. Последнее делает фторборатный электролит весьма устойчивым. В процессе его эксплуатации необходимо понемногу добавлять борфтористоводородную кислоту для регулирования pH, так как анодный выход по току несколько больше катодного.

Оптимальным значением pH в фторборатных электролитах для никелирования следует считать 3—3,5. При pH=1 наблюдается сильная зависимость выхода по току от плотности тока; при pH=4 электролит неустойчив, он подвержен гидролизу, а осадки получаются темными.

Фторборатные электролиты для никелирования буферированы лучше, чем сернокислые (рис. 103).

Электролиты отличаются большой устойчивостью и

в процессе работы требуется добавлять небольшие количества борфтористоводородной кислоты.

Рассеивающая способность фторборатных электролитов несколько лучше, чем сернокислых. Она увеличивается с повышением концентрации никелевой соли и уменьшается с повышением плотности тока.

Никелевые покрытия, полученные из фторборатных электролитов, отличаются хорошим сцеплением. При толщине 30 мкм и выше покрытия не имеют пор и обладают меньшими внутренними напряжениями, чем покрытия, полученные из сернокислых электролитов, которые имеют повышенную склонность к питтингу; для борьбы с ним необходимо в электролит вводить смачивающие (антипиттинговые) добавки.

Сульфаматные электролиты

Как известно, электроосажденный никель и другие металлы группы железа в толстых слоях склонны к растрескиванию вследствие возникающих в них внутренних напряжений. С этим обстоятельством приходится считаться при никелировании стальных деталей, подвергающихся в процессе эксплуатации ударной нагрузке. Особенно же существенно получать малонапряженные никелевые отложения в гальванопластике, где толщины неизмеримо больше, чем в гальваностегии.

Начиная с тридцатых годов текущего столетия, появился ряд сообщений об электроосаждении малонапряженного никеля из сульфаминовых электролитов, преимущества которых, по литературным данным, сводятся к следующему: получаемые осадки свободны от внутренних напряжений или имеют пониженные напряжения; электролиты допускают применение высоких плотностей тока при низких температурах и отличаются простотой состава, контроля и корректирования, малой чувствительностью к загрязнениям, широким диапазонам рабочих условий, хорошо буферируются.

Наряду с этим отмечается повышенная склонность к питтингообразованию, для преодоления которого необходимо вводить в электролит добавки, способствующие понижению поверхностного натяжения.

Для борьбы с пассивированием анодов рекомендуется вводить ионы хлора, а для снижения внутренних напря-

жений — добавку СН-1 (7,5 г/л), основанную на соединениях трисульфонафталиновой кислоты.

Сульфаминовокислый никель можно получать при взаимодействии углекислого никеля с сульфаминовой кислотой

$$NiCO_3 + 2HSO_3NH_2 \rightarrow Ni(SO_3NH_2)_2 + H_2 + CO_2\uparrow.$$

Ионы SO_4^{2-} увеличивают внутренние напряжения в никелевых осадках: при содержании SO_4^{2-} в количестве 2,5% осадки получаются черные и хрупкие.

Для сведения гидролиза к минимуму рекомендуется

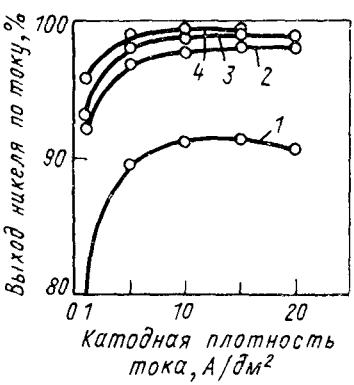


Рис. 104. Зависимость выхода никеля по току от плотности тока в сульфаминовых электролитах:

1 — pH=1; *2* — pH=2; *3* — pH=3; *4* — pH=4

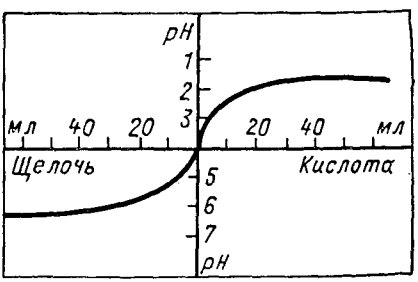


Рис. 105. Буферность сульфаминовых электролитов в присутствии борной кислоты

готовить электролит на холоду, вводя в раствор сульфаминовой кислоты суспензию из углекислого никеля.

В сульфаминовых электролитах наблюдается обычная зависимость выхода по току от плотности тока: при низких pH выход по току резко повышается с повышением плотности тока, но уже при значениях pH=2,8 эта зависимость выражена слабо и при плотностях тока 3—5 А/дм² значения выходов по току почти такие же, как в электролитах с pH=4,5 (рис. 104). По мере повышения pH допустимая плотность тока уменьшается (с 12 А/дм² при pH=1,8 до 5 А/дм² при pH=5,1). При pH=3,5 осадки получаются полублестящими, при pH=5 внешний вид осадков неудовлетворителен, а электролит становится неустойчивым.

Сульфаминовые электролиты по сравнению с серно-

кислыми буферируются борной кислотой лучше (рис. 105).

В сульфаминовом так же, как и в сульфатном электролите, буферные свойства борной кислоты сильнее выражены при высоких значениях pH, наименее выражены при pH=4, но при низких значениях pH (~1,8) буферные свойства вновь улучшаются (что не наблюдается в сульфатных электролитах).

Главным достоинством никелевых осадков, полученных из сульфаминовых электролитов, являются, по литературным данным, незначительные или по крайней мере, меньшие, чем из других электролитов, внутренние напряжения.

Таблица 43

Влияние аниона на внутренние напряжения в различных никелевых электролитах

Электролит	Внутреннее напряжение (кгс/см²) при толщине покрытия, мкм	
	2,5	25
Сульфамат	1120	600
Фторборат	1820	1200
Сульфат	1960	1620
Хлорид	2590	2310
Бромид	1428	930

В табл. 43 показано влияние аниона никелевой соли из различных электролитов с одномолярной концентрацией по никелю и 0,5-м. по борной кислоте на внутренние напряжения никелевых осадков, полученных при температуре 25° С, $D_к$=3 А/дм², pH=4.

11. Покрытие «черным никелем»

В некоторых случаях никелированные изделия должны иметь черный цвет. Покрытие «черным никелем» чаще всего применяют для латунных изделий, причем лучшие результаты получаются, если эти изделия предварительно покрывают медью. «Черный никель», осажденный непосредственно на железо, плохо сцепляется, поэтому железные и стальные изделия предварительно покрывают медью или никелем. Однако в целях защиты изделий от

коррозии лучше применять цинковую прослойку. Стальные изделия, предварительно покрытые цинком, а затем «черным никелем», показывают при испытании на коррозию солевой струей такую же стойкость, как если бы они были покрыты одним цинком.

Детали процесса электроосаждения «черного никеля» были исследованы рядом авторов. Черный никель состоит в основном из никеля, цинка и серы, причем последняя, по-видимому, входит в состав интерметаллида Ni_3S_2.

Лучшие результаты получаются в присутствии роданистых солей:

60 г/л $NiSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, 7,5 г/л $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$,
15 г/л NaCNS.

Анализы осадков, получающихся в этих электролитах, обычно расходятся, очевидно, вследствие различной степени нейтральности исходных компонентов и колебаний поляризующего напряжения. Малейшие изменения напряжения оказывают влияние на химический состав, а следовательно, и на цвет «черного никеля». Лучшие результаты получаются при общем падении напряжения на ванне в 0,5—0,7 В, в то время как при 1,5—2 В осадок получается светлым.

Таким образом, при осаждении «черного никеля» приходится уделять большее внимание напряжению, чем плотности тока; последняя обычно невелика и равна примерно 0,1 А/дм^2.

Хорошие покрытия, получающиеся в ваннах, имеющих в своем составе роданиды, содержат 40—60% Ni, 20—30% Zn, 10—14% S и 10% (или больше) органических соединений неопределенного состава. Последние, по-видимому, получаются от разложения при электролизе роданидов. Отношение серы к никелю обычно бывает меньше, чем соответствующее сернистому никелю. Таким образом, «черный никель» представляет собой, вероятно, смесь сульфида никеля, металлического никеля, цинка и органического вещества.

12. Химическое никелирование

Наряду с широко применяемым электролитическим никелированием в последнее время большое внимание уделяется химическому никелированию, осуществляемо-

му без электрического тока — при помощи химического восстановителя. Принципиально способность гипофосфористой кислоты восстанавливать металлы из растворов их солей была известна еще в середине прошлого столетия, однако промышленный метод химического никелирования был разработан в середине сороковых годов текущего столетия. Главной отличительной особенностью процесса является возможность нанесения равномерных по толщине покрытий на любые участки изделий сложного профиля. Никелевые покрытия, восстановленные гипофосфитом, содержат около 15% фосфора и по своим физико-химическим свойствам существенно отличаются от электроосажденного никеля, не содержащего фосфора. Химически восстановленный никель отличается высокой коррозионной стойкостью и твердостью, которая может быть значительно повышена в результате термической обработки.

Восстановление никеля гипофосфитом может быть представлено реакцией:

$$NiCl_2 + NaH_2PO_2 + H_2O \rightarrow Ni + NiH_2PO_3 + 2HCl.$$

Одновременно происходит гидролиз гипофосфита с выделением водорода

$$NaH_2PO_2 + H_2O \rightarrow NaH_2PO_3 + H_2.$$

Выделение никеля гипофосфитом самопроизвольно протекает на никеле, кобальте, палладии, железе и алюминии. На других металлах, например меди, требуется предварительное нанесение тонкого слоя никеля контактным методом или палладия методом погружения на несколько секунд изделий в подкисленный раствор хлористого палладия. Такие металлы, как свинец, кадмий, цинк, олово, висмут и сурьма не удается химически никелировать даже при использовании этих методов.

Скорость образования никелевого покрытия в сильной степени зависит от температуры раствора: при 98° С за 30 мин толщина покрытия равна примерно 10 мкм. В сильной степени скорость процесса определяется кислотностью, резко падая по мере повышения содержания свободной кислоты. Так как при взаимодействии никелевой соли с гипофосфитом освобождается кислота, то необходимо раствор буферировать с таким расчетом, чтобы pH поддерживать в пределах 5,0—5,5. Меньшее распространение имеют растворы со щелочной реакцией, в

которых pH поддерживается на уровне 8,5—9. Такие растворы, в частности, иногда используют для химического никелирования алюминиевых деталей.

Таким образом, составы никелевых растворов состоят из трех компонентов: 30 г/л никелевой соли ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$ или $NiSO_4 \cdot 7H_2O$), 10 г/л гипофосфита натрия ($NaH_2 \cdot PO_2 \cdot 10H_2O$) и 10 г/л уксуснокислого натрия (CH_3COONa) или какой-нибудь другой буферной соли.

Гипофосфит не полностью используется для восстановления металлического никеля, бо́льшая его часть разлагается водой с выделением водорода. В зависимости от соотношения покрываемой поверхности и объема раствора, а также от некоторых других условий проведения процесса степень полезного использования гипофосфита может колебаться, однако в среднем коэффициент использования гипофосфита принимают равным 40%.

Твердость химически восстановленного никеля повышается после 10—15-мин. нагрева при температуре 400° С до 800 кгс/мм^2. Нагрев при более высокой температуре приводит к снижению твердости до начальной, которая все же несколько выше твердости электролитически осажденного никеля.

Главным достоинством химически восстановленного никеля является равномерное распределение его на участках изделий такого сложного профиля, для которых электролитическое никелирование сопряжено порой с непреодолимыми трудностями. Но наряду с этим достоинством, химически осажденный никель отличается хрупкостью и в толщинах, превышающих 10 мкм, выкрошивается при изгибе или ударе. По-видимому, с этим связано также недостаточное сцепление химически восстановленного никеля в толщинах порядка 20—30 мкм. Благодаря высокой твердости термически обработанного химического никеля и низкого коэффициента трения, изделия, подвергнутые химическому никелированию, хорошо сопротивляются износу при трении.

Пористость покрытий из химически восстановленного никеля примерно такая же, как у гальванического никеля, а химическая стойкость несколько больше.

После предварительного погружения в растворы хлористого палладия и двухлористого олова представляется возможным химическим методом покрывать никелем неметаллические изделия из кварца, ультрафарфора, пьезокерамики, германия, кремния, текстолита и др.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КОБАЛЬТА И ЕГО СПЛАВОВ

Значения стандартных потенциалов никеля и кобальта достаточно близки, а катодная поляризация кобальта выражена несколько слабее, чем никеля. По этой причине кобальт, присутствующий в электролите никелирования, выделяется на катоде предпочтительно перед никелем в тем большей степени, чем ниже плотность тока, выше температура и больше интенсивность перемешивания. В сернокислом электролите, содержащем равное количество никеля и кобальта, катодный осадок содержит до 99% Co.

Для электроосаждения кобальта применимы те же электролиты, что и для никелирования — сульфатные, хлоридные, фторборатные, сульфаматные. Были предложены также щелочные электролиты, которые готовили добавлением к сульфатным моно-, ди- и триэтаноламина, но эти электролиты не получили сколько-нибудь значительного промышленного применения.

Необходимо отметить, что покрытия из сплавов кобальта имеют более широкое применение, чем чисто кобальтовые покрытия, что объясняется в значительной степени техническими и экономическими соображениями. До 1956 г. на мировом рынке стоимость кобальта в 3—5 раз превышала стоимость никеля, но в период 1956—1959 гг. стоимость кобальта резко понизилась, в то время как никель значительно подорожал, что способствовало увеличению потребления кобальта в различных сплавах. Во время 1-й мировой войны кобальт вытеснил никель в производстве покрытий, но в середине тридцатых годов появились промышленные установки для блестящего никелирования путем введения в электролит 5% Co. Такие покрытия успешно применялись для никелирования автомобильных бамперов, поскольку они значительно пластичнее, чем покрытия, полученные при введении в электролит органических блескообразователей. Никель-кобальтовые покрытия примерно в одинаковом соотношении отличаются большой твердостью и, поддерживая постоянными состав электролита и режим электролиза, можно наращивать слои сплава в 2—3 мм, которые, в частности, могут быть использованы для изготовления оформляющих вставок при прессовании изделий из пластмасс гальванопластическим методом, а

также в других случаях, где требуется наращивать относительно толстые, пластичные и твердые слои сплава.

В последнее время промышленное применение получил богатый кобальтом сплав с вольфрамом и фосфором, поскольку такие сплавы сохраняют свою твердость при высокой температуре. Покрытия на основе кобальта начали применять в производстве элементов памяти электронно-вычислительных устройств.

Сульфат кобальта, и в особенности двойная серноаммиачная соль кобальта, более растворима, чем соответствующие соли никеля. По этой причине из двойной серно-аммиачной соли можно выделять кобальт с 100%-ным выходом по току, в то время как никель из такого электролита едва выделяется с выходом по току, равным 95%. Сплавы кобальта с вольфрамом и молибденом обычно выделяются с выходом по току, равным 30—50%. Выход по току в кобальтовых ваннах повышается с увеличением концентрации металла в электролите и с повышением pH. Для получения из сульфатных электролитов гладкого кобальтового покрытия с высоким выходом по току надо поддерживать концентрацию кобальта в пределах 65—100 г/л, а pH — в пределах 3,5—4. Снижение pH в менее концентрированных по кобальту электролитах при температуре 20—30° С приводит к значительному уменьшению выхода по току, причем этот эффект значительно больше, чем в ваннах никелирования.

Как и в никелевых электролитах для буферирования, вводят борную кислоту; хлориды необязательны, так как кобальтовые аноды не пассивируются.

Ниже приведены составы типовых электролитов для покрытия кобальтом и его сплавами с никелем, вольфрамом, молибденом и фосфором (в г/л) и режимы процесса:

Сульфатные электролиты:

$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	330—565
H_3BO_3	30—45
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	45
NaCl или KCl	3—5
температура, °С	35—38
$D_к$, А/дм^2	2,15—5,0

Хлористые электролиты:

$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	300—430
H_3BO_3	30—45
HCl до pH	2,3—4,0

температура, °С	52—71
$D_к$, А/дм²	5—6,5
Сульфатноаммонийные электролиты:	
$Co(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	175—200
H_3BO_3	25—30
pH	5,0—5,2
температура, °С	25
$D_к$, А/дм²	6,5
Фторборатные электролиты:	
$Co(BF_4)_2$	116—154
H_3BO_3	15
HBF_4 до pH	3,5
температура, °С	49
$D_к$, А/дм²	6,5
Сульфаматные электролиты:	
$Co(SO_3 \cdot NH_2)_2$	450
$HCONH_2$, мл/л	30
смачиватель	0,375
температура, °С	20—50
$D_к$, А/дм²	1,6—16
Сплавы кобальта с 50% Ni:	
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	29
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	300
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	50
H_3BO_3	30
Смачиватель, % (объемн.)	0,5
H_2SO_4 до pH	3,7—4
Температура, °С	66
Катодная плотность тока, А/дм²	3,8
Аноды	Co и Ni
Тип ванны	С движущимися штангами
Сплавы кобальта с 30% W:	
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	100
$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	45
$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	400
NH_4Cl	50
NH_4OH до pH	8,5—8,7
Температура, °С	82—90
Катодная плотность тока, А/дм²	2,2—5
Аноды	Co + 30 % W
Сплавы кобальта с 40% Mo:	
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	85
Na_2MoO_4	48
$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5H_2O$	100
NH_4OH до pH	10,5
Температура, °С	25
Катодная плотность тока, А/дм²	10

Аноды	Co
Сплавы кобальта с 21% Mo и 13% W:	
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	65
$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	53
$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	17
$H_3C_6H_5O_7$	70
NH_4OH до pH	4,0
Температура, °C	25
Катодная плотность тока, А/дм^2	5
Сплавы кобальта с 5% P:	
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	180
H_3PO_4	50
H_3PO_2	15
$Co(CO_3)_2$ до pH	0,05—2
Температура, °C	75—95
Катодная плотность тока, А/дм^2	5—40
Аноды	Co

Вместе с ванной Уоттса для электроосаждения никеля в литературе рекомендуются хлористые ванны, хлорид-гипофосфитные, сульфаматные, пирофосфатные и щелочные ванны, содержащие триэтаноламин.

Электролиты для осаждения сплавов вольфрама и молибдена содержат лимонную кислоту или другие гидроокиси, алифатические кислоты в качестве комплексообразователей. При наличии таких соединений получаются плотные, без трещин вольфрамовые сплавы. Для предупреждения хрупкости и образования трещин в сплавах, содержащих молибден, требуются более эффективные комплексообразователи. Ионы аммония предупреждают резкое снижение выхода по току при электроосаждении вольфрамсодержащих сплавов, хотя некоторым удавалось осаждать подобные сплавы, регулируя pH при помощи едкого натра. Из нейтральных или слабо щелочных растворов (pH=7,0÷8,5) можно получать покрытия из плотных сплавов с содержанием 40—65% W. Из слабо кислых растворов осаждаются пористые сплавы с содержанием 36—50% W. Содержание вольфрама в электроосажденном сплаве зависит от концентрации вольфрамат-ионов в электролите.

Сплав с содержанием 35% молибдена может осаждаться как из кислых, так и щелочных растворов с выходом по току около 45%.

Кобальтфосфорные сплавы могут осаждаться из раствора хлористого кобальта, содержащего фосфорную

или фосфористую кислоту или обе кислоты вместе. pH доводят до 0,5—2 при помощи карбоната кобальта. Содержание фосфора в осадке может колебаться в пределах 1—12% в зависимости от концентрации фосфористой кислоты в электролите.

Различными авторами предложено соосаждение кобальта с железом, рением, серебром, медью, оловом, титаном, марганцем из различных электролитов.

13. Блестящие кобальтовые покрытия

Зеркально-блестящие покрытия можно получать при добавлении в сульфатаммониевокобальтовые электролиты в качестве блескообразователей свинцовых золей, гидрохинона, гидросульфита натрия, формальдегида с сульфатом кадмия. Хотя при этом в покрытии после достижения определенной толщины появляются трещины, оно хорошо защищает от коррозии. Блескообразователями при электроосаждении кобальта может также служить гипосульфит и *p*-аминофенол.

При электроосаждении кобальтникелевых сплавов, богатых никелем, блескообразователями могут служить формальдегид и муравьинокислый никель. Замена последней соли муравьинокислым натрием способствует получению пластичных покрытий. Для уменьшения внутренних напряжений с 4000 до 500 кгс/см^2 в таких же сплавах, богатых кобальтом, рекомендуется вводить в электролит 1,4 г/л сахарина.

Режим. Хотя в ранних публикациях при электроосаждении кобальта из сульфатных и хлоридных электролитов рекомендовалось поддерживать повышенную плотность тока, более поздние публикации рекомендуют более низкие плотности тока в целях предупреждения образования грубых и темных покрытий. Периодическое изменение направления тока обеспечивает получение блестящих покрытий в отсутствие блескообразователей. В хлоридных электролитах, содержащих борную кислоту, оптимальный режим реверсирования $^1/_{25}$ с. в прямом направлении и $^1/_{125}$ с. в обратном направлении.

Изменение плотности тока, температуры и интенсивности перемешивания при электроосаждении сплавов кобальта с никелем, вольфрамом, молибденом и фосфором из сульфатных электролитов существенно влияет на состав сплава. Меньший эффект наблюдается при элек-

троосаждении этих сплавов из сульфаматных электролитов и едва заметно меняется состав сплавов при электроосаждении их из хлористых электролитов. Для электроосаждения кобальтвольфрамовых сплавов с хорошим выходом по току необходимо поддерживать температуру 82—90° С. Понижение температуры до 60° С приводит к снижению выхода по току с 90 до 25%.

Для кобальтфосфористых сплавов рекомендуется температура порядка 75—95° С, а для кобальтмолибденовых сплавов только 25—40° С.

Кобальт менее склонен к пассивации, чем никель, и хуже сопротивляется коррозии. Эта особенность проявляется при сопоставлении покрытий Ni—Cr и Co—Cr; под воздействием атмосферы, содержащей ионы хлора, выступают продукты коррозии кобальта.

Ферромагнитные свойства никелькобальтовых сплавов находятся в соответствии с их структурой. Магнитные свойства и, в частности, коэрцитивная сила никелькобальтовых сплавов зависит от их состава. Ниже приводятся эти данные:

Содержание никеля, %	0	9,7—16,7	17,9—34,1	34,7—52,2
Коэрцитивная сила, Э	114	171	256	159

Рядом исследователей была констатирована смесь гранецентрированной и гексагональной плотноупакованной решетки, в то время как для никеля характерна только гранецентрированная решетка. Для кобальта, осажденного при низкой плотности тока, обнаруживается большая степень ориентации, в то время как при высоких плотностях тока она не обнаружена.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА

Хотя технология электроосаждения железа была разработана свыше 100 лет назад в России академиком Б. С. Якоби и его сотрудниками, этот процесс имеет до сих пор ограниченное применение, несмотря на низкую стоимость железа и его соединений. На различных этапах развития процесс железнения, который часто называют «осталиванием», находил и сейчас находит разнообразное применение. Издавна процесс применяется в

полиграфической промышленности. Во время 1-й мировой войны немцы применяли процесс с целью замены меди в производстве гранатных поясков, гальванопластическим методом производили железные трубы, применяли процесс для ремонта и восстановления размеров деталей машин. Для этих последних целей процесс был сравнительно скоро заменен хромированием. До развития процесса производства пермаллоевых сплавов с высокими магнитными характеристиками электролитное железо, отличающееся определенными магнитными свойствами, находило применение в производстве сердечников индивидуальных катушек.

Во время второй мировой войны железнение интенсивно применялось в производстве стереотипов и других объектов полиграфии с целью экономии меди и никеля. В США некоторое время изготовляли гальванопластически формы для прессования изделий из резины, стекла и пластмасс, но этот процесс, по-видимому, вследствие нерентабельности был отставлен. Сравнительно широкое применение находит электролитическое производство железного порошка для металлургических целей.

Несмотря на то, что в ряде областей процесс электроосаждения железа применялся лишь кратковременно, необходимо отметить, что интерес к этому процессу не пропал и в настоящее время он применяется то в одной, то в другой области. В частности, можно отметить производство матриц для штамповки грампластин, производство листового железа с низкой магнитной коэрцитивностью и т. п. При этом всегда руководствуются относительной дешевизной железа и достаточными его запасами.

В зависимости от назначения можно осаждать твердое и хрупкое железо, которое в результате термообработки становится мягким и ковким, или мягкое и пластичное железо, которое в результате цементации, цианирования и азотирования приобретает поверхностную твердость. Электроосажденное железо вследствие высокой степени чистоты относительно лучше сопротивляется коррозии. Оно хорошо противостоит действию расплавленной щелочи и водных ее растворов.

С электрохимической точки зрения железо является аналогом никеля и кобальта — большая катодная поляризация при разряде ионов железа наряду с незначительным перенапряжением водорода на нем. Отсюда

Таблица 44

Состав и режим электролитов железнения

Тип раствора	Концентрация компонентов, г/л	Температура, °С	pH	Катодная плотность тока, А/дм²
	Ванны для гальваностегии			
Сульфатный	350 $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$	25	2,8—3,4	2
	250 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 120 $(NH_4)_2SO_4$	60	2,1—2,4	6—10
	Тот же	25	4—5,5	2
Горячий хлористый	300 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, 335 $CaCl_2$	90	0,8—1,5	6,5
Фторборатный	226 $Fe(BF_4)_2$, 10 NaCl	55—60	2,0—3,0	2—10
	Ванны для гальванотипии			
Хлористые	240 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, 180 KCl,	25—40	5,0—5,5	2—5
Сульфатно-хлорные	250 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 42 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, 20 NH_4Cl	40—43	3,5—5,5	5—10

большая чувствительность процесса к концентрации ионов водорода в электролите и к температуре: чем больше концентрация ионов водорода в электролите и ниже температура, тем меньше допустимая плотность тока. При высокой концентрации ионов водорода и высокой температуре можно применять высокую плотность тока при достаточно высоком выходе по току. В отличие от никелевых и кобальтовых электролитов в железных электролитах наблюдается легкое окисление двухвалентных ионов железа и переход их в трехвалентные. Наличие их в заметных количествах обусловливает образование хрупких и темных осадков.

До последнего времени железнение осуществлялось из сернокислых или хлористых электролитов и их смеси. В последние годы значительное применение получили фторборатные электролиты. Различными исследователями предлагались и другие электролиты, которые широкого применения не получили. В табл. 44 приводится состав и режим наиболее часто применяемых электролитов.

14. Сульфатные электролиты железнения

Из сульфатных электролитов обычно получаются гладкие, светло-серые осадки. В них не наблюдается тенденция к питтингообразованию и удается получать толстые осадки. Однако эти электролиты имеют и существенный недостаток — получающиеся в них осадки отличаются значительной хрупкостью. В отличие от хлористых электролитов, работающих только при высокой температуре, сернокислые электролиты работают при комнатной температуре.

К раствору сульфата железа (II) можно добавлять сульфаты щелочных металлов или магния или применять двойную железоаммонийную соль, которые успешно применяют при ремонте и восстановлении размеров деталей машин, а также в полиграфической промышленности. Введение в электролит с высоким значением pH небольшого количества фторбората аммония облегчает фильтрацию накапливающегося трехвалентного железа при осаждении его едким натром. Что касается ионов аммония, то по аналогии с их влиянием на свойства никелевых покрытий при добавлении к раствору сульфата железа они способствуют получению более твердых осадков. Кроме того, ионы аммония задерживают скорость окисления двухвалентных ионов железа в трехвалентные.

Необходимо учесть тот факт, что трехвалентные ионы железа выпадают в осадок при pH около 3,5, в то время как двухвалентные ионы имеют pH гидратообразования около 6. Даже в тщательно восстановленных электролитах при сравнительно низких значениях pH в результате окисления кислородом воздуха присутствует незначительное количество трехвалентных ионов. При достижении pH электролита значения 3,5 раствор темнеет, а осадки становятся напряженными, вероятно, в результате включения в железный осадок основных солей. При более низких по сравнению с рекомендуемыми значениями pH заметно снижается выход по току и возрастают внутренние напряжения.

В области высоких значений pH в электролите устанавливается постоянная концентрация трехвалентного железа в соответствии с произведением растворимости гидроокиси железа. Электролит при таких значениях мутнеет, но это не способствует повышению шерохова-

тости, а в случае необходимости осаждать слои большой толщины раствор необходимо фильтровать. При высоких значениях pH (4,0—5,0) улучшается кроющая способность электролита, а осадки менее напряжены.

При повышенной температуре мутнение раствора в результате окисляющего действия воздуха интенсивнее происходит при повышенных значениях pH. Поэтому для повышенной температуры рекомендуется поддерживать только низкие значения pH. Но при повышенной температуре можно повысить плотность тока, однако это дает положительный результат только при температуре, не превышающей 60° С. Из сульфатных электролитов не удается получать пластичные покрытия даже при температуре кипения.

15. Хлористые электролиты

Главным характерным отличием хлористых электролитов является пластичность осадков, полученных при температуре, превышающей 85° С. Наибольшее распространение имеет электролит, известный под названием Лангбейн — Фишеровского и состоящий из хлористых солей железа и кальция. При 25° С из такого электролита получаются темно-окрашенные, твердые и напряженные осадки. С повышением температуры электролита осадки становятся светлее и мягче. Роль хлористого кальция объясняется гигроскопическим характером, что уменьшает выпаривание воды из электролита. Высокая плотность тока допускается при сильно концентрированном растворе хлорида железа (400—500 г/л $FeCl_2 \cdot 4H_2O$). При повышенной температуре и кислотности получаются хорошие осадки при плотности тока 30 А/дм^2.

Вместо хлористого кальция в электролит можно вводить хлориды щелочных и щелочноземельных металлов. Роль двухлористого марганца в электролитах железнения, по рекомендации многих исследователей, сводится к защите от окисления железной соли и к измельчению размеров зерна. Большие концентрации этой соли рекомендуются для покрытия деталей машин. Введение в небольших концентрациях $AlCl_3$, $BeCl_2$ или $CrCl_2$, по мнению некоторых исследователей, способствует получению более мягких и пластичных осадков.

В табл. 45 приведены механические свойства электроосажденного железа.

Таблица 45

Механические свойства электроосажденного железа

Тип электролита	Рабочие условия			Сопротивление разрыву, кгс/см²	Удлинение, %	Твердость *HB*, кгс/см²	Напряжение, кгс/см²
	pH или кислотность	температура, °С	плотность тока, А/дм²				
$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$	3,4	20	0,5	—	—	263	—
	3,4	20	2,0	—	—	354	—
	4,4	19	0,5	—	—	182	—
	4,4	41	5,0	—	—	240	—
$FeCl_2+CaCl_2$	0,01-н.	90	6,0	3900	20	—	—
	0,05-н.	95	—	—	—	—	560
	0,5-н.	95	—	—	—	—	2810
	0,5-н.	65	—	—	—	—	5620
5-н. $FeCl_2$	0,06-н.	97	10	5130	5	167	—
	0,06-н.	100	10	4280	18	135	—
	0,04-н.	100	20	7650	0	228	—
	0,10-н	100	20	5760	13	182	—
	0,13-н.	102	30	5130	5	155	—
$FeCl_2+MnCl_2$	1,6	97	10	3580	44	—	—
	1,9	88	10	4780	12	—	—
Сульфатно-хлоридный [1]	3,5	43	6,5	—		500	—
	5,6	43	6,5	—		780	—

[1] Осадки из сульфатных и хлоридных электролитов после отжига при 900° С имеют сопротивление разрыву 3160 кгс/см², удлинение 40% и твердость $HB = 70 \div 90$ кгс/см².

16. Фторборатные электролиты

Хотя фторборатные электролиты железнения известны давно, но интерес к ним возрос лишь после того, как промышленность начала производить необходимые соли и другие компоненты электролита. Состав этих электролитов приведен в табл. 44; помимо фторбората железа, в электролите имеются в свободном виде борфтористоводородная и борная кислоты.

Осадки, полученные из фторборатных электролитов, в значительной степени похожи на осадки из сульфатных электролитов. По своим физическим свойствам железные осадки в значительной степени напоминают никелевые. Последние имеют минимальную прочность на разрыв, твердость и внутренние напряжения при электроосаждении их из раствора со значениями pH около 4, причем значения этих показателей повышаются как при повышении, так и при понижении pH. Такая же закономерность наблюдается при электроосаждении железа.

Аноды. Рекомендуется применять аноды высокой чистоты в виде слитков, проката или шведского железа; иногда применяют и чугунные аноды. Все они анодно хорошо растворяются, но существенным недостатком является шлам, который оседает на поверхности покрываемых изделий, сообщая им шероховатость. По этой причине необходимо аноды помещать в чехлы, которые задерживают шлам и не реагируют с электролитом. Для этой цели очень подходит синий африканский асбест, но он дефицитен. Обычный белый асбест скоро изнашивается. Можно применять стекловолокно, но не для фторборатных электролитов, в которых оно разрушается. Для этих целей применяют также некоторые устойчивые синтетические материалы.

Глава XII. ХРОМИРОВАНИЕ

1. Общие сведения

Исследования в области электролитического осаждения хрома из растворов его трехвалентных солей проводились еще во второй половине XIX столетия, а из растворов хромовой кислоты — только с начала XX столетия. Промышленное применение хромирование получило в двадцатых годах текущего столетия.

В настоящее время ни один гальваностегический процесс не имеет столь разнообразного применения, как хромирование. Установки для хромирования имеются почти на всех более или менее крупных машиностроительных и приборостроительных заводах.

Главными особенностями электролитического хрома, которые и послужили причиной широкого его распрост-

ранения, являются высокая химическая стойкость и сопротивление механическому износу.

Хром, как известно, в ряде напряжений стоит в группе электроотрицательных металлов (выше железа), но благодаря сильно выраженной способности пассивироваться он приобретает свойства благородных металлов. Органические кислоты на него не действуют, он хорошо противостоит азотной кислоте. В атмосфере воздуха хром совершенно не меняет цвета. В противоположность серебру на него не действует сероводород. Осажденный на предварительно отполированную поверхность хром имеет зеркальный блеск и серебристый с синеватым отливом цвет. Хромовые отложения жароустойчивы и начинают изменять свой цвет при 480—500° С. Отражательная способность хромовых осадков несколько ниже серебряных, зато она отличается постоянством и со временем не меняется.

Твердость полученных при надлежащих условиях хромовых осадков достигает 1000 единиц по Бринелю. Хромовые отложения удается получить сплошными (на глаз) в самых тонких слоях — стотысячных долях миллиметра.

Осадить электролитическим путем хром можно почти на все металлы, зато другие металлы, электролитически осажденные на хром без специальных методов его активирования, плохо сцепляются.

На перечисленных здесь особенностях электролитического хромирования мы ниже остановимся подробнее, пока воспользуемся этими данными, чтобы определить те области, где хромирование может с успехом применяться.

Хромирование проводят с двумя основными целями: сохранить красивый блестящий вид поверхности и повысить сопротивление механическому износу.

Несмотря на высокую химическую стойкость, хром не обеспечивает надежной защиты железа от коррозии. Причиной этого является то, что в гальванической паре хром — железо, которая образуется в открытых местах, железо является анодом. Поэтому вместо непосредственного хромирования применяют предварительное никелирование или более экономичное тройное покрытие: медь — никель — хром. Толщина слоя хрома при этом бывает очень незначительной — доли микрона. В больших масштабах таким методом сейчас хромируют бле-

стящие части автомобилей, велосипедов, трамвайных и железнодорожных вагонов, различные измерительные приборы, водо- и паропроводную арматуру, пишущие машины, часы и т. д.

Хром широко применяют вместо серебра в производстве рефлекторов. Имея более низкий коэффициент отражения, чем серебро, хром имеет перед ним то преимущество, что он не тускнеет со временем.

В производстве стекла хром применяют для покрытия форм, благодаря чему значительно увеличивается срок их службы.

Большой эффект дает хромирование штампов и матриц при изготовлении различных изделий из резины, кожи и пластических масс. Здесь сочетаются химические и механические свойства хрома.

В производстве клише и стереотипов хром оказывает неоценимую услугу. Хромирование стереотипов поверх никеля значительно увеличивает срок службы их; хромовый слой при этом не превышает 0,005 мкм и по мере износа его можно восстанавливать.

Для защиты от механического износа трущихся поверхностей хромирование широко применяют в машиностроении, авиамоторостроении, на транспорте. Хромированию успешно поддаются цилиндры двигателей внутреннего сгорания и поршневые кольца; сопротивление износу хромированных цилиндров по сравнению с нехромированными повышается в несколько раз.

С большим успехом хромирование применяется для предельных калибров. Срок службы при этом увеличивается в 5—10 раз. Калибры предварительно соответствующим образом обрабатывают, причем при доводке размеров учитывают наращивание определенной толщины хромового слоя; после износа остающийся хром с калибров снимают и вновь наращивают.

В инструментальном деле хромирование приобретает все большее и большее значение. Правда, встречаются значительные затруднения при хромировании режущих инструментов вследствие хрупкости хрома и склонности его к скалыванию с острие, но применением специальных «защитных» катодов эти затруднения в значительной степени устраняются. Во всяком случае хромирование такого инструмента, как сверла, метчики, развертки, дает вполне удовлетворительные результаты.

2. Некоторые особенности и вопросы теории электроосаждения хрома

По сравнению с другими гальваностегическими процессами хромирование имеет ряд существенных особенностей:

1. В большинстве электролитов, применяемых в гальванотехнике, главным компонентом является соль осаждающегося металла; при промышленном хромировании главным компонентом электролита является хромовая кислота (точнее ее ангидрид).

2. Наряду с основным компонентом в электролите должны присутствовать в определенном соотношении посторонние анионы (SO_4^{2-}, F^-, SiF_6^{2-}).

3. Минимальная плотность тока, при которой начинается электроосаждение металлического хрома, в сотни и тысячи раз больше, чем в других процессах электроосаждения металлов (Zn, Cd, Fe, Ni, Sn, Pb, Cu, Ag, Au и др.).

4. Электроосаждение хрома более чувствительно к режиму — температуре и плотности тока, — чем какой либо другой гальваностегический процесс. Эти параметры оказывают существенное влияние не только на количественные показатели (выход металла по току и др.), но и на структуру и свойства осадков. При соблюдении определенного режима можно получать на блестящей подложке светлые осадки хрома в слоях значительной толщины без введения в электролит специальных блескообразователей.

5. В отличие от других процессов электроосаждения металлов при хромировании выход металла по току при постоянном составе электролита резко снижается по мере повышения температуры.

Помимо этих основных особенностей, процесс хромирования отличается малой чувствительностью электролита к примесям ионов других металлов, исключительно неравномерным распределением металла на поверхности покрываемых изделий и др.

Открытию современных электролитов на основе хромовой кислоты предшествовали длительные изыскания подходящих электролитов на основе соединений хрома низшей валентности. Дело в том, что электрохимический эквивалент хрома в растворах хромовой кислоты равен 0,323 г/А·ч. Учитывая, что выход металла по току в этих

электролитах часто составляет лишь 10—12%, фактически за 1 А·ч выделяется 0,032—0,038 г хрома, т. е. в 30 раз меньше, чем никеля, в 37 раз меньше, чем меди из кислых электролитов и в 125 раз меньше, чем серебра. Единственная возможность компенсировать этот неблагоприятный фактор — это повысить плотность тока.

В растворах трехвалентного хрома электрохимический эквивалент вдвое больше, чем в растворах хромовой кислоты, и выход по току в 4—5 раз больше. Однако несмотря на многие исследования, подобные электролиты не нашли промышленного применения в гальванотехнике. Для электрометаллургических целей можно осуществлять процесс с изолированием анодного пространства от катодного пористой диафрагмой. При pH=2,45÷2,65, температуре около 60° С, плотности тока 8,5 А/дм^2 выход по току в расчете на восстановление $Cr^{3+} \rightarrow Cr^0$ равен примерно 60%. Однако получающийся таким способом хром содержит 0,15—0,32% кислорода (0,4—1% Cr_2O_3), который сильно снижает его механические свойства и делает непригодным для гальваностегических целей.

До промышленного внедрения хромирования были проведены многочисленные исследования, посвященные теории восстановления шестивалентных ионов хрома на катоде до металла. Эти исследования, продолжающиеся и в настоящее время, ведутся в двух направлениях:

1. Промежуточное восстановление шестивалентных ионов хрома до трех- и двухвалентных ионов и до металла.

2. Непосредственное восстановление шестивалентных ионов хрома до металла.

Оба эти направления поныне имеют своих последователей и противников — полная ясность до сих пор не внесена.

Большое число опытов, проведенных в растворах различной концентрации с электродами из платины, железа и хрома, привело к убеждению, что поляризационная кривая восстановления ионов хромовой кислоты до металла состоит из четырех ветвей. По Либрайху, каждой ветви поляризационной кривой соответствует свой электрохимический процесс, который в общем сводится к промежуточному восстановлению шестивалентных ионов до трех- и двухвалентных; последние восстанавливаются атомарным водородом до металла. Согласно

этой теории металлический хром выделяется на катоде одновременно с восстановлением ионов водорода.

Последующие исследования в области теории электровосстановления растворов CrO_3 проводились в присутствии SO_4^{2-} или других анионов. Заслуживает упоминания исследование представителя этого направления ступенчатого восстановления растворов CrO_3, согласно которому выделению металлического хрома предшествует восстановление до Cr^{3+} и Cr^{2+}. В результате диффузии часть Cr^{2+} окисляется до Cr^{3+}, часть восстанавливается до металла. Вследствие значительного повышения pH прикатодного слоя достигается произведение растворимости и выпадают частицы гидрата закиси хрома: $Cr^{2+}+2OH^-\rightarrow Cr(OH)_2$.

Эти частицы несут положительный заряд и направляются к катоду. При достаточном насыщении ими катодной поверхности возможно их восстановление атомарным водородом: $Cr(OH)_2+2H\rightarrow Cr+2H_2O$.

Если pH прикатодного слоя достигает чрезмерно высоких значений, то наряду с металлическим хромом в осадок может включаться гидрат закиси. Если образуется очень много атомарного водорода, в осадок включается много гидридов.

По мнению других авторов, концентрация Cr^{3+} и pH в прикатодном слое достигают таких размеров, при которых образуется комплексный дисперсоид, состоящий из Cr^{3+} Cr^{6+} и H_2O. Этот дисперсоид создает в прикатодном слое коллоидную мембрану такого состава и структуры, которые соответствуют определенному значению pH и изоэлектрической точке системы.

При более низких значениях pH осаждающийся хром имеет объемноцентрированную кристаллическую решетку. В промежуточных интервалах, близких к изоэлектрической точке, осаждается гидрид с гексагональной решеткой. При pH, лежащих выше изоэлектрической точки, кристаллизуется гидрид с гранецентрированной кубической решеткой.

Таким образом, гранецентрированная и гексагональная структуры — не модификации, а гидриды хрома.

В растворе тщательно очищенной хромовой кислоты поляризационные кривые не имеют перегибов. Было установлено, что на угольном катоде подъем поляризационной кривой начинается при потенциале, на 1,3 В превышающем потенциал выделения водорода, который

в этих условиях равен — 0,28 В. На платине кривая проходит через максимум (что объясняется окислением платины хромовой кислотой).

Из тщательно очищенного раствора хромовой кислоты при соответствующих значениях потенциала и плотности тока получается порошкообразный черный хром с ничтожным выходом по току. При введении в электролит посторонних анионов, в частности SO_4^{2-}, получаются примерно такие же кривые, как и в случае загрязненной хромовой кислоты.

В то время как одни исследователи утверждали, что на каждой ветви кривой происходит определенный процесс, другие исходили из уплотнения и разрыхления диафрагмы, которой приписывалась формула

$$\begin{matrix} Cr=(OH)_2 \\ \diagdown \\ \quad CrO_4 \\ \diagup \\ Cr=(OH)_2 \end{matrix}$$

Диафрагма, состоящая из хроми-хромата, препятствует дальнейшему восстановлению шестивалентных ионов хрома; она проницаема лишь для малых ионов водорода. В отсутствии посторонних анионов диафрагма может разрушиться только механически выделяющимся водородом, причем при низких потенциалах Cr (VI) восстанавливается до Cr (III), который тут же связывается в хромат, и диафрагма утолщается. В присутствии SO_4^{2-} (или другого подходящего аниона) химический эффект совпадает с механическим. Идеальная диафрагма может существовать только на абсолютно гладких поверхностях. Практически на электродах имеются царапины или острия, где диафрагма разрыхляется, и $HCrO_4^-$ или $Cr_2O_7^{2-}$ могут электростатически или путем диффузии проникнуть через нее. Этим было объяснено то обстоятельство, что на гладких, тщательно отполированных электродах, не наблюдается прохождение тока в растворах чистой хромовой кислоты до начала выделения водорода.

Каспер [1] также исходил из теории непосредственного восстановления Cr (VI) до металла, но по-иному объяснял этот механизм. Он впервые попытался дать теорети-

[1] Casper C. J. Res. Nation Bur. Stand, 1935, v. 14, p. 693—708.

ческое объяснение благоприятному влиянию SO_4^{2-} при их оптимальной концентрации и ухудшению этого влияния при недостаточной или чрезмерно высокой концентрации.

Первым продуктом восстановления, по Касперу, является бихромат хрома $Cr_2(Cr_2O_7)_3$, который затем восстанавливается до коллоидного хроми-хромата. Этот коллоид электрофоретически переносится к катоду и прекращает дальнейшее восстановление хромовой кислоты. SO_4^{2-} адсорбируется коллоидом с образованием комплексных катионов $[Cr_4O(SO_4)_4 \cdot H_2O_n]^{2+}$.

Достигнув катодной поверхности, эти ионы разряжаются, а освобожденные и присутствующие в катодном слое сульфат-ионы уменьшают скорость электрофореза, и образование сплошной пленки предотвращается.

При чрезмерно высокой концентрации SO_4^{2-} их адсорбция становится настолько большой, что образуются крупные коллоидные частицы и резко замедляется скорость электрофореза.

Каспер не согласен с теми исследователями, которые считают, что предпоследней стадией восстановления ионов хрома высшей валентности является образование двухвалентных ионов хрома.

Во-первых, последние не могут сосуществовать с Cr (VI), который является сильным окислителем. Во-вторых, нет оснований считать, что термодинамически восстановление атомарным водородом протекает легче, чем передачей электронов.

Для того чтобы давление атомарного водорода равнялось 1 ат, по расчетам Каспера, необходима поляризация порядка 2 В. При величине поляризации 1 В (которая имеет место при электроосаждении хрома) концентрация атомарного водорода соответствует 10^{-15} ат. Недостаточно ссылаться на принципиальную возможность восстановления атомарным водородом, надо доказать, что термодинамически более вероятная реакция восстановления путем перехода электронов в данном случае невозможна.

Можно считать, что в последние годы спор о ступенчатом или непосредственном восстановлении шестивалентных ионов хрома до металла перешел в спор о пользе или вреде пленки, так как ее наличие как будто никем не отрицается.

3. Кислотность (pH) прикатодного слоя в хромовом электролите

Водный раствор CrO_3 представляет собой сильную кислоту; при средней ее концентрации она имеет формулу $H_2Cr_2O_7$. В более концентрированных растворах имеются ионы $Cr_3O_{10}^{2-}$, предполагается существование $Cr_4O_{13}^{2-}$. В очень разбавленных растворах присутствуют ионы $HCrO_4^-$ и CrO_4^{2-}, концентрация последних крайне незначительна.

pH прикатодного слоя во многих случаях электроосаждения металлов, особенно при интенсивном разряде ионов водорода, выше, чем во всем объеме электролита. Так как непосредственно измерить pH прикатодного слоя чрезвычайно трудно, то необходимо руководствоваться косвенными данными.

Из значений стандартных потенциалов следует, что концентрация ионов водорода должна быть небольшой, чтобы на катоде мог выделяться хром (учитывая небольшое перенапряжение водорода на хроме). В то же время эта концентрация не должна быть малой, чтобы предупредить гидролиз, а если pH прикатодного слоя достигнет или превысит 6, то могут осаждаться гидраты или основные соединения.

Если подвергать электролизу растворы чистой хромовой кислоты при такой плотности тока, которая недостаточна для выделения водорода, то в прикатодном слое концентрация ионов водорода выше, чем во всей массе электролита. При таких условиях выделение металлического хрома возможно, но в такой кислой среде маловероятно.

Положение коренным образом меняется после достижения потенциала разряда ионов водорода. Концентрация их в прикатодном слое быстро падает, что благоприятствует осаждению хрома.

4. Влияние посторонних анионов на процесс электроосаждения хрома

Выше было указано, что в электролитах для хромирования должен присутствовать посторонний анион, чаще всего SO_4^{2-}, и что благоприятное влияние этого анио-

на проявляется в узких пределах концентрации. Механизм действия постороннего аниона полностью не выяснен, однако подавляющее большинство исследователей исходило из того, что в растворе чистой хромовой кислоты в отсутствии посторонних анионов, на поверхности катода образуется плотная пленка, состоящая из продуктов частичного восстановления шестивалентных соединений хрома. Эта пленка изолирует катодную поверхность от окружающего электролита и выделение металлического хрома становится практически невозможным. В присутствии посторонних анионов, в частности SO_4^{2-}, пленка частично растворяется и становится возможным восстановление хромовой кислоты до металла.

А. Т. Ваграмян и Д. Н. Усачев, а также М. А. Шлугер высказали прямо противоположную точку зрения, согласно которой восстановление хромовой кислоты без посторонних анионов невозможно из-за отсутствия на катодной поверхности пленки и что последняя образуется только в присутствии посторонних анионов.

Геришер и Кеппел[1] на основании потенциостатических исследований и измерений емкости двойного слоя показали, что пленки на катоде образуются не только в растворе чистой хромовой кислоты, но и в присутствии посторонних анионов. Вопрос о природе и толщине пленки нельзя считать окончательно установленным; необходимо считаться с материалом катода, с природой и концентрацией анионов и др. В растворе хромовой кислоты, не содержащей посторонних анионов, кривая потенциал — плотность тока имеет такой же вид, как в присутствии SO_4^{2-} на золотом катоде; максимальная плотность тока на графитовом катоде примерно в 2,5 раза больше, чем на золотом. Золотой электрод извлекали из электролита под током, тщательно промывали дистиллированной водой, затем метанолом и после сушки погружали в ртуть. Амальгамирование электрода после поляризации его в хромовом электролите происходило при более положительном потенциале, чем +1,1 В независимо от того, присутствовали или нет посторонние ионы. Аналогичные результаты были получены при измерении емкости двойного слоя. То обстоятельство, что в отсутствии посторонних анионов в электролите сильно затрудняет-

[1] Gerischer H., Köppel M.—Z. Elektrochem, 1957, Bd 61. S. 463—470.

ся восстановление ионов хрома до металла, Вайнер [1] объясняет плохой растворимостью в чистой хромовой кислоте пленки, представляющей продукты частичного восстановления шестивалентного хрома. Эта растворимость сильно возрастает при введении в электролит даже небольших количеств постороннего аниона.

На основании электронномикроскопических исследований Вайнер установил, что строение катодных пленок, образующихся при электролизе растворов хромовой кислоты, содержащих посторонние анионы в сильной степени, зависит от материала катода. Различными методами было установлено, что практически все металлы, в том числе золото и платина, при определенных условиях без прохождения электрического тока растворяются в хромовой кислоте, содержащей посторонние анионы. В случае прохождения электрического тока необходимо считаться как с пассивирующим действием хромовой кислоты, так и с активирующим влиянием катодной поляризации. Посторонние анионы оказывают каталитическое влияние на реакционную способность хромового электролита. В присутствии посторонних анионов катодная пленка становится или тоньше, или более пористой, вследствие чего теряются ее изоляционные свойства и облегчается доступ ионов хрома к катодно поляризованной поверхности.

Автор делает вывод о том, что только на основании электрохимических исследований — хода поляризационных кривых — нельзя судить о роли посторонних анионов при электролизе растворов хромовой кислоты.

При введении посторонних анионов катодная пленка становится менее плотной, более пористой. Повышение силы тока при заданном потенциале и повышающемся содержании постороннего аниона свидетельствует не об облегчении процесса восстановления хромовой кислоты до металла, а об облегчении протекания других процессов, в частности выделения водорода.

По данным электронномикроскопических исследований в зависимости от материала катода и условий катодной поляризации может образоваться тонкая и плотная пленка с толщиной примерно 0,02 мкм; более толстая и пористая пленка имеет толщину порядка 0,1 мкм.

---

[1] Weiner R.— Metallberfläche, 1960, Bd 14, № 1, s. 7—9; № 3, s. 69—74.

Потенциостатический метод исследований, при котором поддерживается постоянный потенциал, связан с теми же трудностями, с которыми часто сталкиваются при гальваностатическом методе, так как потенциал часто отражает сумму совместно протекающих на электродах процессов — восстановление шестивалентных ионов хрома до металла, частичное восстановление их до трехвалентных ионов и выделение водорода.

Поскольку практически все металлы склонны к растворению в растворе хромовой кислоты, содержащей посторонние анионы, нельзя судить о доле тока, приходящейся на каждый процесс, протекающий на катоде, путем разложения суммарной поляризационной кривой на так называемые парциональные кривые, и о механизме процесса восстановления хромовой кислоты до металла только по данным электрохимических измерений.

Таким образом, приходится констатировать, что мы не располагаем исчерпывающей теорией, объясняющей механизм электролитического выделения металлического хрома из растворов хромовой кислоты.

Совершенно из других положений исходили Геришер и Кеппель, объясняя механизм восстановления шестивалентного хрома до металла. Они за основу взяли известное положение о полупроводниковой природе окислов переходных металлов с переменной валентностью. Пленка подобных окислов может катодно восстанавливаться до металла, благодаря электронной проводимости. Скорость образования мономолекулярного слоя пленки протекает быстро и возрастает по мере сдвига потенциала в отрицательную сторону. Влияние посторонних анионов на восстановление хрома может быть понято только в том смысле, что ими предупреждается рост толщины пленки. Толстые пленки не позволяют получать технически годные хромовые покрытия. Хотя авторы считают свою точку зрения наиболее вероятной, они не отрицают необходимости провести дополнительные исследования для выяснения ряда деталей процесса.

Состав хромового электролита и его режим

При всей сложности процесса восстановления ионов шестивалентного хрома до металла наиболее широкое применение для хромирования получил так называемый

стандартный электролит, который готовят путем растворения в воде 250 г/л CrO_3 и 2,5 г/л H_2SO_4.

Этот электролит имеет ряд существенных недостатков, важнейшими из которых является низкий выход по току, плохая рассеивающая способность, большая чувствительность к колебаниям концентрации сульфат-ионов и др. По этой причине рядом патентов и исследований предусмотрены другие электролиты на основе хромовой кислоты, в которые вместо сульфат-иона вводят фториды, сульфаты наряду с кремнефторидами, щелочь вместе с восстановителями для перевода части шестивалентных ионов хрома в трехвалентные. Хотя эти модифицированные электролиты, на которых мы ниже остановимся несколько подробнее, имеют некоторые преимущества, они тоже не лишены серьезных недостатков, и на практике применяются реже, чем стандартные электролиты.

Можно в широких пределах менять концентрацию хромовой кислоты в ванне без наступления какого-либо ухудшения качества осадка. Например, при 45 °С и плотности тока 10 А/дм^2 можно получить на плоских изделиях блестящие хромовые осадки при содержании в ванне хромовой кислоты в пределах 100—500 г/л. Однако отсюда нельзя сделать вывод, что можно произвольно менять концентрацию хромовой кислоты, что нет никакого оптимума. Прежде всего концентрация хромовой кислоты нас интересует с точки зрения электропроводности хромовых электролитов, поскольку других компонентов, которые, присутствуя в заметных количествах, в той или иной степени влияли бы на электропроводность, в них нет. Зависимость удельной электропроводности, плотности и pH раствора от концентрации хромовой кислоты показана на рис. 106.

При 25 °С максимум электропроводности соответствует концентрации хромовой кислоты 375 г/л, а при 45 °С 450 г/л. Чтобы не возвращаться к этому вопросу, мы отметим, что с повышением температуры электропроводность хромовых ванн растет по прямой линии.

Повышая концентрацию хромовой кислоты в ванне (и одновременно повышая температуру), можно в значительной степени снизить омическое сопротивление электролита, а следовательно, и общее падение напряжения в ванне. К таким мероприятиям приходится, в частности, прибегать при ограниченном напряжении в сети постоянного тока, если необходимо поддерживать

очень большое расстояние между анодом и катодом и одновременно покрывать большие поверхности. Однако повышение концентрации хромовой кислоты имеет и ряд отрицательных моментов.

С увеличением концентрации хромовой кислоты при прочих постоянных условиях — содержание сульфатов,

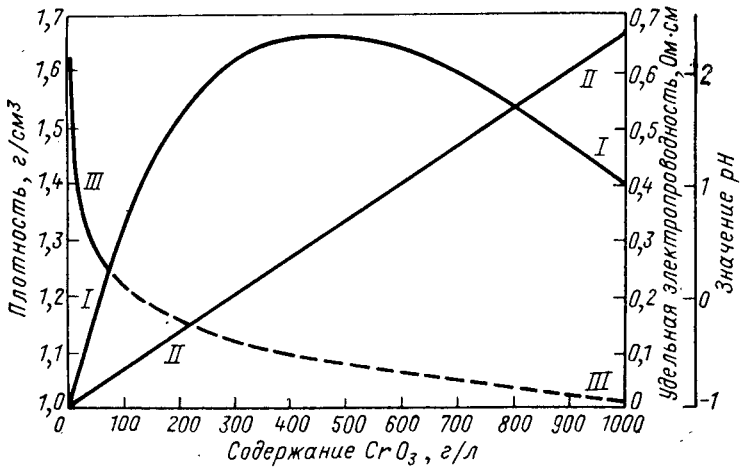


Рис. 106. Зависимость удельной электропроводности в $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ (*I*), плотности в г/см³ (*II*) и значений pH (*III*) раствора хромовой кислоты при концентрации от 0 до 1000 г/л при 25° С

плотность тока и температура — выход по току падает. Например, на стальных катодах при 25 °С и плотности тока 10 А/дм² выход по току в ванне, содержащей 500 г/л хромовой кислоты, на 50% меньше, чем в ванне, содержащей 250 г/л хромовой кислоты.

Механические потери электролита в результате распыления выделяющимися на электродах газами и уноса выгружаемыми изделиями более ощутимы в концентрированных электролитах, чем в разбавленных.

Рабочий интервал — отношение верхней границы плотности тока к нижней, в пределах которых получаются блестящие хромовые осадки, — имеет наибольшее значение при концентрации 250 г/л CrO_3.

Рассеивающая способность электролита с повышением концентрации хромовой кислоты при соблюдении постоянства соотношения концентраций ее и сульфатов уменьшается. Это происходит от того, что в более раз-

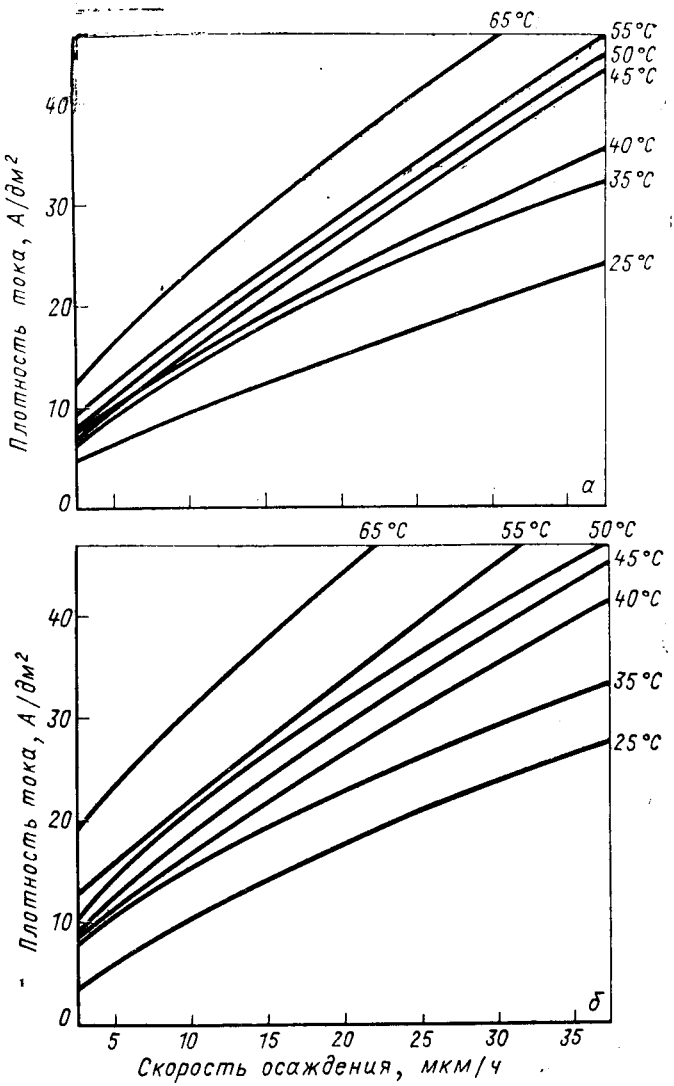


Рис. 107. Скорость осаждения хрома в зависимости от плотности тока и температуры (мкм/ч):

а — в электролите состава 250 г/л CrO_3; 2,5 г/л H_2SO_4; $CrO_3 : SO_4 = 100 : 1$; *б* — в электролите состава 400 г/л CrO_3; $H_2SO_4 = 4{,}0$ г/л; $CrO_3 : SO_4 = 100 : 1$

бавленных растворах выход по току больше и меньше изменяется с изменением плотности тока. Когда желательно получить максимальную рассеивающую способность при данной плотности тока, целесообразно работать с более разбавленными растворами. Так как, однако, менее концентрированные растворы также и менее электропроводны, то для данной плотности тока необходимо применять более высокое напряжение.

Таким образом, для определенного (ограниченного и постоянного) напряжения более концентрированный раствор имеет лучшую рассеивающую способность. Выбор наилучшей концентрации, следовательно, зависит от условий и характера работы.

Принимая во внимание, кроме упомянутых факторов, большие потери в концентрированных растворах (выгружаемыми изделиями и разбрызгиванием) и повышенное напряжение в разбавленных растворах, обычно останавливаются на средней концентрации 250 г хромовой кислоты на 1 л воды.

Надо прибавить, однако, что концентрированные электролиты имеют то преимущество перед разбавленными, что в них отношение CrO_3/SO_4 не изменяется так резко, как в сильно разбавленных, в которых резкое изменение этого отношения может привести к серьезным осложнениям. Практически при хромировании изделий с правильной, например цилиндрической, формой и при незначительном расстоянии между электродами в электролите поддерживают концентрацию CrO_3 около 100—150 г/л, а при декоративном хромировании изделий со сложной формой и расстоянии между электродами 200 мм концентрацию CrO_3 повышают до 400—450 г/л.

На рис. 107 показано влияние плотности тока на выход по току (скорость осаждения хрома в час) при различных температурах и концентрациях хромовой кислоты в электролите. С повышением плотности тока выход по току повышается, но этот эффект несколько снижается при увеличении концентрации хромовой кислоты в электролите и при повышении температуры.

Влияние концентрации посторонних анионов

Выше указывалось, что существенную роль играет не абсолютное содержание сульфатов в хромовом электролите, а лишь отношение концентрации хромовой кис-

лоты к сульфату и что природа применяемых сульфатов заметно не сказывается. Так как разница между молекулярной массой H_2SO_4 и SO_4 незначительна, то практически удобнее говорить о соотношении между концентрацией хромового ангидрида и сульфат-ионов.

С увеличением концентрации серной кислоты в ванне повышается минимум плотности тока, при котором начинается осаждение металлического хрома. При постепенном увеличении концентрации SO_4^{2-} в ванне, содержащей 250 г/л CrO_3, металлический хром начинает выделяться, когда эта концентрация достигает 0,75 г/л, а при концентрации 6 г/л результаты ухудшаются. Для получения наилучшего выхода по току, расширения рабочего интервала, наилучшей рассеивающей и кроющей способности отношение CrO_3/SO_4 должно быть в пределах 100—200.

С увеличением содержания SO_4 до отношения $CrO_3/SO_4=50:1$ значительно ухудшается рассеивающая способность. Более низкое содержание сульфатов, чем в отношении 200 : 1, неприемлемо, так как при этом на хромовом покрытии появляются темные полосы.

В отношении кроющей способности получается незначительная разница в пределах изменения отношения CrO_3/SO_4 от 200 до 100 и сильное ухудшение при $CrO_3/SO_4=50$.

Поведение фторидов и кремнефторидов

В литературе часто встречаются указания о преимуществах так называемых холодных ванн для хромирования. В этих ваннах вместо сульфатов применяются фториды.

В то время как сульфаты повышают выход по току в хромовых ваннах при повышении их концентрации до некоторых незначительных размеров, после чего начинается резкое падение выхода по току, фториды не оказывают никакого влияния на выход по току в пределах изменения их концентрации от 0,1 до 0,55-н. (соответствующей максимальному выходу по току).

В поисках различных факторов, способствующих улучшению работы хромовых ванн, главным образом расширению рабочего интервала и понижению плотности тока, при которой можно получать блестящие хромо-

вые осадки, многократно исследовались фториды, что фигурирует в ряде патентов.

При сопоставлении сульфатов и фторидов было установлено, что при 22 °С выход по току в присутствии фторидов для одинаковых плотностей тока меньше, чем в присутствии одинаковой концентрации (0,01-н.) сульфатов, зато в присутствии фторидов удается получить блестящие осадки при более низких температурах и в более широких рабочих интервалах. При более высоких температурах (40 °С) наблюдается обратное явление: в ваннах, содержащих фториды, выход по току остается более высоким, чем в ваннах, содержащих сульфаты.

При высоких плотностях тока в ваннах, содержащих фториды, на краях осадка сравнительно быстро появляются дендриты. Было отмечено также, что в случае длительных перерывов в работе ванны, содержащей фториды, требуется при ее включении слишком высокое напряжение. Это явление объясняется образованием на поверхности анодов фтористого свинца, отличающегося высоким сопротивлением. Поэтому в ванне, содержащей фториды, не рекомендуется при длительных перерывах оставлять аноды (это впрочем относится также и к ваннам, содержащим сульфаты).

Установлено, что блестящие хромовые покрытия можно получить при 20—23 °С и плотности тока около 3 А/дм^2 в электролите состава 250 г/л CrO_3 и 5 г/л NaF. При содержании 3 г/л NaF можно получать блестящие осадки даже при 2 А/дм^2 и ниже, но выход по току при этом составляет лишь 5—7%.

К числу главных преимуществ ванны, работающих в присутствии фторидов и при температуре 20—23 °С, относят лучшую рассеивающую способность и возможность хромировать мелкие изделия насыпью.

К недостаткам ванн, содержащих фториды, относят старение их, постепенную порчу качества покрытий, которая выражается в появлении на поверхности покрываемых изделий шишковатых наростов при получении толстых осадков. На этом основании рекомендуется заменять сульфаты фторидами только при декоративном хромировании очень крупных или очень мелких изделий — при нанесении очень тонких покрытий.

На основании установленных общих закономерностей следует считать, что рассеивающая способность в ваннах, содержащих фториды, примерно такая же, как и

при наличии сульфатов. В самом деле, рассеивающая способность зависит от следующих основных факторов:

1) изменения катодного потенциала с плотностью тока,

2) электропроводности электролита,

3) изменения выхода по току с плотностью тока.

Как известно, в обычно применяемых электролитах для хромирования катодный потенциал незначительно меняется в пределах тех значений плотностей тока, при которых практически осуществляется хромирование. То же наблюдается и в ваннах, содержащих фториды, за тем исключением, что потенциал выделения металлического хрома достигается при меньших плотностях тока, чем в присутствии сульфатов. Электропроводность определяется концентрацией хромового ангидрида и применяемой температурой; ни сульфаты, ни фториды заметного влияния на электропроводность не оказывают. Что касается влияния плотности тока на выход по току, то как в ваннах, содержащих сульфаты, так и в ваннах, содержащих фториды, наблюдается одинаковая зависимость — повышение выхода по току по мере повышения плотности тока. Бесспорным, однако, остается тот факт, что в присутствии фторидов блестящие хромовые покрытия получаются при сравнительно низких плотностях тока, что очень существенно для блестящего хромирования изделий со сложной конфигурацией и для хромирования мелких изделий насыпью (в барабанах).

Кремнефтористоводородная кислота ведет себя так же, как фториды. К недостаткам, связанным с заменой сульфат-ионов кремнефтористоводородной кислотой, следует отнести необходимость частой чистки анодов во избежание порчи катодных осадков.

5. Влияние трехвалентного хрома

Трехвалентный хром всегда присутствует в работающей ванне в большем или меньшем количестве. Он часто находится в виде примеси в применяемом хромовом ангидриде, а также образуется в результате восстановительных процессов, протекающих на катоде наряду с выделением металлического хрома и водорода.

На выход по току трехвалентный хром заметного влияния не оказывает, но интервал получения блестящих осадков хрома суживается с возрастанием его со-

держания. При значительной концентрации трехвалентного хрома получаются темные осадки, подобные тем, которые получаются при недостаточном содержании в ванне сульфатов или при низких температурах. На рассеивающую способность трехвалентный хром влияет благоприятно, но это становится заметным при значительных его концентрациях. Это вызывается образованием хромовокислого хрома из трехвалентного хрома и части свободной хромовой кислоты. Получается впечатление, что рассеивающая способность увеличивается только потому, что уменьшается концентрация свободной хромовой кислоты.

По мере повышения содержания трехвалентного хрома в электролите растет его электросопротивление и при той же плотности тока напряжение поляризующего тока должно быть больше на 2—3 В.

Из сказанного ясно, что нет смысла вводить значительные количества трехвалентного хрома в ванну или накапливать его в ней. Во всяком случае нужно следить за содержанием Cr^{3+} в ванне и по мере накопления необходимо его окислять. Для этого нужно оставить ванну на некоторое время под током со свинцовыми промытыми анодами (возможно большей поверхности) и случайными катодами.

6. Влияние железа и других примесей

В большинстве случаев для хромирования применяют железные ванны (чаще со свинцовой обкладкой), иногда пользуются также железными или стальными анодами. Хотя железо в присутствии хромовой кислоты находится в пассивном состоянии, оно все же частично растворяется и с течением времени может накопиться в значительном количестве.

Подобно трехвалентному хрому, значительная концентрация железа суживает интервал получения блестящих осадков. На рассеивающую способность железо так же влияет, как трехвалентный хром, но действие его несколько слабее. Сопротивление электролита увеличивается с повышением концентрации железа (следовательно, повышается необходимое напряжение), по-видимому, от образования феррохромата и уменьшения свободной хромовой кислоты.

Таким образом, присутствие железа в хромовом

электролите нежелательно. Необходимо подчеркнуть еще то обстоятельство, что освобождаться от железа ни химически, ни электрохимически практически невозможно. Между тем при содержании в электролите 20 г/л железа наблюдаются непрерывные колебания силы тока, невозможно установить режим для получения блестящего хрома, такую ванну нельзя откорректировать.

Другие металлы, присутствующие в хромовом электролите в качестве случайных примесей, ведут себя примерно так же, как и железо. Вообще можно отметить, что хромовые электролиты не так чувствительны к небольшим концентрациям примесей металлов, как, например, цинковые, никелевые и ряд других. Отсюда, конечно, нельзя сделать вывод, что при хромировании не следует уделять внимания сохранению достаточной чистоты электролита. Однако в случае нарушения нормальной работы ванны в последнюю очередь следует искать причину в наличии небольших примесей других металлов.

К числу безусловно вредных примесей следует отнести азотную кислоту. Уже при концентрации ее 1 г/л необходимо значительно повысить плотность тока, при которой начинается осаждение хрома. При значительном содержании азотной кислоты в электролите нормальное проведение процесса уже невозможно. Кроме того, даже небольшие примеси азотной кислоты в электролите действуют разрушающе на свинцовую обкладку ванны.

7. Влияние температуры и плотности тока

Ни в одном гальваностегическом процессе температура и плотность тока не играют такой большой роли, как при электроосаждении хрома из растворов хромовой кислоты. Как с точки зрения получения доброкачественных по внешнему виду осадков, так и получения наибольшего выхода по току температура и плотность тока находятся в тесной зависимости друг от друга, и с изменением одной из них необходимо изменить и другую.

Влияние температуры на выход по току можно показать на таком примере: при плотности тока 10 А/дм^2 выход по току при —6° С равен 60%, при 0° С —40%, при 8° С 30%, при 60° С — 7%.

Внешний вид хромового осадка настолько чувствителен к температуре, при которой он получается, что колебания ее для установленного режима допускаются в пределах ±1—2 °С.

Особенно приходится считаться с этим обстоятельством при хромировании для декоративных целей, т. е. при получении блестящих слоев хрома. При несоблюдении этого условия получаются матовые осадки хрома, которые с трудом поддаются полировке, а эта операция весьма удорожает хромирование.

Наиболее часто при хромировании применяют температуру 45—50° С. Эта температура считается наиболее приемлемой потому, что ей соответствует относительно широкий рабочий интервал и ее практически легко поддерживать постоянной при соответствующих плотностях тока (около 10 А/дм^2). При более высоких температурах рабочий интервал уменьшается, увеличивается испарение электролита и требуется более высокая плотность тока.

Если необходимо покрывать хромом при низких плотностях тока (при хромировании очень больших предметов и наличии ограниченного ампераж а), то температуру соответственно понижают.

Изменение плотности тока оказывает влияние, совершенно отличное от влияния температуры: при увеличении плотности тока выход по току повышается, а при уменьшении — понижается. Для каждой температуры при прочих неизменных условиях существует определенный минимум плотности тока, ниже которого хром вовсе не осаждается. Этот минимум тем больше, чем выше температура. По этой причине и случается часто, что на углубленных частях покрываемых предметов хром вовсе не осаждается — там не достигнут минимум плотности тока.

Выход по току особенно заметно повышается с плотностью тока в пределах получения блестящих слоев хрома; для 45° С это будет соответствовать плотности тока 10—25 А/дм^2. При дальнейшем повышении плотности тока кривая зависимости выхода по току от плотности тока очень медленно идет вверх. Практически выход по току лежит в пределах 6—20%, а при осаждении блестящего хрома 12—15%. Если при заданной температуре плотность тока будет ниже необходимой, то хром может вовсе не осаждаться или же становиться мато-

вым. Когда плотность тока превышает допустимую, хром получается загорелым, темным и может начать лупиться.

С точки зрения хорошего рассеивания силовых линий благоприятно сказываются повышенная плотность тока и пониженная температура. Так как невозможно произвольно манипулировать этими двумя факторами, а, как говорилось выше, повышению плотности тока должно следовать и повышение температуры, то для лучшей рассеивающей способности в пределах получения блестящих слоев хрома придерживаются относительно высоких температур и высоких плотностей тока.

8. Аноды и анодный процесс

Применять растворимые аноды в хромировочных ваннах оказалось практически неудобным. Хромовые аноды нецелесообразно применять потому, что хром с них в несравненно большей степени переходит в раствор, чем осаждается на покрываемых предметах. Кроме того, в зависимости от условий электролиза — температуры и плотности тока — хром переходит в раствор в виде ионов различной валентности; наконец, вследствие хрупкости самого металла аноды трудно поддаются механической обработке, в связи с чем не всегда возможно им придать должную форму.

Материалом для нерастворимых анодов могут служить платина, железо Армко и свинец. В полном смысле нерастворимой является только платина, но говорить о широком применении такого дорогого металла не приходится. Железо и свинец частично растворяются в хромовой кислоте, но свинец выпадает в осадок в виде хромовокислого свинца (растворимость последнего незначительна), в то время как железо остается в растворе в виде феррихромата и, как было указано выше, является вредной примесью.

О растворимости железных анодов в хромировочной ванне можно судить по следующим данным: при пользовании для хромирования железными сосудами в качестве анодов концентрация железа в ванне после 1242 А·ч дошла в четырех случаях до 50 г/л и в пятом случае до 96,2 г/л. Правда, в этих опытах в раствор перешло такое большое количество железа вследствие большой анодной поверхности (малой анодной плотности тока), но и

в других случаях растворение железа происходит в заметных количествах.

Если даже не учитывать растворения железа, то с точки зрения поддерживания выгодного равновесия между шести- и трехвалентным хромом в ванне предпочтительно применять свинцовые аноды.

Как известно, наряду с выделением металлического хрома на катоде происходит выделение водорода и частичное восстановление хромовой кислоты до низших степеней окисления. На аноде же выделяется кислород и происходит окисление восстановленных продуктов. Многими исследованиями доказано, что окисление последних идет энергичнее именно на свинцовых анодах. Это объясняется большим перенапряжением кислорода на свинце по сравнению с железом.

На окислительно-восстановительные процессы оказывает влияние также и площадь анодов или анодная плотность тока. С точки зрения окислительной способности анодов лучше поддерживать на них низкую плотность тока, поэтому многие ученые рекомендуют применять аноды максимально допустимой поверхности. В табл. 46 приводятся результаты параллельного испытания при одинаковых условиях железных и свинцовых анодов разной площади.

Таблица 46

Результаты испытаний свинцовых и железных анодов в хромовом электролите

Отношение анодной площади к катодной	Анодный материал	Содержание трехвалентного хрома, г/л	
		начальное	конечное
1:3	Свинец	0,46	0,15
	Железо	0,46	1,24
3:1	Свинец	0,46	0,05
	Железо	0,46	0,93

Из данных табл. 46 видно, что по сравнению с материалом площадь анодов незначительно влияет на конечное равновесие.

Высокая температура и частые перерывы в процессе электролиза повышают содержание в ванне трехвалентного хрома. В случае накопления в ванне большого ко-

личества трехвалентного хрома его нетрудно окислить. Это обычно достигается завешиванием большого количества свинцовых анодов и случайных катодов (железных или медных листов) и пропусканием тока в течение нескольких часов.

В некоторых случаях, однако, свинцовые аноды неприемлемы вследствие высоких механических свойств свинца. Главным образом с этим приходится сталкиваться при хромировании внутренних поверхностей трубок небольшого диаметра. Известно, что тонкую свинцовую проволоку нельзя сильно натягивать, следовательно, и центрировать ее трудно. Лучшим металлом в таких случаях является платина, но по указанным уже выше соображениям широко пользоваться ею нельзя, почему и прибегают к стальной освинцованной проволоке.

На свинцовых анодах, особенно при частых и продолжительных перерывах в работе, образуется твердая корка хромовокислого свинца; эта корка оказывает значительное сопротивление прохождению тока и этим обусловливает повышенное рабочее напряжение. Во избежание образования такой корки рекомендуется на ночь оставлять аноды в воде, а для снятия уже образовавшейся корки — чистка стальной щеткой или травление в растворе слабой соляной кислоты.

Большое распространение получили аноды из сплава свинца с 6—8% Sb. Стойкость таких анодов в хромовой кислоте выше, чем чистого свинца.

Для хромирования больших поверхностей применяют свинцовые листы, просверленные в нескольких местах для свободной циркуляции электролита. Толщина анодов, в зависимости от остальных размеров, бывает 3—6 мм.

9. Структура и свойства электроосажденного хрома

Среди других металлов, применяемых в гальванотехнике, хром занимает особое место. В то время как пористость плотных мелкокристаллических покрытий уменьшается по мере увеличения их толщины, для блестящих хромовых покрытий такая зависимость не соблюдается. Твердость хромовых покрытий значительно превосходит

твердость других гальванических покрытий. Хромовые покрытия получаются блестящими в слоях значительной толщины при соблюдении соответствующего режима (температуры и плотности тока) без введения в электролит каких-либо блескообразователей.

Все эти свойства связаны со своеобразными условиями кристаллизации и со структурой электроосажденного хрома.

Измеренная методом царапания твердость электролитического хрома по минералогической шкале равна примерно 9, т. е. хром по твердости уступает только алмазу и корунду. Измерения твердости толстых слоев хрома, по Виккерсу и Роквеллу, при пересчете на шкалу Бринеля дают значения *НВ* от 500 до 1000 в зависимости от условий электролиза.

При нагревании электролитического хрома твердость его заметно падает при 370—400° С и выше, причем падение твердости, в основном, наблюдается в течение первого часа нагрева, в дальнейшем твердость не меняется. Следовательно, в диапазоне рабочих температур трущихся деталей двигателя твердость хрома хорошо сохраняется.

По данным рентгенографических исследований В. И. Архарова и С. А. Немнонова [1], температура рекристаллизации хрома лежит около 900° С, откуда видно, что некоторое падение твердости при 370° С не связано с рекристаллизацией. Нет также оснований считать, что твердость электролитического хрома связана с включенным в него водородом, поскольку последний может быть при умеренном нагревании в вакууме удален на 98% без заметного уменьшения твердости, хотя выделяющийся при электролизе вместе с хромом водород безусловно оказывает сильное влияние на процессы кристаллизации и свойства металла.

Содержание водорода в электролитическом хроме составляет 0,45% (по массе), в то время как в металлах группы железа содержание водорода составляет 0,1%, а в электролитическом цинке 0,01%.

Большая часть водорода адсорбирована хромом и располагается по границам зерен и в микротрещинах; этот водород сравнительно легко удаляется при нагре-

[1] Архаров В. И. и Немнонов С. А. — ЖТФ, 1938, т. 8, № 12, с. 1089—1100.

ве. Часть водорода внедряется в кристаллическую решетку хрома и удаляется лишь при сильном нагреве до температуры рекристаллизации.

Полученный термическим методом хром имеет пространственно-центрированную кубическую решетку с параметром 2,87 Å. Электролитический хром чаще имеет такую же решетку, но параметр ее у блестящих осадков хрома на 0,2%, а у матовых осадков на 0,15% больше нормальной величины.

Блестящие хромовые осадки отличаются исключительно малым размером зерна; по данным рентгеновских исследований эти размеры составляют $8 \cdot 10^{-7}$—14×10^{-7} см. Высокая степень дисперсности блестящего хрома облегчает диффузию водорода и частичное внедрение его в кристаллическую решетку, вследствие чего расширяется параметр решетки. По данным В. И. Архарова, хромовые осадки имеют текстуру, определяемую условиями электролиза: с повышением температуры хромирования и переходом к молочным осадкам текстура становится менее ясно выраженной. Рекристаллизация матовых осадков хрома происходит при температуре около 900° С и сопровождается значительным укрупнением зерен. Рекристаллизация блестящих осадков начинается раньше, а кристаллы получаются мельче, чем у матовых осадков.

Ненормально высокая твердость электролитического (блестящего) хрома В. И. Архаровым объясняется искажением решетки, связанным с внутренними напряжениями и внедрением водородных атомов. В результате взаимного наклепа кристалликов хрома происходит упрочнение металла. Вследствие высокой степени дисперсности блестящих осадков хрома границы зерен блокируют плоскости сдвига, по которым происходит деформация кристаллов, что также приводит к повышению твердости.

Характерная для блестящих хромовых осадков слоистость и сетка трещин В. И. Архаровым объясняется своеобразными условиями кристаллизации. Им выдвинута гипотеза, согласно которой образованию кристаллической решетки хрома предшествует группировка атомов металла в «соматоиды», представляющие собой атомные образования небольших размеров, не обладающие еще кристаллической решеткой. На известной стадии процесса осаждения происходит кристаллизация со-

матоидов, сопровождающаяся объемными изменениями, которые и обусловливают взаимный наклеп возникающих кристалликов. Следствием этого являются растрескивание осадка, искажение решетки и преимущественная ориентация кристалликов — текстура.

Блестящие осадки хрома образуются в результате кристаллизации соматоидов меньших размеров по сравнению с матовыми осадками. Наклеп кристаллов, а следовательно, твердость у блестящих осадков хрома больше, чем у матовых.

Эффективность взаимного наклепа кристаллов зависит главным образом от степени дисперсности при первичной кристаллизации и лишь незначительно от количества водорода, растворенного в решетке. На степень дисперсности в свою очередь влияют условия электролиза, главным образом температура.

Гипотетические соматоиды В. И. Архарова нашли более убедительную расшифровку в исследованиях С. А. Немнонова[1], посвященных природе метастабильных модификаций хрома. Так же как и другие исследователи, С. А. Немнонов установил, что, помимо устойчивой пространственно-центрированной кубической решетки, электролитический хром может иметь неустойчивую плотно упакованную гексагональную решетку и решетку типа α-Mn (пространственно-центрированная решетка с 58 атомами в элементарной ячейке). Уже при комнатной температуре наблюдается превращение неустойчивых модификаций хрома в устойчивую, причем для гексагонального хрома переход завершается в 40 дней, а для хрома типа α-Mn через 230 дней после осаждения. Обе неустойчивые модификации обнаружены только в хроме, полученном электролизом, преимущественно при особых условиях электролиза.

В хроме с кубической решеткой водород в основном находится по границам зерен и в микротрещинах, в хроме с гексагональной решеткой значительное количество водорода находится внутри самой решетки. Осадки гексагонального хрома не имеют сетки трещин, в них отсутствует также слоистость; твердость осадков с гексагональной решеткой значительно ниже, чем осадков с кубической решеткой. Образование осадков хрома с

---

[1] Немнонов С. А. — ЖТФ, 1948, т. 18, вып. 2, с. 239—246.

той или иной структурой определяется условиями электролиза. Эти условия в основном определяются температурой и плотностью тока, при которых электроосажден хром.

С. А. Немнонов указывает, что неустойчивая модификация, аналогичная гексагональной решетке хрома, образуется при катодном распылении никеля, а также при электролитическом его осаждении. В последнем случае малоустойчивый гексагональный никель самопроизвольно превращается в кубический, вызывая сжатие и растрескивание осадков. При переходе гексагонального никеля, как и гексагонального хрома, в кубическую форму выделяется большое количество водорода. По своей структуре и параметрам решетки гексагональный никель совпадает с фазой внедрения Ni — H. По Я. С. Уманскому, фазы внедрения представляют собой твердые растворы, образующиеся при внедрении металлоидных атомов в решетки металлов переходных групп, в которых имеется аллотропическое превращение решетки основного металла. По С. А. Немнонову, соматоиды представляют собой мелкодисперсные кристаллы гексагонального хрома, т. е. фазы внедрения Cr—H. Распад этой фазы и переход ее в устойчивую кубическую модификацию сопровождается объемными изменениями; удельный объем гексагонального хрома больше, чем кубического (соответственно расчетные плотности составляют 6,08 и 7,21).

Матовые осадки, образующиеся при низких температурах, имеют гексагональную решетку, переходящую в кубическую после достижения критических размеров кристаллов. При повышенной температуре электролиза устойчивость гексагонального хрома понижается и периодический распад его кристаллов происходит чаще при меньшей величине их, чему соответствует более тонкая слоистость осадка. При этом образуются блестящие осадки.

При дальнейшем повышении температуры электролиза одновременно образуются зародыши кубического и гексагонального хрома, а при еще более высокой температуре образуются только кристаллы кубического хрома. При этом не происходит никаких структурных превращений и отсутствует взаимный наклеп кристаллов. Такие осадки не имеют текстуры, твердость их меньше, слоистости и трещин не наблюдается. Эта темпера-

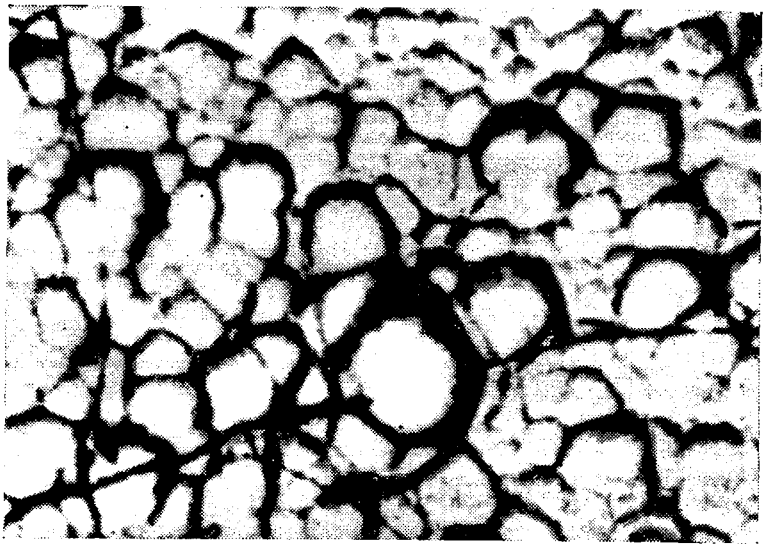


Рис. 108. Полублестящее твердое хромовое покрытие. ×1000

Рис. 109. Толстое блестящее хромовое покрытие. ×1000

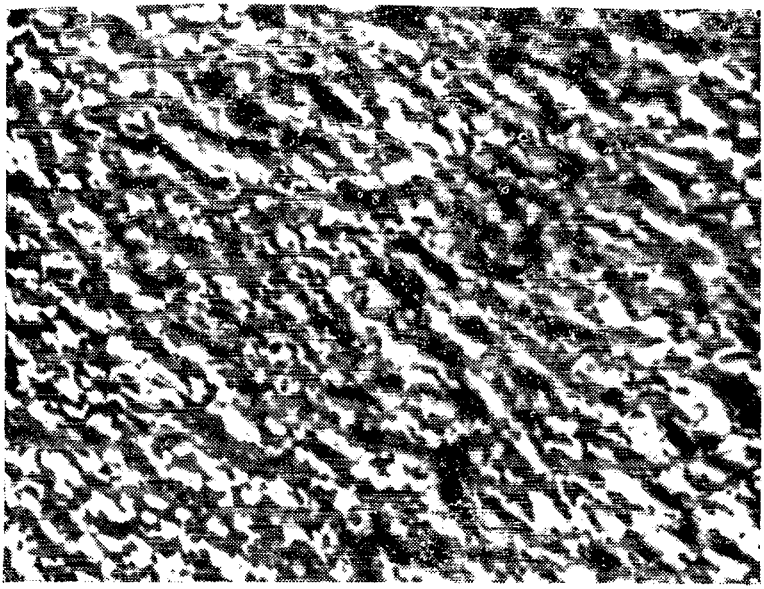


Рис. 110. «Молочное» без трещин хромовое покрытие, полученное при пониженной плотности тока и повышенной температуре. ×1000

турная область соответствует молочным осадкам хрома (рис. 108—110).

Влияние условий электролиза на структуру хромовых покрытий, в частности на характер образующихся в них трещин, было многократно исследовано и представляет большой интерес для получившего широкое применение в промышленности процесса пористого хромирования. Обычными методами травления не удается выявить кристаллическую структуру хрома. Лучшие результаты были получены при анодном травлении поперечного шлифа в 10%-ном растворе NaOH при напряжении на ванне 2,5—3 В в течение 15—20 с. На величину и количество образующихся первичных трещин сильное влияние оказывает температура электролиза. При температуре хромирования 45—50° С все сечение хромового осадка усеяно мелкими трещинами. С повышением температуры количество трещин уменьшается, а глубина их возрастает. При температуре электролиза 65° С наблюдаются одиночные трещины, которые пронизывают все покрытие до основного металла. Не все трещи-

ны выходят на поверхность покрытия и, следовательно, рассматривая под микроскопом хромированную поверхность, нельзя получить полное представление о количестве трещин в покрытии. С этой точки зрения становится ясным, что резко разграничивать область получения хромовых осадков с сеткой трещин и без них, следует осторожно — речь идет только о трещинах, выходящих на поверхность рассматриваемого образца.

Характером расположения трещин в хромовых осадках, полученных при различных температурах, можно объяснить повышенную хрупкость блестящего хрома и вязкость молочного хрома. При большой густоте мелких трещин происходит выкрашивание, а при малом числе трещин — преимущественно истирание хрома. По-видимому, минимальный износ хрома, полученного при определенной плотности тока, тоже обусловлен минимальным количеством трещин при этом режиме.

Между показателями твердости и износостойкости хромовых осадков однозначной взаимосвязи нет. В значительной степени это объясняется различными методами испытания твердости и износостойкости. Так, некоторые исследователи отождествляют твердость хромовых покрытий и износостойкость хромированных деталей и на основании результатов измерения твердости способом вдавливания при нагрузке 5 кг рекомендуют для разведенного электролита с содержанием 150 г/л CrO_3 максимальную твердость и износостойкость при режиме 55° С и 60 А/дм^2. Между тем для измерения твердости покрытия, а не покрытой детали предложен другой теоретически обоснованный способ.

Некоторые исследователи установили существование приблизительно прямой зависимости между износостойкостью и твердостью хромовых осадков, между тем как другие авторы считают, что на износостойкость могут, помимо твердости, оказывать влияние такие факторы, как хрупкость осадков и прочность их сцепления с основным металлом.

Было установлено, что твердость хромовых осадков, полученных из разбавленного электролита (150 г/л CrO_3), существенно превышает твердость осадков из ванн средней концентрации (250 г/л CrO_3) только при высоких температурах хромирования. При более низких температурах (34—45° С) большой разницы между твердостями осадков из обеих ванн не наблюдается. При

высоких температурах (65—75° С) твердость осадков из разбавленной ванны на 10—20% выше твердости осадков из ванн средней концентрации. Так как при более высоких температурах абсолютная величина твердости осадков, получаемых из обеих ванн, низка, то пользоваться разбавленным электролитом для получения хромовых покрытий высокой твердости не имеет смысла тем более, что общая неустойчивость в работе и необходимость частого корректирования этого электролита в процессе эксплуатации создают большие неудобства.

Незначительное повышение выхода по току (3—5%) и некоторая экономия хромового ангидрида по сравнению с ванной средней концентрации не могут компенсировать неудобства, связанные с эксплуатацией разбавленных электролитов.

В стандартной ванне (250 г/л CrO_3) область температур и плотностей тока для получения осадков высокой твердости (>1000 кгс/мм^2) уже, чем в разбавленной ванне (150 г/л CrO_3), и лежит при более низких температурах. Максимальная твердость покрытий из ванны средней концентрации достигается хромированием при 20 А/дм^2 и 35° С (1138 кгс/мм^2), а при 60 А/дм^2 и 45° С она составляет 1176 кгс/мм^2. При работе с разбавленной ванной область наиболее твердых покрытий (1000 кгс/мм^2) расширяется, захватывая зону более высоких температур (55° С). Максимальная твердость покрытий из разбавленной ванны: при 10 А/дм^2 и 35° С составляет 1206 кгс/мм^2 и при 30 А/дм^2 и 55° С 1186 кгс/мм^2.

При температуре 75° С хромовые осадки получаются без трещин. Их истирание протекает по обычному механизму окислительного износа и характеризуется пропорциональностью между показателями твердости и износостойкости. Такая пропорциональность наблюдается как для осадков, получаемых из универсальных электролитов, так и из разбавленного электролита при 75° С и плотности тока 90 А/дм^2.

Максимумы и минимумы на кривых износостойкость — температура и износостойкость — плотность тока можно объяснить тем, что с изменением температуры и плотности тока неодинаково меняются прочность зерен хрома и величина сцепления между ними. Максимум износостойкости соответствует относительно твердым зернам хрома, прочность которых, однако, не превыша-

Таблица 47

Коэффициенты трения различных металлических пар

Сопряженная пара	Статический коэффициент	Коэффициент скольжения
Хромированная сталь — хромированная сталь	0,14	0,12
Хромированная сталь — баббит	0,15	0,13
Хромированная сталь — сталь	0,17	0,16
Сталь — баббит	0,25	0,20
Баббит — баббит	0,54	0,19
Сталь — баббит	0,30	0,20
Блестящий хром — чугун	—	0,06
Блестящий хром — бронза	—	0,05
Блестящий хром — баббит	—	0,08
Закаленная сталь — чугун	—	0,22
Закаленная сталь — бронза	—	0,11
Закаленная сталь — баббит	—	0,19

ет прочности их сцепления между собой; в этом случае при истирании происходит срезывание гребешков металлического хрома. С другой стороны, низкая износостойкость может сопровождаться максимальной твердостью осадков; при таких параметрах хромирования твердость (прочность) образовавшихся зерен хрома превосходит прочность их сцепления между собой, и износ происходит за счет выкрашивания зерен. Износ может также усиливаться за счет возрастания числа и размеров трещин покрытия, возникающих при данных условиях электроосаждения.

Выполненное исследование показало, что все покрытия с высокими показателями износостойкости ($50\ мм^{-3}$) при истирании сверхтвердым сплавом со смачиванием поля износа 0,5%-ным раствором K_2CrO_4 и скорости скольжения около 1,6 м/с характеризуются твердостями в интервале 650—925 $кгс/мм^2$. При этом у осадков с твердостью в пределах 650—925 $кгс/мм^2$ и у осадков с выходящими из этого интервала величинами твердости наблюдаются настолько значительные (до двух раз и более) отличия износостойкостей, что по микротвердости хромовых покрытий можно приближенно оценить износостойкость осадков хрома. Преимущество такого метода заключается не только в большей скорости измерения микротвердости по сравнению с непосредственными определениями износостойкости, но и в том, что он

не приводит к разрушению покрытий, неизбежному при испытаниях на износ.

Широкое применение хромирования поршневых колец, цилиндров двигателей и других трущихся поверхностей эффективно благодаря низкому коэффициенту трения электроосажденного хрома с другими металлами (табл. 47).

10. Саморегулирующиеся электролиты

Большая чувствительность хромовых электролитов к содержанию в них сульфат-ионов, трудность их контроля и поддерживания на постоянном уровне послужили основанием к созданию электролитов с автоматически регулируемой концентрацией этих ионов. Вначале было предложено в электролит вводить труднорастворимый сернокислый стронций, а затем было предложено одновременно с ним вводить труднорастворимый кремнефтористый калий K_2SiF_6.

Саморегулирующиеся электролиты были детально исследованы многими авторами. Установлено, что раствор, содержащий 250 г/л CrO_3 при температуре 50—60° С, насыщается анионами SO_4^{2-} и SiF_6^{2-} путем введения 6 г/л $SrSO_4$ и 20 г/л K_2SiF_6. Насыщение раствора сульфат-ионами происходит только через 16 ч после начала нагревания; концентрация SO_4^{2-} при 55° С достигает 2,17 г/л, что в пересчете на $SrSO_4$ составляет 4,15 г/л. Повышение температуры и концентрации CrO_3 несколько увеличивает растворимость $SrSO_4$ и содержание SO_4^{2-} в растворе.

При длительном нагревании и перемешивании электролита, содержащего 250 г/л CrO_3 из общего количества добавленного K_2SiF_6 в количестве 15 г/л, часть этой соли находится спустя 24 ч в нерастворенном состоянии. Таким образом, электролит, содержащий 250 г/л CrO_3 при температуре 55° С, является насыщенным по сульфату стронция и кремнефториду натрия при введении 4,15 г/л $SrSO_4$ и 15 г/л K_2SiF_6.

Для того чтобы на дне ванны находился избыток этих солей и гарантировалось поддержание постоянной концентрации анионов SO_4^{2-} и SiF_6^{2-} в электролите, необходимо исходить из несколько большей концентрации, чем это соответствует состоянию насыщения.

Можно предложить следующий состав саморегулирующегося электролита (г/л):

250 CrO_3, 6$SrSO_4$, 20 K_2SiF_6.

При постепенном введении K_2SiF_6 в раствор, содержащий 250 г/л CrO_3 и насыщенный по $SrSO_4$ так же, как и при введении последнего в раствор, насыщенный по K_2SiF_6, выход по току вначале растет, а после достижения своего максимального значения практически остается постоянным. Это говорит, во-первых, о том, что введение K_2SiF_6 благотворно действует на электролиты, содержащие $SrSO_4$, а введение последнего благотворно влияет на электролиты, содержащие K_2SiF_6; кроме того, можно считать, что такие электролиты соответствуют насыщению растворов по K_2SiF_6 и $SrSO_4$.

В отличие от электролитов, содержащих только сульфат-ион (в виде хорошо растворимых соединений), где выход по току уменьшается по мере увеличения концентрации хромовой кислоты, в саморегулирующихся электролитах зависимость выхода по току от концентрации хромовой кислоты проходит через максимум, которому соответствует 250—300 г/л CrO_3. Выход по току при этой концентрации составляет 18% и внешний вид хромовых осадков в этой области лучше, чем при более низких и более высоких концентрациях хромовой кислоты.

Саморегулирующиеся электролиты менее чувствительны к температурным колебаниям, по сравнению с сульфатсодержащими электролитами, как в отношении изменения выхода по току, так и внешнего вида хромовых осадков. То же можно сказать и относительно влияния плотности тока.

Производительность саморегулирующего электролита примерно в 1,4 раза больше сернокислых электролитов; область получения в них блестящих осадков шире.

Структура хромовых осадков из саморегулирующихся электролитов значительно мельче, чем из сульфатных и в более толстых слоях они получаются без наростов. Сетка трещин выражена слабее, чем в обычных электролитах, и пористость меньше, чем в обычных хромовых покрытиях; поэтому в саморегулирующихся электролитах можно в более тонких слоях получать беспористые покрытия.

По данным ряда авторов, усталостная прочность стали при хромировании на толщину 25 мкм в саморегули-

рующихся электролитах снижается на 7%, в то время как в сульфатных на 25%.

Наряду с достоинствами саморегулирующиеся электролиты имеют существенные недостатки. Из-за их большой агрессивности свинцовая обкладка ванн разъедается; в качестве материала для электролизеров необходимо использовать керамику, винипласт и другие химически стойкие материалы. При этом, однако, возникают дополнительные затруднения, связанные с внешним обогревом. Вместо свинцовосурьмяных анодов для саморегулирующихся электролитов необходимы свинцовооловянные (6—10% Sn) аноды.

Участки изделий, которые хромом не покрываются (из-за низкой плотности тока на этих участках, экранирования соседних участков), разъедаются в электролите даже будучи катодно поляризованы. Это, пожалуй, самый серьезный недостаток, с которым сталкиваются при износостойком хромировании изделий сложного профиля. Подобные участки необходимо тщательно изолировать кислотостойким материалом, что не всегда возможно.

Саморегулирующиеся электролиты чувствительны к примесям хлоридов. Помимо того, что последние могут быть внесены изделиями при их травлении или декапировании, источником загрязнения электролитов хлоридами служит хлорированная водопроводная вода. Особенно подвержены разъеданию цветные металлы. Уже при наличии 20 мг/л хлоридов участки изделий с низкой плотностью тока сильно разъедаются. По этой причине саморегулирующиеся электролиты используют чрезвычайно осторожно для хромирования ответственных и определенной формы изделий.

11. Тетрахроматные электролиты

Согласно патенту Борнхаузера и литературным данным, эти электролиты отличаются от ранее описанных тем, что часть хромовой кислоты нейтрализуется щелочью. Типичный электролит, предусмотренный патентом, имеет следующий состав (г/л): 300 CrO_3; 58—60 NaOH; 0,6—0,75 H_2SO_4; 1 мл/л C_2H_3OH. Электролит эксплуатируется при температуре 16—22° С, так как тетрахромат при более высокой температуре неустойчив. В результате связывания большей части хромовой кислоты (в сво-

бодном виде остается 80—100 г/л) агрессивность электролита резко снижается, и в нем можно непосредственно хромировать без промежуточного меднения и никелирования изделия из латуни, цинкового сплава и стали.

Допустимая плотность тока в тетрахроматных электролитах составляет 20—80 А/дм^2 и так как при этом происходит сильный разогрев электролита, то необходимо непрерывно охлаждать его с тем, чтобы температура не превышала 24° С. Высокая плотность тока и низкая температура обеспечивают высокий выход по току, который примерно вдвое больше, чем в так называемых стандартных или саморегулирующихся электролитах. Скорость осаждения хрома в тетрахроматных электролитах доходит до 1 мкм/мин. Работа в глубину такова, что без вспомогательных анодов можно покрывать поверхность изделий со сложным профилем.

Покрытия имеют редкую сетку трещин и пониженную пористость, вследствие чего они могут в сравнительно тонких слоях защищать основной металл от коррозии.

Непосредственное хромирование в тетрахроматных электролитах имеет свои ограничения. По своей твердости покрытия уступают полученным из обычных или саморегулирующихся электролитов и в слоях значительной толщины в сильной степени разрываются. Следовательно, их нецелесообразно использовать для защиты трущихся деталей от механического износа. В то же время покрытия получаются матовыми и доведение их механической полировкой до высокого блеска, как это требуется при защитно-декоративном хромировании, связано с большими физическими усилиями.

По некоторым данным, полируемость хромовых покрытий, полученных из тетрахроматных электролитов несколько облегчается, если процесс осуществляется прерывистым током: 15 с проходит ток и на 10 с ток выключается.

Другие исследователи нашли, что введение в тетрахроматный электролит 0,6 г/л окиси магния и 0,02 г/л вольфрамата натрия приводит к повышению твердости хромовых покрытий при сохранении пластичности. Хотя магний и вольфрам в катодный осадок не включаются, они, по мнению этих авторов, меняют строение двойного слоя и тем самым влияют на свойства электроосажденного хрома. Эта разновидность тетрахроматного элект-

ролита с обозначением RW отличается по этим данным еще более высоким выходом по току (35—40%) и малой чувствительностью к температурным колебаниям. В то время как в обычных тетрахроматных электролитах выход по току резко снижается при повышении температуры до 30° С, в ванне RW он остается равным 30% и даже при температуре 37° С равен 22% *. В этой ванне можно также получать высококачественные толстые осадки — 50 мкм и больше.

К недостаткам ванны RW необходимо отнести ее большую чувствительность к следам азотной кислоты. Покрытия в ее присутствии становятся зеркально блестящими, но выход по току катастрофически снижается, вплоть до нуля. Поэтому изделия из меди и медных сплавов после травления в смеси серной и азотной кислот необходимо не только несколько раз промывать в проточной холодной воде, но и нейтрализовать в щелочи с тем, чтобы на их поверхности не осталось никаких следов азотной кислоты.

Тетрахроматные электролиты, на первый взгляд, кажутся весьма заманчивыми для непосредственного защитно-декоративного хромирования взамен многослойного покрытия медь—никель—хром. Необходимо, однако, отметить, что до сих пор этот процесс на практике используется в весьма ограниченных масштабах. Чтобы вскрыть причины этого явления, мы остановимся несколько подробнее на данных советских исследователей.

Исследование влияния концентрации серной кислоты на выход по току в электролите, содержащем 400 г/л CrO_3, 60 г/л NaOH и 0,8 г/л сахара (для частичного восстановления шестивалентного хрома до трехвалентного), показало обычную зависимость: с повышением содержания серной кислоты выход по току повышается, достигая максимума при 8 г/л H_2SO_4, после чего начинает медленно снижаться. Наиболее качественные осадки получаются при 1,5—2,4 г/л H_2SO_4; при 3 г/л H_2SO_4 и более хром становится хрупким и отслаивается. С введением щелочи выход по току вначале при добавлении 10—20 г/л NaOH несколько снижается, затем при дальнейшем добавлении щелочи начинает возрастать. Ка-

---

* Как уже было указано, при температуре выше 24° С тетрахромат разлагается, так что эти данные, по-видимому, относятся к другому электролиту.

чественные осадки получаются при введении 60 г/л NaOH; при 80—100 г/л NaOH на краях покрываемых образцов появляются полоски блестящего и хрупкого хрома. При 140 г/л NaOH хром вообще не выделяется — вся хромовая кислота связана в хромат.

Поляризационная кривая при введении небольшого количества NaOH (20 г/л) смещается вправо, т. е. в сторону электроотрицательных значений, затем влево (40 и 60 г/л NaOH), а при очень большом количестве введенной щелочи кривая сильно смещается вправо.

При содержании в электролите 40—60 г/л NaOH микротвердость хромовых осадков, полученных при температуре 20° С и плотности тока 50 А/дм^2, имеет минимальные значения (320—350 кгс/мм^2), т. е. в 2—3 раза меньше, чем из обычных электролитов. При этих условиях хром кристаллизуется только в виде гексагональной решетки. С увеличением температуры (в интервале 20—30° С) увеличивается количество фазы α-Mn в гексагональном хроме. Хорошей полируемостью отличаются хромовые осадки, в которых полностью отсутствует фаза α-Mn.

Для суждения о целесообразности непосредственного хромирования изделий из тетрахроматных электролитов вместо многослойного защитно-декоративного хромирования решающее значение имеет рассеивающая способность. Можно ли рассчитывать на существенное улучшение равномерности распределения металла при замене обычных хромовых электролитов на тетрахроматные? Из приведенных физико-химических свойств тетрахроматных электролитов нет никаких оснований рассчитывать на это. В самом деле, участки поляризационных кривых в электролитах, содержащих 40—60 г/л NaOH, начиная с плотности тока 8 А/дм^2, весьма незначительно отклонены от оси ординат, т. е. катодная поляризация в этих условиях выражена очень слабо. Выход по току с повышением плотности тока повышается; электропроводность уменьшается при введении 60 г/л NaOH в 1,5 раза по сравнению с электролитом, в которой щелочь не вводилась.

Общеизвестно, что с понижением температуры электропроводность хромового электролита снижается; с этой точки зрения тетрахроматные электролиты при температуре 20° С должны уступать обычным хромовым электролитам, работающим при температуре 50—55° С. Как

после этого согласуются литературные данные о хорошей работе тетрахроматных электролитов в глубину и о легкой прокрываемости сложнопрофилированных изделий? Здесь, с нашей точки зрения, речь идет о хорошей кроющей способности, но не рассеивающей способности. В любом хромовом электролите кроющая способность тем лучше, чем ниже температура. Поскольку при введении щелочи большая часть хромовой кислоты связывается в тетрахромат натрия, то этот электролит в известной мере ведет себя как обычный хромовый электролит с малой концентрацией; в таком электролите выход по току несколько больше, чем в более концентрированных, и углубленные участки легче прокрываются, поскольку хром начинает выделяться при более низких плотностях тока.

Но кроющая способность не дает представления о равномерности хромового покрытия на различных участках поверхности изделий. При многослойном хромировании, когда основную функцию защиты основного металла от коррозии выполняют медное и никелевое покрытие, вполне достаточно наносить хотя бы минимальный слой хрома 0,25 мкм. Если же взамен нескольких слоев наносим один хромовый, то он должен быть достаточно равномерно распределен по поверхности покрываемых изделий. Это возможно только при хорошей рассеивающей способности электролита. Как мы видели, тетрахроматные электролиты не отличаются хорошей рассеивающей способностью.

При практическом использовании тетрахроматных электролитов встречаются также трудности, связанные с охлаждением электролита; несравненно легче поддерживать температуру 50—55° С, чем 20—22° С при высокой плотности тока.

Наконец, самым серьезным недостатком тетрахроматных электролитов является трудность доведения до блеска матовых хромовых покрытий.

12. Пористое хромирование

Ценные физико-механические свойства электролитически осажденного хрома стали широко использовать в промышленности только после того, как были найдены пути удерживания смазочных масел на хромированной поверхности трущихся деталей. Несмотря на трещины,

имеющиеся в нормальном блестящем хромовом покрытии, оно плохо смачивается смазочными маслами вследствие незначительной ширины и глубины этих трещин. По этой причине обычное хромовое покрытие плохо служит при высоких удельных давлениях и высоких температурах. Происходят задиры трущихся поверхностей и выкрашивание хрома, что ускоряет износ. Смачиваемость твердых тел зависит от степени шероховатости их поверхности.

Рассмотренная выше трещиноватая структура хромовых покрытий широко использована в технике с целью улучшения смачиваемости и повышения сопротивления износу. Появилась новая технология так называемого пористого хромирования. Получающаяся при этом поверхность хорошо отполирована и пересекается узкими каналами, лежащими ниже поверхности контакта трущихся деталей. Каналы и поры образуют резервуары, в которых аккумулируется смазка, выдавливаемая на поверхность при упругой деформации металла. Вследствие капиллярных сил смазка по каналам продвигается от участков, где ее много, к участкам, где ее недостает.

Различают три метода получения пористых хромовых покрытий: механический, химический и электрохимический. Первый метод предусматривает нанесение рельефа на поверхность изделий при помощи режущего инструмента, а также обдувкой песком или дробью. После хромирования сохраняется полученный предварительно рельеф.

Химический метод заключается в обработке хромированных изделий соляной кислотой. При этом преимущественному растворению подвергается хром в местах пор и трещин. Следствием такого преимущественного растворения является расширение и углубление пор и трещин, т. е. увеличение шероховатости.

Наиболее широкое применение получил электрохимический метод, который заключается в дополнительной анодной обработке хромированных изделий в электролите такого же состава, в котором осуществляется само хромирование. При этом методе преимущественно растворяется хром в порах и трещинах[1], вследствие чего происходит их расширение и углубление.

[1] В соляной кислоте хром активируется, а стандартный потенциал хрома электроотрицательнее потенциала железа, вследствие чего хром предпочтительно растворяется.

Пористое хромирование эффективно применяется для защиты от механического износа трущихся поверхностей — поршневых колец или цилиндров в двигателях внутреннего сгорания. Испытания автомобильных моторов в нормальных эксплуатационных условиях показали, что износ цилиндра, покрытого пористым хромом, понизился в 6—8 раз по сравнению с нехромированным, а износ колец снизился примерно в пять раз.

Сопротивление механическому износу трущихся хромированных деталей зависит в основном от структуры покрытия. Структура в свою очередь зависит главным образом от условий электролиза — температуры и плотности тока — и до некоторой степени от состава электролита. При пористом хромировании необходимо учитывать дополнительный фактор — длительность анодного травления.

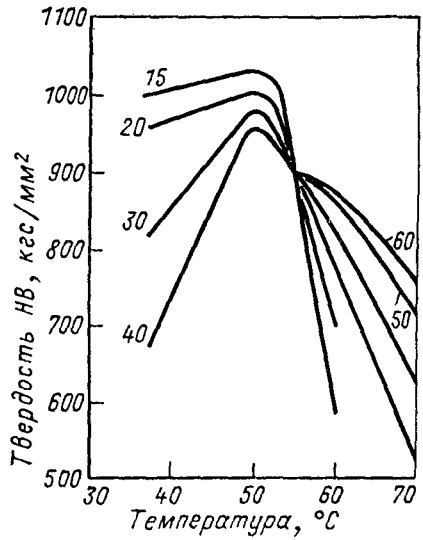


Рис. 111. Влияние температуры и плотности тока на твердость хромовых покрытий. Цифры на кривых указывают плотность тока в А/дм²

При температуре электролита 55° С плотность тока почти не оказывает влияния на структуру хромовых осадков (рис. 111). С повышением концентрации электролита сетка каналов становится более редкой, и при концентрации 400 г/л переходит в единичные каналы. Ширина и глубина при этом увеличиваются, но в меньшей степени, чем при повышении температуры. Влияние увеличения отношения $CrO_3 : SO_4^{2-}$ аналогично влиянию повышения концентрации электролита или температуры — оно приводит к уменьшению густоты сетки. В пределах, обычно применяемых на практике, отношение $CrO_3 : SO_4^{2-}$ в меньшей степени сказывается, чем концентрация электролита или температура.

Решающее значение при анодном травлении имеет

количество электричества, отнесенное к единице поверхности, условно названное интенсивностью травления. На рис. 112 показаны поверхность и поперечное сечение хрома после различного анодного травления (темпера-

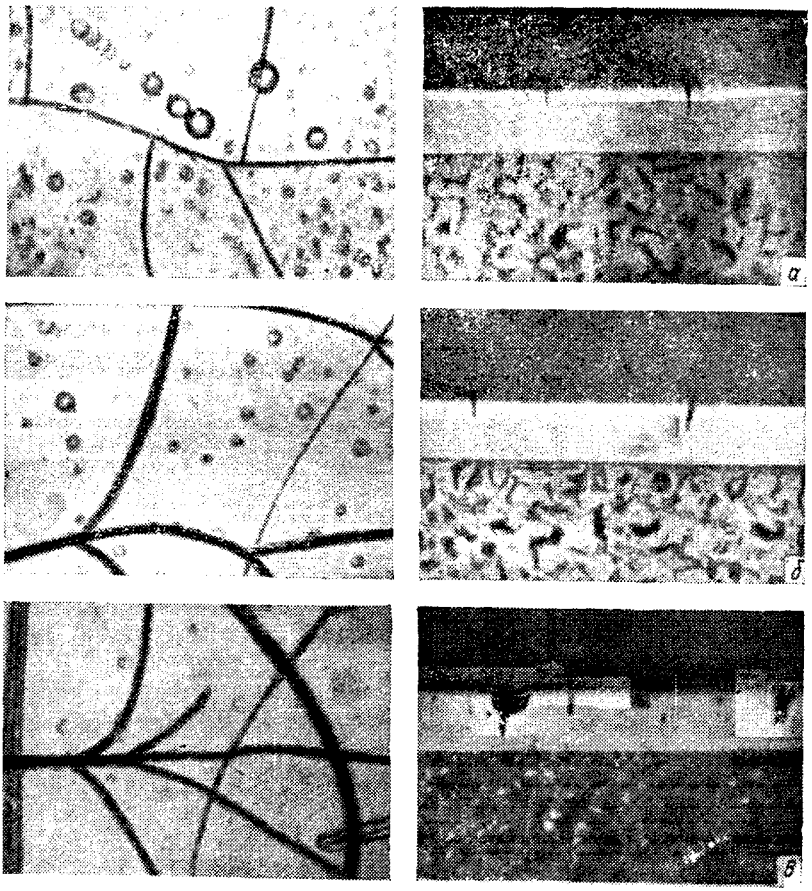


Рис. 112. Влияние интенсивности анодного травления на структуру поверхности и поперечное сечение хрома, электроосажденного при 60° С. ×125 (при печати уменьшены на 3/4):

а — 96 А · мин/дм²; *б* — 160 А · мин/дм²; *в* — 320 А · мин/дм²

тура хромирования 60° С, плотность тока при хромировании 50 А/дм², при анодном травлении 32 А/дм²). Количество растворенного хрома при анодном травлении пропорционально продолжительности (интенсивности)

травления. По мере увеличения длительности травления сетка каналов становится все гуще. Ширина и глубина каналов увеличиваются, поверхность площадок уменьшается. Процесс расширения и углубления каналов сопровождается появлением новых, подповерхностых, сравнительно узких каналов.

Наиболее вероятной причиной предпочтительного растворения хрома в трещинах, по-видимому, является меньшая анодная стойкость наиболее деформированных участков хрома — они обладают наиболее электроотрицательным потенциалом. Чем больше поверхность хрома в трещинах, приходящаяся на 1 см^2 поверхности покрытия, тем выше доля хрома, переходящего в раствор из глубины покрытия. Большая часть ионов низшей валентности образуется при растворении хрома по трещинам. При длительном травлении одиночных трещин анодный выход по току в расчете на Cr^{VI} составляет 106—108%.

На конечный результат анодной обработки хромированных изделий решающую роль играет режим хромирования, главным образом, температура электролита (рис. 113). Глубина каналов при данном режиме анодного травления составляет примерно третью часть покрытия при температуре хромирования 45° С, примерно половину толщины покрытия при 50—55° С, а при 65° С каналы прорезают толщину покрытия, равную 100 кмк

13. Защитно-декоративное хромирование с промежуточными прослойками и комбинированное хромирование для защиты от коррозии и механического износа

Толщина хромовых покрытий при защитно-декоративном хромировании составляет доли микрона и в редких случаях превышает 1 мкм. Назначение хромового покрытия в данном случае сводится главным образом к предохранению поверхности от потускнения, и лишь при определенной структуре тонкого слоя комбинированного никелирования и тончайшего слоя хрома влияет на коррозионную стойкость комбинированного покрытия Cu — Ni — Cr, основной металл защищается от

коррозии главным образом промежуточными слоями меди и никеля, реже одним никелем.

Непосредственное хромирование медных и латунных изделий или стальных изделий с медной прослойкой имеет тот недостаток, что в порах хрома происходит коррозия меди или медного сплава. Продуктами коррозии меди и ее сплавов в атмосферных условиях часто являются основные карбонаты или другие соединения, резко ухудшающие внешний вид поверхности. Никель

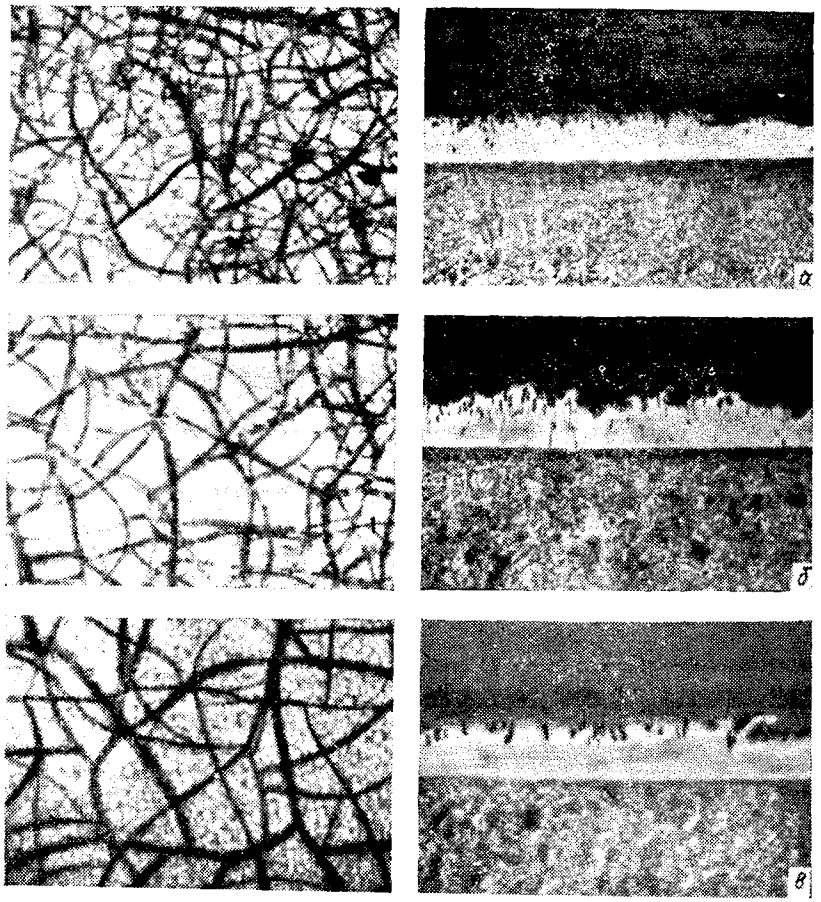
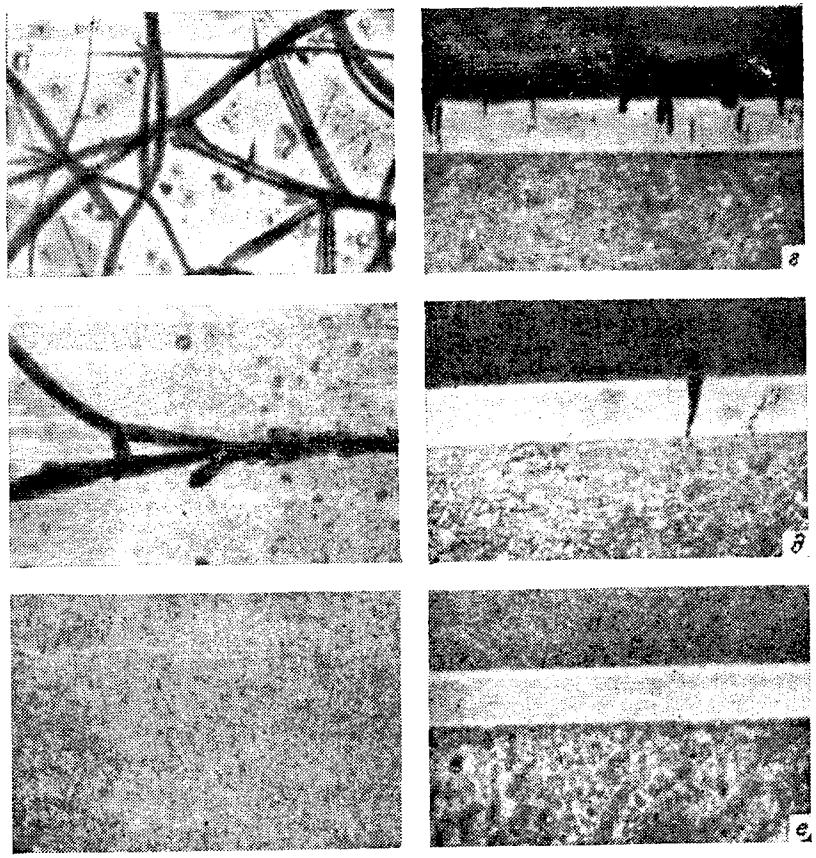


Рис. 113. Влияние температуры хромирования на структуру пористого хрома. ×125 (при печати уменьшены на 3/4):
а — 45° С; *б* — 50° С; *в* — 55° С;

в атмосферных условиях лучше сопротивляется коррозии, и те продукты, которые могут образоваться в порах хромового покрытия, практически мало меняют его внешний вид. По этой причине стальные изделия перед хромированием обычно покрывают сравнительно толстыми слоями меди и никеля, а медные и латунные изделия перед хромированием подвергают никелированию.

Толщину промежуточных слоев выбирают в зависимости от условий эксплуатации изделий с тем, чтобы обеспечить максимальную изоляцию основного металла



г — 60° С; *д* — 65° С; *е* — 70° С

от возможности воздействия на него окружающей среды, никакой скидки за счет дополнительного хромирования не делают.

Последовательность операций при защитно-декоративном хромировании может быть различной. Так, стальные изделия можно покрывать медью в цианистом или пирофосфатном электролите, затем медью в кислом электролите, никелем и хромом. Иногда ограничиваются меднением в цианистом или пирофосфатном электролите на сравнительно значительную толщину. Возможна также и такая комбинация: никелирование на толщину 1—2 мкм, меднение в кислом электролите, никелирование и хромирование.

Изделия из цинкового сплава обычно покрывают медью в цианистом электролите, затем никелируют и хромируют.

Медные и латунные изделия никелируют и хромируют. Во всех случаях в технических условиях наряду с общей толщиной промежуточных слоев оговаривается *минимальная толщина никелевого слоя, находящегося* под хромом.

В ряде случаев необходимо наносить непосредственно на сталь беспористые хромовые покрытия. Такая необходимость встречается, когда наряду с защитой от коррозии хромовое покрытие должно до некоторой степени сопротивляться механическому износу. Поскольку хром сам по себе отличается хорошей химической стойкостью, то защита им от коррозии основного металла определяется полным отсутствием или незначительным количеством пор в покрытии. Для получения беспористых хромовых покрытий можно в основном руководствоваться режимом хромирования. Хромовые осадки без сетки трещин не имеют или почти не имеют микроскопических пор.

Технология комбинированного хромирования стали для защиты от коррозии и механического износа может быть сформулирована следующим образом.

Хромирование стальных образцов (сталь 45) осуществляют в электролитах с содержанием 150—250 г/л CrO_3 при весовом отношении $CrO_3 : SO_4 = 100 \div 300$. Как и следовало ожидать, как пористость, так и износостойкость покрытий в основном определяются режимом электролиза — температурой и плотностью тока. Коррозионная стойкость хромовых покрытий определяется по ко-

личеству коррозионных центров, приходящихся на 1 см² поверхности.

Испытания проводят в коррозионной камере при распылении 3%-ного раствора хлористого натрия и путем переменного погружения в водопроводную воду.

В табл. 48 приведены результаты испытаний на коррозию хромированных образцов из стали 45 (обработка поверхности по 8-му классу).

Таблица 48

Число коррозионных центров на 1 см² при температуре 50 и 70° С и различной плотности тока

Продолжительность испытаний, ч	Температура испытаний, °С							
	50				70			
	плотность тока, А/дм²							
	20	40	60	80	20	40	60	80
24	6	8	7	8	—	—	—	—
48	15	18	16	19	—	—	1	1
72	21	28	26	27	—	—	—	4
144	21	28	28	28	—	—	—	1
192	23	30	28	29	—	4	6	8
264	23	30	28	29	0,6	4	8	8
336	23	30	28	29	0,6	6	8	9
408	24	30	28	29	0,6	6	10	10
480	24	30	29	29	0,6	6	10	11
552	25	30	30	29	0,6	6	11	11
600	25	30	30	29	0,6	6	11	11

Результаты испытаний осадков на скорость коррозионного процесса в основном определяются режимом электролиза. Самой незначительной коррозионной стойкостью обладают осадки, полученные при повышенной плотности тока — порядка 50 А/дм².

Наиболее коррозионностойкие покрытия получаются при повышенной температуре (70° С) и низкой плотности тока (30 А/дм²).

Для максимальной защиты осадок хрома должен иметь определенную толщину, обеспечивающую при данном режиме электролиза минимальную пористость, покрытия.

В результате испытаний на коррозию в течение 600 ч наименее пористыми и наиболее коррозионностойкими оказались осадки молочного хрома с минимальной толщиной покрытия 20 мкм.

Оптимальные условия получения износостойкого хромового покрытия поверх молочного хрома были найдены для того же электролита при температуре 50—55° С и плотности тока 40—45 А/дм^2.

В производственных условиях нанесение комбинированных осадков хрома в зависимости от местных условий может быть осуществлено в разных ваннах или в одной.

Перед нанесением комбинированного осадка хрома поверхность подготавливают так же, как и перед обычным хромированием. Технологический процесс комбинированного хромирования заключается в последовательном нанесении на поверхность детали:

а) молочного осадка хрома при 70° С и плотности тока 30 А/дм^2, толщина осадка не менее 20 мкм;

б) блестящего осадка хрома при 50—55° и плотности тока 45—55 А/дм^2; толщина осадка 20—50 мкм в зависимости от условий эксплуатации.

Для обеспечения прочности сцепления между двумя осадками хрома — молочным и блестящим — необходимо провести катодную обработку молочного осадка хрома в той же ванне при плотности тока 5 А/дм^2 в течение 5 мин. При такой плотности тока и температуре 50—55° С металлический хром не выделяется. Затем плотность тока повышают до нормальной и хромирование продолжают до достижения заданной толщины блестящего осадка хрома. Состав электролита для нанесения молочного и блестящего осадка хрома может быть один и тот же: 250 г/л хромового ангидрида и 2,5 г/л серной кислоты.

В текстильной промышленности комбинированное хромирование применяют для защиты от коррозии и износа рифленых цилиндров машин мокрого прядения льна. Комбинированное хромирование применяют также для деталей приборов, отправляемых в страны с тропическим климатом. Во всех случаях толщина молочного осадка хрома составляет 20 мкм, толщина блестящего осадка хрома в пределах 20—50 мкм в зависимости от условий эксплуатации.

14. Защитно-декоративное хромирование изделий из цинкового сплава (литья под давлением)

Изделия из цинкового сплава широко применяют в автомобильной промышленности, в производстве других видов транспорта, предметов широкого потребления и т. д. Так, например, около 40% деталей кузова легкового автомобиля изготавливают литьем под давлением цинкового сплава. Большая часть таких деталей подвергается защитно-декоративному хромированию по схеме медь — никель — хром. Поскольку толщина хромового покрытия незначительна, то не исключается возможность работы короткозамкнутых элементов никель — хром, причем в обычной атмосфере никель является анодом в паре с хромом. Кроме того, цинковый сплав сам по себе относится к категории материалов с невысокой коррозионной стойкостью. Несравненно чаще приходится сталкиваться с коррозией хромированных изделий из цинкового сплава, чем с коррозией стальных, хромированных деталей, причем коррозия цинкового сплава проявляется в виде вздутий, в то время как коррозия стальных деталей после защитно-декоративного хромирования обычно проявляется в виде ржавых пятен. Встречающиеся иногда в литературе, особенно патентной, рекомендации непосредственного хромирования цинкового сплава без промежуточного меднения и никелирования не выдерживают никакой критики. Во-первых, коэффициенты линейного расширения цинка и хрома настолько отличаются друг от друга, что в процессе эксплуатации изделий неизбежно образование трещин, в которых интенсивно будет корродировать цинк, а объемистые продукты коррозии цинка будут приподымать (вздувать) лежащее над ним хромовое покрытие. Во-вторых, вследствие пористости самого цинкового литья, в нем застревают обезжиривающие, травильные и другие растворы, и вследствие амфотерности цинка происходит непрерывное взаимодействие его с застрявшими растворами, что также приводит к образованию вздутий.

Изысканию методов усовершенствования защитно-декоративного хромирования изделий из цинкового литья под давлением посвящено большое число исследований, главным образом Американским институтом

цинка и Институтом американской телефонной компании.

В целях повышения коррозионной устойчивости хромированных цинковых сплавов было исследовано около 50 различных вариантов хромирования с промежуточным меднением и никелированием. На основании этих исследований были установлены следующие три варианта: 1) с применением двухслойного никеля поверх обычной меди и под обычным хромом; 2) с применением блестящего, беспористого хрома, несколько повышенной против обычной толщины в сочетании с двухслойным никелем и обычной медью; 3) с применением хромового покрытия с микротрещинами по блестящему никелю и обычной меди.

Измерения электродных потенциалов и коррозионных токов на моделях из блестящего никеля и пассивного хрома показали, что скорость коррозионного процесса может быть существенно уменьшена при добавлении к коррозионной среде небольшого количества соединения шестивалентного хрома. Так, добавление 0,01% $Na_2Cr_2O_7$ к 5%-ному NaCl снижает скорость коррозии до 5%. Это наблюдение дало основание искать причину замедления коррозии в пленке. Из различных методов обработки поверхности хромированного цинка лучшие результаты были получены при катодной обработке в течение 30 с в растворе, содержащем 5 г/л $Na_2Cr_2O_7$. Плотность тока при катодной обработке 5—10 мА/дм^2, температура 25—27° С. Оптическим методом не удалось обнаружить пленку; рентгенографически было установлено, что пленка в основном состоит из гидратированной окиси хрома и имеет толщину, превышающую 50 Å.

Ускоренные коррозионные испытания, осуществлявшиеся путем распыления раствора медной соли показали, что катодная обработка хромированных цинковых образцов в растворе бихромата натрия оказывает ингибирующее действие на коррозию никеля в порах тонкого (0,25 мкм) слоя хрома. Если без катодной обработки поверхностные дефекты прокорродировавшего никеля под действием струи медной соли появлялись через 18 ч, то после катодной обработки — через 90 ч.

Механическое воздействие, например, окисью магния снимает пленку, образующуюся при катодной обработ-

ке в растворе бихромата натрия, но, по-видимому, не всегда полностью, о чем можно судить по результатам некоторых коррозионных испытаний.

При ускоренных испытаниях распылением струи медной соли очаги коррозии основного металла (цинкового сплава) в виде вздутий показывались через 108 ч на образцах, не подвергнутых катодной обработке или подвергнутых с последующей чисткой окисью магния; на образцах, обработанных без последующего механического воздействия, такие очаги появлялись лишь после 252 ч распыления медного раствора. Наружные испытания в различных районах США хромированных цинковых образцов с катодной обработкой в бихромате натрия и без нее дали те же результаты. На цинковых образцах, покрытых медью, двухслойным никелем общей толщиной 30 мкм и хромом толщиной 0,25 мкм с последующей катодной обработкой в бихромате точечные дефекты спустя 10 месяцев были значительно меньше, чем через 5 месяцев на образцах с такими же покрытиями, но без катодной обработки в бихромате натрия. В районе Детройта очагов коррозии на катодно обработанных образцах спустя 10 месяцев было столько же, сколько спустя 5 месяцев на образцах без катодной обработки.

Помимо повышения коррозионной стойкости хромированных цинковых образцов, пленка, образующаяся при катодной обработке в бихромате натрия, повышает также адгезию лакокрасочных покрытий. Установлено целесообразным в раствор бихромата натрия вводить небольшое количество сернокислого хрома, в присутствии которого пленка приобретает повышенное сопротивление механическим воздействиям. Для катодной обработки хромированного цинка рекомендуется следующий состав раствора (г/л) и оптимальный режим: $Na_2Cr_2O_72H_2O$ — 50, $Cr_2(SO_4)_3$ — 1, pH=2,0÷2,3, аноды из нержавеющей стали, продолжительность обработки 1—2 мин.

При обработке, не превышающей 2,5 мин, получается тонкая, невидимая пленка. При прохождении 1,5 А·мин/дм^2 пленка получается толще и окрашивается в синий или коричневый цвет.

На сопротивляемость пленки механическим воздействиям влияет температура и pH раствора. С повышением температуры до 94° С сопротивление пленки ме-

ханическим воздействиям возрастает. Не рекомендуется поддерживать значения pH раствора ниже 1,5 и выше 2,5.

Приведенный метод дополнительной катодной обработки хромированного цинка существенно не повышает общую стоимость процесса и достаточно технологичен.

Глава XIII. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ДРАГОЦЕННЫМИ И НЕКОТОРЫМИ РЕДКИМИ МЕТАЛЛАМИ

В гальванотехнике покрытия из серебра и золота в промышленных масштабах применяют с середины XIX столетия, а покрытия из платиновых металлов — значительно позднее. Серебряные покрытия преимущественно использовали в производстве столовых приборов, ресторанной посуды и различного рода изделий широкого потребления. Золочение употребляли для декоративной отделки предметов украшений и элементов различных архитектурных сооружений.

С развитием радиотехнической и электронной промышленности покрытия из драгоценных металлов все больше применяют с целью обеспечения надежной эксплуатации различных деталей соответствующих радиоэлектронных приборов. При этом используется высокая химическая стойкость драгоценных металлов, тепло- и электропроводность, высокая температура плавления (для металлов платиновой группы) и др.

Как известно, серебро и золото отличаются высокой электропроводностью, но плохим сопротивлением механическому износу. Металлы платиновой группы отличаются большим сопротивлением механическому износу, но в то же время и большим электросопротивлением. Поэтому для получения покрытий из сплавов на основе серебра и в особенности золота их соосаждают с незначительным количеством компонента, существенно повышающего сопротивление механическому износу и лишь незначительно повышающего электросопротивление.

Родиевые покрытия в этом отношении имеют неоспо-

Таблица 49

Свойства драгоценных металлов, применяемых в гальванотехнике

Свойство	Ag	Au	Au-сплавы	Pd	Pt	Rh
Атомная масса . .	107,88	197	90—120	106,4	195,09	102,91
Валентность	1	1	1	2	4	3
Плотность, г/см³ . .	10,5	19,3	13—16	11,9	21,3	12,5
Электрохимический эквивалент, мг/А·мин	67,0	122,6	60—90	33,1	30,1	21,3
Практический выход по току, %	95	95	60—95	60—90	30—60	20—70
Толщина при 1 А/дм², мкм/мин	0,6	0,6	0,4	0,2—0,3	0,05—0,1	0,04—0,1
Твердость по Виккерсу:						
гальванического покрытия . . .	60—140	60—130	100—250	200—430	100—600	600—850
компактного металла	28—85	20—58	100	50—105	45—90	100—140
Удельное электросопротивление, мКом·см:						
гальванического покрытия . . .	1,8—3,0	2,6—4,2	—	—	—	—
компактного металла	1,59	2,35	—	10,8	10,6	4,51
Теплопроводность кал/(см·с·град) . . .	1,0	0,71	—	0,17	0,17	0,21
Температура плавления, °С	960,8	1063	—	1552	1769	1960

римые преимущества перед другими платиновыми металлами: они прекрасно сопротивляются механическому износу, а по электропроводности значительно превосходят платиновые и палладиевые. Поэтому родиевые покрытия особенно успешно применяют в производстве контактов, работающих на слабых токах и низком напряжении для децентрализованной системы управления, электроники, высокочастотной техники и др.

Покрытие из драгоценных металлов преимущественно применяют в новой области техники—радиоэлектронике.

В табл. 49 приведены свойства драгоценных металлов, имеющие важное значение при использовании их в качестве покрытий.

СЕРЕБРЕНИЕ

1. Свойства и области применения серебряных покрытий

Электролитическое серебрение с применением внешнего источника тока было впервые разработано в 1800 г. проф. Бругнателли в Италии. В первом патенте по серебрению в качестве основного компонента электролита предусматривается комплексная цианистая соль серебра $KAg(CN)_2$, которая поныне для этих целей не имеет себе серьезного конкурента. До сих пор серебрение в промышленных масштабах осуществляется только из цианистых электролитов, хотя время от времени публикуются статьи по серебрению из нитратных, фторборатных, кремнефтористоводородных, хлорнокислых, бисульфатных, галоидных, молочнокислых, лимоннокислых, иодидных, сульфаматных и ряда других электролитов.

До недавного времени серебрение преимущественно применяли для декоративной отделки столовых приборов, предметов искусства и в ювелирном деле. Позднее процесс получил разнообразное и все возрастающее применение благодаря ряду ценных свойств серебра — электрических, физико-механических и химических. В слаботочной промышленности (радиотехнике) серебрение широко применяется благодаря высокой электропроводности и низкому контактному электросопротивлению. Использование ценных физико-механических свойств серебреных изделий вытекает из несвариваемости высоконагруженных поверхностей, которые могут выполнять функции подшипников.

Химическая стойкость серебра позволяет использовать его в качестве покрытия толщиной 365 мкм* для защиты от коррозии реакторов мощностью 110 т.

Благодаря скин-эффекту токи высокой частоты проходят лишь по поверхностному слою. Глубина проник-

* В цианистых электролитах можно осаждать серебро в слоях значительной толщины.

новения тока тем меньше, чем больше частота и выше электропроводность:

$$d \approx \sqrt{\frac{1}{\mu\sigma\omega}},$$

где d — глубина проникновения тока;
ω — угловая частота тока;
μ — магнитная проницаемость;
σ — электропроводность.

Для этой цели прибегают к серебреным медным или латунным полым проводникам (коксиальным волноводам). Толщина серебряного покрытия составляет примерно 10—15 мкм, иногда с дополнительным покрытием родия (для защиты от потускнения) на толщину около 0,1 мкм.

Несмотря на новые области применения серебрения, столовые и чайные приборы до сих пор серебрятся в больших количествах. Поскольку размер этих приборов примерно одинаков, во многих странах имеются стандарты веса серебряного покрытия на дюжину чайных ложек, ножей (серебрятся ручки ножей) и др. Стандарты предусматривают различную толщину серебряного покрытия на тот или иной сорт изделий (с соответствующей ценой). В среднем поверхность чайной ложки составляет 58 см^2, а толщина серебряного покрытия в зависимости от сорта должна быть от 3,5 до 31,25 мкм.

На приборы со значительными углублениями трудно установить стандарт, так как на различных участках толщина покрытия может существенно различаться. Для ресторанной (серебреной) посуды принята следующая спецификация серебрения: толстое покрытие 16,8 мг/см^2, среднее 8,4 мг/см^2, тонкое 3,4 мг/см^2.

2. Основные компоненты электролитов серебрения

Главными компонентами серебряной цианистой ванны являются комплексная серебряная соль и свободный цианид. Комплексная соль может быть получена растворением в цианистом калии цианистого или хлористого серебра по реакциям:

$$AgCN + KCN = KAg(CN)_2,$$
$$AgCl + 2KCN = KAg(CN)_2 + KCl.$$

Как следует из этих уравнений, при растворении хлористого серебра в цианиде в электролите образуется эквивалентное серебру количество хлористого калия. Роль последнего детально не изучена, но можно определенно сказать, что KCl нельзя относить к вредным компонентам. К некоторым достоинствам электролитов, содержащих хлористый калий, можно отнести большую электропроводность их (примерно в 1,8 раза больше чисто цианистых, т. е. не содержащих хлоридов). Можно рассчитывать, что такие электролиты обладают несколько лучшей рассеивающей способностью.

Назначение свободного цианида в серебряных ваннах многообразно. Связь между концентрацией свободного цианида и потенциалом серебра показана в табл. 50.

Таблица 50

Зависимость потенциала серебра от концентрации свободного цианида

Концентрация серебра в виде цианистого комплекса, г/л	Концентрация свободного цианида, г/л	Потенциал серебра, В
27	—	+0,150
27	1,6	—0,217
27	16,0	—0,369

Очевидно, что при полном отсутствии или незначительном количестве свободного цианида большинство металлов (в том числе медь и ее сплавы), потенциал которых в серебряном электролите значительно отрицательнее потенциала серебра, будет вытеснять последнее из раствора в момент погружения и, следовательно, сцепление покрытия с основным металлом будет нарушено.

Можно отметить, что широко практиковавшееся ранее амальгамирование изделий из меди и ее сплавов перед серебрением основано на том, что ртуть контактно не вытесняет серебро из его цианистого раствора и вследствие легкости образования сплавов с медью и серебром благодаря предварительному амальгамированию достигается хорошее сцепление серебряного покрытия с основным металлом. В настоящее время амальгамирование применяют редко — прочное сцепление между основой и серебряным покрытием обеспечивается предварительным

нанесением тонкого слоя серебра в электролите с малым содержанием серебра и большим содержанием цианида при повышенной плотности тока. Свободный цианид в серебряном электролите необходим также для получения более тонких по структуре осадков, более равномерного распределения металла, особенно в случае покрытия изделий сложной формы, для повышения электропроводности и нормального растворения анодов.

Из изложенного с достаточной ясностью вытекает необходимость присутствия в электролите в каком-то определенном количестве свободного цианида. Кроме этих двух главных компонентов (серебряной комплексной соли и свободного цианида), в электролите обычно присутствуют карбонаты, которые, как и во всякой цианистой ванне, со временем накапливается вследствие гидролиза цианида и поглощения углекислоты из воздуха. Наконец, в серебряные ванны часто вводят сероуглерод или другие добавочные агенты для получения блестящих, не требующих полировки осадков.

Ниже приводится метод приготовления и составы электролитов серебрения (табл. 51). Потребное количество цианида растворяется в половинном объеме воды (от конечного объема) в стальной или керамической ванне. Затем при осторожном помешивании добавляют цианистое серебро. Остальные соли растворяются таким же методом в цианиде калия (или натрия). Затем электролит отфильтровывают в рабочую ванну и добавляют воду до нужного объема.

Таблица 51

Составы электролитов серебрения, г/л

Компонента	Тип электролита				
	на основе KCN	на основе NaCN	смешанный	скоростной (блестящий)	Скоростной (антифрикционный)
Серебро	25—33	25—33	16—18	30—45	35—100
$KCN_{своб}$	30—45	—	—	85—115	45—150
K_2CO_3	30—90	—	—	20—90	15—75
KNO_3	—	—	115—150	100 (оптимально)	
$NaCN_{своб}$	—	30—38	25—22	—	—
Na_2CO_3	—	38—45	22 (максимально)		4—30
KOH	—	—	—	—	4—30

Карбонат калия повышает электропроводность раствора, анодную и катодную поляризацию и улучшает физические свойства покрытий. Карбонат натрия допускается в количестве до 45 г/л, а карбонат калия может быть повышен до 110 г/л без оказания отрицательного влияния на покрытие. С другой стороны, карбонат натрия может быть вымерожен, в то время как карбонат калия можно удалить при помощи химических методов. Карбонат кальция образуется при удалении карбонатов фильтрацией, а образующиеся при этом нитраты оказывают положительное влияние.

Нитрат калия образует дополнительные ионы калия, которые расширяют область получения блестящих покрытий и улучшают рабочую характеристику в натриевой ванне. Аноды лучше растворяются в присутствии нитратионов, при меньшей концентрации свободного цианида.

3. Добавочные агенты

Для получения блестящих серебряных покрытий в электролит издавна вводят сероуглерод, а при получении толстых блестящих покрытий — гипосульфат. Сероуглерод вводят в количестве 15 мл на 1 л электролита для первоначального серебрения или в концентрированный раствор цианистого калия, и оттуда в рабочую ванну время от времени периодически в течение нескольких дней. При интенсивном встряхивании образуется эмульсия, которая, обусловливает полосатые или точечные покрытия. Прозрачный раствор, полученный декантацией, используют из расчета 0,3 мл/л электролита серебрения. Осадки с зеркальным блеском при этом не получаются, но удается значительно легче получать блеск в результате окончательной глянцовки, поскольку структура сильно измельчена. Чрезмерно много блескообразователей неблагоприятно сказывается на свойствах покрытий: ухудшается рассеивающая способность, неравномерно распределяется осадок по поверхности, образуются темные пятна и полосы, шероховатость. Поэтому избыток блескообразователя удаляют при помощи активированного угля.

Встречающиеся в литературе блескообразователи включают гуммиарабик, сахар, ненасыщенные спирты и сульфоновые алифатические кислоты, но большинство их представляет органические серусодержащие соеди-

нения такие, как тиомочевина, дитиокарбонаты, тиоазолины и акриловые продукты реакции с сероуглеродом.

Функции блескообразователя в растворах серебрения длительное время выполняет раствор (8 мл/л) следующего состава, г:

Тиосульфат аммония	500
Тиомочевина	70
Роданистый аммоний	70
Борная кислота	70
Сульфат натрия	84
Уксусная кислота (ледяная)	70
Вода	1136

Несмотря на большое число рекомендуемых в литературе блескообразователей для ванн серебрения, чаще прибегают к сероуглероду и к соединениям селена — аналога серы; ряд авторов рекомендуют вводить гипосульфит в количестве 0,5 г/л и тиомочевину (0,2 г/л).

Для обеспечения прочного сцепления с серебряным покрытием изделия завешивают под током на короткое время (10 с) в ванны предварительного серебрения, где поддерживается плотность тока 2—2,5 А/дм². При этом интенсивно выделяется водород и тонкие серебряные покрытия (доли микрона) обеспечивают прочное сцепление толстых покрытий, получающихся в рабочих ваннах с большим содержанием серебра и меньшим содержанием свободного цианида.

Для серебрения стальных и алюминиевых деталей (после цинкатной обработки) предварительное серебрение рекомендуется осуществлять в двух ваннах; для серебрения изделий из меди и медных сплавов можно ограничиваться одной ванной. Ниже приводится их состав г/л:

	I	II
AgCN	1—1,5	4—5
NaCN	60—150	60—90
Na_2CO_3	—	10—30

В ванны предварительного серебрения, а также в рабочую ванну изделия завешивают под током; из первой ванны во вторую и из второй в рабочую изделия переносят без промежуточной промывки.

При температуре 25—30° С в рабочей ванне рекомендуется поддерживать плотность тока 0,5 А/дм², при более высокой температуре и перемешивании можно плотность тока повысить до 1 А/дм². По сравнению с

натриевыми солями калиевые соли позволяют применять повышенную плотность тока: при этом структура покрытий не ухудшается.

4. Серебрение стальных изделий для антифрикционных целей

В годы второй мировой войны и в послевоенные годы серебро стали применять в ряде случаев как антифрикционный материал. При заливке стальных изделий серебром встречается ряд затруднений. В то же время методом электролитического осаждения можно получить достаточно толстые серебряные покрытия (порядка 1,7—1,8 мм) с требуемыми механическими и антифрикционными свойствами. Главное внимание при этом надо уделять условиям, обеспечивающим прочное сцепление стали с серебром.

Даже для получения тонких серебряных покрытий стальные изделия предварительно на очень короткое время рекомендуется завешивать в серебряную ванну с высоким содержанием цианида при повышенной плотности тока. Состав электролитов серебрения стальных изделий для антифрикционных целей может колебаться в широких пределах, г/л:

AgCN	45—135
$KCN_{(своб)}$	45—150
K_2CO_3	15—75
Блескообразователь . .	4—30

Блескообразователь вводят по мере надобности. В скоростные ванны серебрения в качестве блескообразователя чаще вводят легко контролируемый политионат аммония в количестве десятых грамма на литр.

В зависимости от толщины серебряные покрытия, используемые для антифрикционных целей, можно отнести к двум группам: 1) толщиной до 75 мкм, 2) с 75 мкм до 1,5 мм и больше. Изделия с покрытиями первой группы не подвергают механической обработке, а пускают в эксплуатацию непосредственно после покрытия.

Изделия второй группы обрабатывают резанием на обычных станках, предназначенных для съема металла. При достижении толщины серебряного покрытия 0,1—1,0 мм осаждают тонкий слой (~25 мкм) сплава свинец — олово или свинец — индий, чтобы сообщить по-

верхности смазывающие свойства. Так как для электроосаждения толстых слоев требуется продолжительное время, то его осуществляют при высокой плотности тока вплоть до 150 А/дм², а иногда и больше, что возможно при повышенной концентрации серебра и температуре около 55° С, а также интенсивном перемешивании. Чаще температуру поддерживают в пределах 38—47° С при плотности тока 7,5—10 А/дм². Перемешивание осуществляют путем вращения покрываемых изделий: чистота покрытия в значительной степени обеспечивается непрерывной фильтрацией и выбором подходящего блескообразователя.

В обычных условиях серебрения применяют плотность тока от 0,5 до 1 А/дм² для натриевых солей, 1—5 А/дм² для блестящих калиевых растворов и до 15 А/дм² при интенсивном перемешивании для серебрения подшипников. На допустимую плотность тока существенное влияние оказывает температура электролита. Повышение температуры от 21 до 32° С позволяет утроить допустимую плотность тока. Перемешивание электролита также позволяет повысить плотность тока. Весьма полезна периодическая фильтрация, в особенности электролитов блестящего серебрения, а для интенсивного перемешивания необходима непрерывная фильтрация.

5. Аноды

Серебряные аноды должны быть высокой степени чистоты (99,9%) и могут иметь любую форму. Аноды растворяются с теоретическим выходом по току, так же как и выделение серебра на покрываемых изделиях. Различают два вида анодов: обычные и высшего качества, хотя в обоих видах содержание серебра должно быть 99,9%. Аноды высшего качества предназначены для лабораторного исследования, в то время как для промышленных целей используют катаные, отожженные аноды с тонкой структурой. Последние иногда после отжига подвергают штамповке и дополнительному более тщательному контролю, чем после прокатки и отжига.

В процессе эксплуатации иногда наблюдается темнение (чернение) серебряных анодов, причиной которого может быть ванна, аноды или совместное их влияние. Причиной появления на поверхности анодов темной или

черной пленки может служить также низкая концентрация свободного цианида, низкое значение pH, слишком высокая анодная плотность тока, присутствие в электролите таких примесей, как сульфид или органические материалы, образующиеся в результате распада блескообразователей, а также некоторые металлические примеси, постепенно накапливающиеся в электролите. Чернение серебряных анодов может быть обусловлено небольшими примесями металлов в анодах таких, как железо, висмут, свинец, сурьма, сера и ее аналоги (S, Se, Te). Помещая аноды в чехлы, можно предупредить образование шероховатых покрытий, в особенности в тех случаях, когда они достигают значительной толщины.

6. Конструкционные материалы

Конструкционные материалы (для ванн) при серебрении могут быть изготовлены из дерева, защищенного битумом, или из нержавеющей стали, керамики или пластика. В случае применения стали (в том числе и нержавеющей) рекомендуется поместить вдоль длинных сторон и по дну ванны стекло или жесткий пластик, чтобы предупредить биполярный эффект. Определенное преимущество имеет прорезиненная сталь или пластик, футерованные поливинилом.

Анодные крючки и рамы предпочитают изготовлять из нержавеющей стали. Для периодической фильтрации и изготовления насосов прерывного действия можно пользоваться сталью, но для непрерывной работы необходима нержавеющая сталь.

В некоторых случаях возникает потребность в замене цианистых электролитов другими, не действующими агрессивно на органические вещества, например при изготовлении интегральных схем. Как правило, для этих целей емкость рабочих электролитов невелика и большая стоимость электролитов по сравнению с цианистыми оправдывается при серебрении дорогих изделий.

Цианистые электролиты серебрения можно, например, заменять иодистыми электролитами. Хорошие в структурном отношении осадки получаются из электролита следующего состава, г/л:

Иодистое серебро .	40
Иодистый калий . .	370
Глицерин	100
Желатин	1—2

В зависимости от формы катодов и потребной толщины осадка плотность тока может быть повышена до 1 А/дм^2.

7. Тускнение серебреных и серебряных изделий и методы борьбы с ним

Наряду с большим сопротивлением действию многих агрессивных агентов серебреные изделия, как и металлическое серебро, подвержены действию сероводорода и других сернистых соединений, находящихся в окружающей атмосфере. Образующиеся при этом продукты коррозии представляют собой сульфид серебра; в зависимости от их количества изделия покрываются пленкой, более или менее интенсивно окрашенной в желтый цвет. Появление такой пленки рассматривается как нежелательное явление независимо от цели, которую преследуют процессом серебрения: декоративная отделка, повышение отражательных свойств поверхности или электропроводности контактирующих изделий в радиопромышленности.

До сих пор не найден радикальный способ защиты серебреных изделий от тускнения. Сделанные в этом направлении рекомендации следует рассматривать как паллиативные, удовлетворяющие лишь в отдельных частных случаях.

Наиболее распространенный способ защиты серебреных изделий от потускнения заключается в нанесении на них бесцветной лаковой пленки. Само собой разумеется, что к этому способу можно прибегать в тех случаях, когда серебрение преследует только декоративные цели и изделия не подвергаются никаким механическим воздействиям, а также не находятся в соприкосновении с горячей пищей (столовые приборы). В последнее время для ответственных изделий применяют эпоксидные лаки; они отличаются хорошей адгезией и износостойкостью и не желтеют со временем.

Среди различных методов пассивации поверхности особого внимания заслуживает катодный метод обработки в течение 1—5 мин в растворе, состоящем из 45 г/л $K_2Cr_2O_7$ и 15 г/л $NaNO_3$. Температура электролита 20—30° С, напряжение 2—3 В, аноды — свинцовые.

В раствор добавляют небольшое количество гидроокиси аммония до щелочной реакции по лакмусу. Эффективность такого рода пассивации определяют путем погружения обработанных изделий в раствор, содержащий 5—15 г/л «серной печени», т. е. полисульфида калия. Поверхность не должна темнеть в течение определенного времени.

Другой метод пассивации осуществляют в растворе 3,4 г/л сульфата бериллия и 5 г/л борной кислоты, pH поддерживают при помощи гидроокиси аммония в пределах 5,5—5,9; при другом значении pH защитная пленка не образуется. Аноды в данном случае содержат 93% свинца и 7% олова, плотность тока (анодная) 5—10 мА/дм^2, продолжительность 4—6 мин. Полученную пленку тщательно высушивают, после чего прогревают в течение нескольких минут при температуре 275—300° С. Пленка толщиной 0,05—0,1 мкм, хорошо сопротивляется химическому воздействию, но недостаточно противодействует абразивам. Такую обработку рекомендуют для радарных установок, имеющих блестящее серебряное покрытие. Поскольку эти установки не подвергнуты абразивному воздействию, то этот метод пассивации дает хороший эффект.

8. Обработка серебреных изделий до блеска при помощи пульсирующего тока

Применяя пульсирующий ток, можно путем анодной обработки в цианистом растворе сразу после серебрения сообщить изделиям блестящую поверхность. Электролит состоит из раствора KCN (45 г/л), к которому добавляют небольшое количество карбоната (60 г/л) для повышения рассеивающей способности и понижения потребной силы тока. В электролит вводят также небольшое количество цианида серебра (15 г/л) для уменьшения газообразования на катоде, что может снизить блеск.

Режим обработки следующий: анод — серебреные изделия сразу после выгрузки и промывки, катод — металлическое серебро, температура 20—30° С, перемешивания не требуется, продолжительность пульса 5 с, перерыв тока 1 с, анодная плотность тока 4 А/дм^2, катодная плотность тока 2 А/дм^2, продолжительность обработки 2 мин.

При этих условиях удаляется с покрытых изделий 2,5 мкм серебра. Обрабатываемое покрытие должно быть мелкокристаллическим; грубокристаллические или загорелые покрытия после такой обработки не становятся блестящими. Серебряное покрытие даже с незначительным потускнением не может быть доведено до равномерного блеска.

ЗОЛОЧЕНИЕ

1. Свойства и области применения золотых покрытий

Золото впервые было осаждено с применением электрического тока от внешнего источника в Италии профессором Бругнателли. Процесс был запатентован в Англии Элкинстоном, после чего в течение 10 лет в этом направлении было проведено много исследований.

Несмотря на высокую стоимость, золочение широко применяют в гальванотехнике; по своим декоративным свойствам золоченые изделия не имеют себе равных. Золото отличается высокой химической стойкостью; в отличие от серебра оно не тускнеет под действием сероводорода и других сернистых соединений и не растворяется ни в какой минеральной кислоте, кроме царской водки. Поэтому золочение применяется для покрытия аналитических разновесок, калориметрических бомб и других изделий, находящихся под воздействием агрессивных сред и высоких температур. Золочение преимущественно применяется в ювелирном и часовом производстве. Ценное качество золотых покрытий — возможность сообщить им различные оттенки путем введения в электролит малых количеств солей металлов, ионы которых разряжаются совместно с ионами золота. Золото образует с германием и кремнием легкоплавкую эвтектику (температура плавления 370° С), что обусловливает широкое применение процесса золочения в производстве полупроводниковых приборов.

Золото легко осаждается на меди, никеле, серебре и при соответствующей подготовке поверхности на молибдене, вольфраме, алюминии, титане, коваре, кремнии и германии.

В последние 10—15 лет золочение во всех возрастающих масштабах применяют в новых отраслях техники, главным образом в электронной промышленности, в производстве электронно-вычислительных устройств и многочисленных деталей к ним. При этом, конечно, имеют в виду не декоративную отделку, а более ценные свойства золотых покрытий:

1. Сопротивление тускнению и коррозионному воздействию различных химических агентов.

2. Низкое значение и постоянство переходного электросопротивления.

3. Сопротивление окислению при высоких температурах.

4. Хорошую паяемость после длительного хранения.

Наибольшее распространение среди других драгоценных металлов золото и сплавы на основе золота получили для покрытия контактов электронных приборов. Примерно $^3/_4$ электроосаждаемого золота предназначается для электронных контактов и других электронных приборов.

Ежегодно в мире производят миллиарды золоченых деталей для соединительных контактов в электронике. Рост производства соединительных контактов в электронике объясняется расширением области применения электронно-вычислительных устройств и различного рода приборов, предназначенных для этих целей.

Стоимость производящихся в США соединительных контактов, по литературным данным, исчисляется сотнями миллионов долларов. Начиная с 1960 г., стоимость золота, потребляемого для покрытия контактов, удваивается каждые три года. В связи с этим многочисленные исследования направлены на уменьшение расхода золота в производстве контактов за счет их толщины при сохранении основных свойств.

Выше были перечислены свойства золота и, следовательно, поверхностные свойства золоченых изделий. Между тем широко распространен процесс соосаждения золота с небольшим количеством (1—2%) других металлов с целью улучшения некоторых свойств покрытия, например, повышения износостойкости, микрорассеивающей способности. Однако золотые покрытия в электронике должны отвечать определенным требованиям по электропроводности, сопротивлению коррозии и паяемо-

сти. Поэтому при легировании золотых покрытий необходимо сохранить минимально необходимое содержание золота.

2. Основные компоненты электролитов

Чаще применяются калиевые (реже натриевые) цианистые комплексы с определенным содержанием свободного цианида. Золото находится обычно в виде дицианоаурата $KAu(CN)_2$. После установления Ринкером [1], что $Au(CN)_2^-$ устойчив вплоть до pH=3, появились так называемые кислые цианистые электролиты и за сравнительно короткое время по ним было оформлено около 100 патентов и опубликовано много исследований, как правило, технологического характера. В этих электролитах отсутствует свободный цианид и электродные процессы протекают по-иному.

Так называемые щелочные электролиты, содержащие 15—30 г/л свободного цианида, имеют свои преимущества и недостатки. К преимуществам следует отнести возможность применения нерастворимых анодов и ванну из нержавеющей стали, которая в щелочной среде находится в пассивном состоянии. Эти электролиты имеют хорошую рассеивающую способность, возрастающую с повышением концентрации в электролите свободного цианида. Но такие электролиты имеют и серьезные недостатки. Важнейшим из них является то, что в щелочных цианистых электролитах, особенно при повышенной температуре, растворяются пластмассы, а это практически не позволяет золотить печатные и интегральные схемы. Уменьшение содержания свободного цианида равносильно снижению щелочности и агрессивности электролита. Поэтому давно практиковали работать в ваннах с минимальным содержанием свободного цианида вплоть до 0,1 г/л. При pH=7 отсутствуют следы свободного цианида.

Ринкер установил, что ион $Au(CN)_2^-$ устойчив при комнатной температуре и значениях pH=3÷3,5. При дальнейшем снижении pH наступает гидролиз и золото выпадает в виде нерастворимого AuCN. При pH ниже 7 выход золота по току постепенно снижается по мере

[1] Пат. (Англия) № 897463, 1962.

снижения значений pH. В области значений pH=5—7 выход золота по току при обычно применяемых плотностях тока (до 0,5 А/дм²) и концентрации золота в электролите около 10 г/л выше 95%. При pH=3 выход золота по току ниже 10% даже при большом содержании золота в электролите. В кислых электролитах золочения ни для анодов, ни для материала ванны нержавеющая сталь непригодна. В табл. 52 приведены составы ряда электролитов для золочения.

Таблица 52

Составы ванн для золочения

Номер ванны	Содержание компонентов, г/л						pH электролита
	$Au_{металл}$	$KCN_{своб}$	K_2HPO_4	K_2CO_3	$K_4Fe(CN)_6$	$(NH_4)_3C_6H_5O_7/H_2O$	
1	2,0	15,0	15,0	—	—	—	11,0—11,5
2	1,0	0,1—15	15,0	—	—	—	10,0—11,5
3	8,0	2,0	20	20	—	—	11,0—11,5
4	4,0	30	30	30	—	—	11,0—11,5
5	22,0	—	—	—	200	—	—
6	8	—	30*	—	—	—	6,5—7,5
7	15—30	—	—	—	—	25—50	—

* KH_2PO_4.

Ванны № 1 и 2 предназначены для предварительного нанесения тонкого слоя золота или сплава на его основе перед нанесением более толстых слоев золота. Ванна № 2 в присутствии одного или двух из группы металлов — никель, кобальт, серебро, кадмий, медь — служит основой для ювелирного золочения. Ванна № 3 предназначена для нанесения относительно толстых покрытий (от 1,25 до 25 мкм), в то время как ванна № 4, преимущественно используется для золочения мелких изделий насыпью в барабанах. Ванну № 5 интенсивно использовали в годы 2-й мировой войны и иногда применяют в настоящее время. Покрытие толщиной 25 мкм может быть получено за 30 мин. Ванны № 6 и 7 не имеют сво-

бодного цианида и в последнее время их рекомендуют использовать для золочения. В растворах, содержащих 8 г/л золота, выход по току резко снижается при значениях pH меньше 5,5.

При работе с растворимыми анодами, что возможно при наличии свободного цианида калия в растворе, концентрация металла при определенных условиях может поддерживаться на постоянном уровне. При работе с нерастворимыми анодами необходимое количество металла, выделяющегося на покрываемых изделиях и уносимого выгружаемыми изделиями, компенсируется путем периодического добавления соответствующих золотосодержащих солей — калиевых или натриевых цианистых комплексов. Необходимо также поддерживать концентрацию свободного цианида, обеспечивающего электропроводность и рассеивающую способность электролита.

В разбавленных электролитах золочения применение натриевых солей вместо калиевых не вносит существенных изменений. В концентрированных электролитах необходимо считаться с тем, что электропроводность натриевых солей в 3 раза меньше, чем электропроводность калиевых солей, а растворимость последних значительно больше. Введение в электролит ряда натриевых солей — цианида, карбоната, фосфата — резко сказывается на уменьшении их растворимости. В насыщенном растворе карбоната натрия содержание золота нельзя поддерживать на уровне, превышающем 5—8 г/л. В некоторых особо крайних случаях, растворимость золота при 20° С может быть снижена до 0,4 г/л.

Карбонаты и фосфаты буферируют раствор, повышают его электропроводность и улучшают рассеивающую способность; pH рекомендуется поддерживать несколько меньше 11,8. Если pH больше 12, то область получения блестящих золотых покрытий заметно уменьшается. Дальнейшее увеличение pH приводит к получению красновато-грязных покрытий. При pH ниже 10,5 раствор быстро темнеет, после чего выпадает черный осадок, который содержит полимерное производное полициана. Если концентрация свободного цианида равна 5 г/л или меньше, а pH при этом меньше 10,5, то выделяется циановодород без изменения цвета раствора. Для растворов с низкими значениями pH применяют фосфатные, цитратные и другие буферные системы.

3. Рабочие условия

В ваннах цианистого золочения допускается очень ограниченная плотность тока, порядка одной десятой, или нескольких десятых ампер на 1 дм^2. Плотность тока может быть тем больше, чем выше концентрация золота и температура и чем интенсивнее перемешивание. Все эти параметры рекомендуется выбирать такими, чтобы выход металла по току составлял 90—100%; это необходимо для того, чтобы получать светлые и плотные покрытия. Температуру рекомендуется поддерживать в пределах 65—70° С.

Механическое перемешивание предпочтительно в том случае, если применяются не очень низкие плотности тока (не менее 0,1 А/дм^2) или наносятся не очень тонкие покрытия (не меньше 0,5 мкм). Колебания значений pH должны быть в пределах $\pm 0{,}5$.

В некоторых случаях прибегают к периодическому изменению направления тока с целью более равномерного распределения толщины покрытия по поверхности, рекомендуется следующее отношение: 12 с на катоде, 1—2 с на аноде.

До недавнего времени (в значительной мере и сейчас) золочение осуществлялось в щелочных цианистых электролитах при pH $\approx 11 \div 11{,}5$. При температуре 65—70° С в таких электролитах допускается плотность тока 0,05—0,2 А/дм^2 при катодном выходе по току $\sim 100\%$. Аноды, как правило, применяются нерастворимые (из нержавеющей стали). Главными недостатками этих электролитов является малая скорость осаждения и токсичность. Покрытие толщиной в 5 мкм получается примерно за 1 ч, что при массовом производстве лимитирует технологический процесс в целом. Средний период работы промышленных ванн такого состава не превышает 8—10 месяцев, за это время в них накапливаются карбонаты в количестве 80—100 г/л и электролит подлежит полной или частичной замене.

По мере понижения водородного показателя в щелочных цианистых электролитах главным образом за счет уменьшения свободного цианида катодная поляризация уменьшается, а выход золота по току увеличивается. Снижение катодной поляризации наблюдается и в области кислых цианистых электролитов (рис. 114). При pH=7 в электролите свободного цианида нет, а ско-

рость выделения водорода из молекул воды и из ионов гидроксония одинакова; при pH<7 скорость разряда гидроксония тем больше, чем меньше значение водородного показателя. При pH≈5,5÷6,5 и несколько больших значениях плотности тока, чем это допускают щелочные электролиты, выход золота по току равен примерно 95%. При pH=3 выход по току ниже 10% даже при значительном содержании золота в электролите.

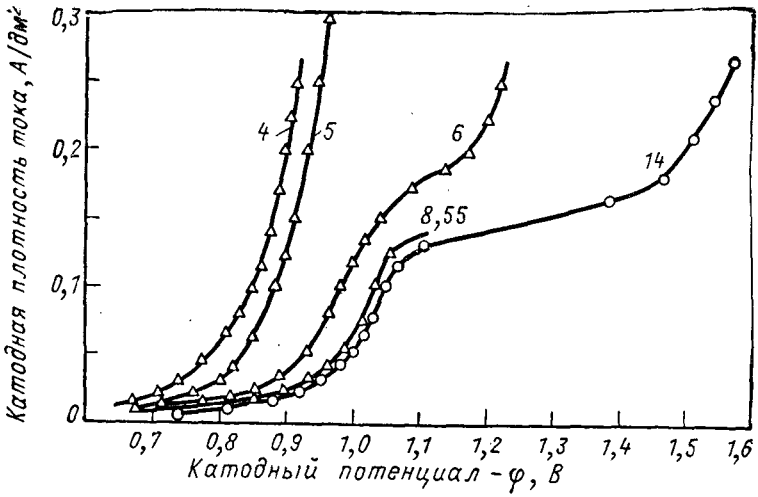


Рис. 114. Влияние водородного показателя на катодную поляризацию в кислых (цитратно-цианистых) и щелочных электролитах при температуре 20° С. На кривых показаны значения pH

Таким образом, значительное снижение водородного показателя в кислых цианистых электролитах, хотя и позволяет повысить плотность тока, но при этом падает выход золота по току и часто ухудшается качество покрытия. С повышением температуры выход золота по току повышается, с повышением плотности тока уменьшается (рис. 115).

На рис. 116—118 показан ход поляризационных кривых при выделении золота из цитратно-цианистых и цианисто-щелочных электролитов.

Выделение золота во всех случаях сопровождается значительной поляризацией. Особенно сильно катодная поляризация выражена при высоких значениях pH. По этой причине цианистые щелочные ванны должны иметь весьма низкую плотность тока (0,05—0,15 А/дм²).

При большей плотности тока выделение золота сопровождается обильным выделением водорода, что отрицательно сказывается на качестве осадков. В растворах с более низкими значениями водородного показателя кривые катодной поляризации смещены в область более положительных значений потенциалов. Уменьшение по-

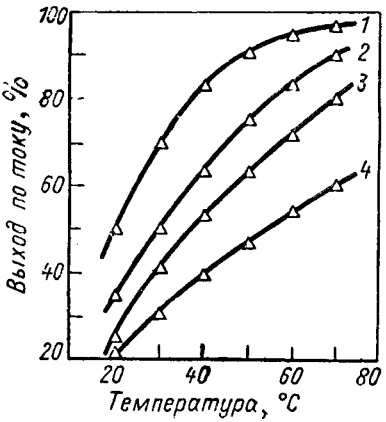


Рис. 115. Влияние температуры на выход золота по току при различных плотностях тока в цитратно-цианистом электролите при pH=4,2:

1 — 0,3 А/дм²; *2* — 0,5 А/дм²; *3* — 0,7 А/дм²; *4* — 1,5 А/дм²

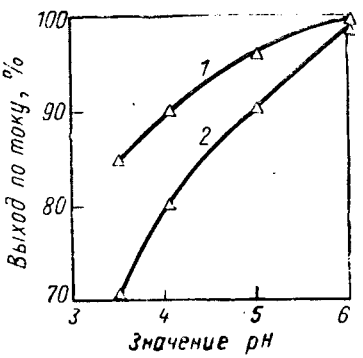
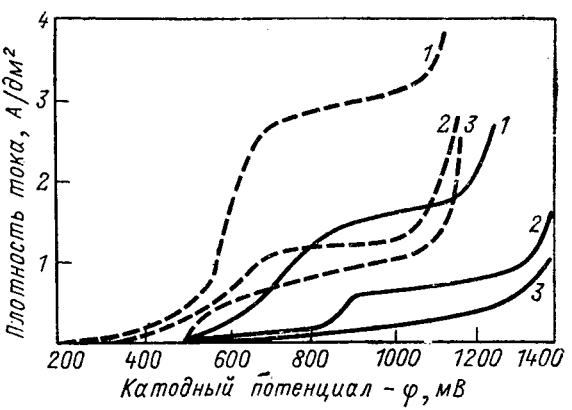


Рис. 116. Влияние водородного показателя в цитратно-цианистых электролитах на выход золота по току при плотности тока 0,5 (кривая *1*) и 0,7 А/дм² (кривая *2*)



1 — 25 г/л Au; *2* — 10 г/л Au; *3* — 4 г/л Au при темте с 10 г/л $KCN_{своб}$ на катодную поляризацию:

1 — 25 г/л Au; *2* — по 10 г/л Au; *3* — 4 г/л при температуре 22° С (сплошные кривые) и 80° С (пунктирные кривые)

ляризации по мере снижения водородного показателя объясняется тем, что разряд ионов водорода происходит при менее электроотрицательном потенциале по сравнению с разрядом ионов золота, а измеряемые потенциалы отражают одновременно протекающие процессы — разряд ионов золота и ионов водорода.

Уменьшение поляризации, наблюдаемые в цианидно-цитратных электролитах, позволяет несколько повысить

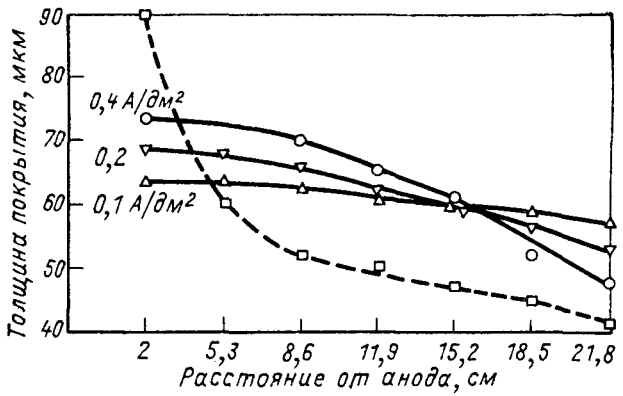


Рис. 118. Равномерность распределения золота на катоде в кислых (пунктирная линия) и щелочных (сплошные линии) электролитах золочения при различных плотностях тока

допустимую плотность тока, но получить качественные покрытия при низкой температуре электролита не удается из-за совместного разряда ионов водорода. При его выделении наблюдается сильное питтингообразование или полосатость покрытия.

Как щелочные, так и кислые электролиты весьма чувствительны к температуре. Но при значении pH $\approx$ 4,2 даже при температуре 50—60° С и плотностях тока $\sim$0,3—0,5 А/дм² выход золота по току остается немного ниже 100%.

При увеличении водородного показателя до 6 выход по току значительно возрастает. Так как катодная поляризация и в слабокислом электролите (pH $\approx$ 6) меньше, чем в щелочном, то с увеличением плотности тока до 0,6—0,7 А/дм² при 65—70° С и выходе по току $\sim$100% может быть достигнута более высокая производительность таких электролитов по сравнению со щелочными.

При золочении насыпью в барабанах поддерживают концентрацию золота 4 г/л, плотность тока 0,1 — 0,3 А/дм^2, температуру такую же, как при золочении на подвесках, а проводящие соли на таком уровне, чтобы обеспечить максимальную электропроводность и рассеивающую способность.

Выход по току в барабанах меньше зависит от концентрации золота, чем при золочении на подвесках. При данной концентрации золота на выход по току при золочении в барабанах оказывают влияние следующие факторы: размер загрузки, форма и размер покрываемых изделий, скорость вращения барабана, количество и диаметр отверстий в барабане. Низкая плотность тока, малая нагрузка и достаточное количество раствора вокруг каждого покрываемого изделия повышают выход золота по току, который при идеальных условиях может достичь 90—95%.

Высокая стоимость золота обусловливает необходимость возвращения в рабочий раствор той его части, которая захватывается выгружаемыми изделиями. В горячих растворах значительное его количество, уносимое выгружаемыми изделиями, возвращают в рабочую ванну, компенсируя потери от испарения. Одновременно ванна для нанесения первого слоя используется для извлечения уносимого золота. При комнатной температуре (10—30° С) уносимые концентрированные растворы могут удовлетворять потребности в пополнении ванн для нанесения первого слоя. При других обстоятельствах, при которых регенерировать золото перечисленными выше методами нерационально, можно использовать другие, например, электролитическое извлечение, осаждение тонкоизмельченным цинком из цианистого раствора, как это когда-то практиковалось в металлургии с новейшими усовершенствованиями, ионным обменом смол и др.

Часто, например, при серебрении можно корректировать электролит с большой точностью и устанавливать количество осажденного серебра для каждой загрузки, руководствуясь показаниями счетчика ампер-часов. К сожалению, этого нельзя делать при золочении, так как выход золота по току далеко не всегда равен 100%. В кислых электролитах выход по току в сильной степени зависит от pH, а при значительном снижении его выход по току может быть меньше 50%. В барабанах выход по току может колебаться от 5 до 90%.

Объемный аналитический метод может быть использован для контроля и корректирования только трехвалентного золота.

Карбонаты, добавляемые в электролиты, ведут себя по-разному в зависимости от концентрации и условий электролиза. В некоторых случаях при отклонении от стандартных условий допускается концентрация карбонатов 100—200 г/л. Было показано, что концентрация карбонатов порядка 150—200 г/л так влияет на структуру золотых покрытий, что их не удается отполировать до высокого блеска. Добавление 60 г/л карбоната калия в золото-кобальтовый цианистый электролит снижает отражение света покрытий вплоть до нуля. Другие исследователи установили, что избыток карбоната в 20 г/л обусловливает получение грубых, обесцвеченных покрытий из чистого золота (24 карат) в электролите, содержащем в качестве добавки турецкое красное масло.

В цианистой ванне, предназначенной для покрытия чистым золотом (24 карат), содержание свободного цианида может быть снижено до 10—20 г/л, если содержание карбоната калия равно 50—75 г/л. При повышении содержания карбонатов до 100—120 г/л необходимо в электролит ввести нитрат кальция для того, чтобы снизить содержание карбоната до 60 г/л. Другими осадителями карбонатов могут служить цианистый барий и кислый фосфат кальция. Не следует пользоваться осадителями, содержащими гидроксильные ионы. Для облегчения фильтрации осаждение проводят медленно из горячего раствора с таким расчетом, чтобы осадок состоял из крупных, легко фильтруемых кристаллов.

Особенно надо следить, чтобы в электролит не попадали металлические примеси. Большинство металлов осаждается из цианистых электролитов совместно с золотом, что часто отрицательно сказывается на внешнем виде покрытия и снижает его коррозионную стойкость. Небольшие количества и даже следы некоторых металлов оказывают благоприятное влияние на золотые покрытия, повышая их твердость, сообщая блеск и измельчая кристаллическую структуру. Большие количества, но меньше 1 г/л свинца, мышьяка или сурьмы, могут быть причиной ухудшения качества покрытий — потемнение цвета, образование губчатых или рыхлых покрытий. Золотые покрытия, содержащие больше 2% ни-

келя из цианистых электролитов, получаются очень темными, негладкими.

Медь в количестве, превышающем 3%, способствует окислению покрытия и потемнению его в течение нескольких дней. Серебро делает покрытие твердым и блестящим. 3—5% серебра придают покрытию зеленый оттенок, а 10—20% серебра делают покрытие белым и очень хрупким.

Значения pH необходимо поддерживать с точностью ±0,5. Так как наблюдается тенденция к повышению его значений, то необходимо периодически вводить слабые кислоты или кислые соли. Чаще вводят бикарбонаты, одноосновные фосфаты или фосфорную кислоту. В кислые ванны вводят органические кислоты, такие как лимонная или уксусная.

4. Аноды

Примерно 80% анодов при золочении в щелочных цианистых электролитах нерастворимы и $^4/_5$ из них изготовляют из нержавеющей стали. Реже применяют угольные аноды, для экспериментальных целей прибегают к платиновым анодам. В ваннах с кислыми цианистыми электролитами, в которых отсутствует свободный цианид, успешно применяют нерастворимые аноды из платинированного титана или тантала.

Растворимые (золотые) аноды применяют обычно при нанесении толстых покрытий на один или два предмета, когда каждая операция и расход золота должны учитываться с большой точностью. Растворимые аноды могут успешно применяться только при соблюдении следующих условий: низкая анодная плотность тока (что равноценно большому отношению поверхности анодов к поверхности покрываемых изделий, например 3 : 1 — 5 : 1), высокая температура, средняя концентрация свободного цианида, значения pH больше 11. В кислых, например цитратно-цианистых электролитах, в которых отсутствуют свободные циан-ионы, растворимые аноды не применяют. Даже чистое золото с очень большой поверхностью в таких электролитах анодно нерастворимо. В то же время, как выше было указано, в этих электролитах нержавеющая сталь неустойчива. Поэтому в таких случаях прибегают к нерастворимым анодам из платинированного или золоченого титана. При этом необходимо

учесть то обстоятельство, что наличие пор в золотом или платиновом покрытии не скажется отрицательно на поведении анодов. Покрытие на титане должно лишь обеспечить поверхностную электропроводность, коррозионная стойкость титана вполне достаточна в электролите.

При анализе кислых электролитов, работавших некоторое время с анодами из нержавеющей стали, установлено присутствие железа в значительно большем количестве, чем никеля и хрома. Выход золота по току при этом снижается примерно на 15%. Значение pH постепенно увеличивается, что может быть объяснено облегчением выделения на катоде водорода в присутствии посторонних ионов (Fe, Ni, Cr).

5. Железистосинеродистые электролиты

Выше было указано, что в годы 2-й мировой войны эти электролиты широко применяли главным образом из-за большой скорости выделения золота из них. Эти электролиты в послевоенное время и сейчас применяются реже цианистых. Выдвигаемые часто положения о нетоксичности этих электролитов являются спорными и не всеми принимаются. В отношении цианистых электролитов золочения как щелочных, так и кислых, твердо установлено, что в них имеется единственный комплекс $Au(CN)_2^-$ с двумя координационными группами, причем состав комплекса не зависит от концентрации свободного цианида калия. Для других цианистых комплексов, например меди, серебра, характерна зависимость состава комплексного иона от концентрации свободного цианистого калия.

С помощью метода инфракрасной спектрофотометрии было установлено, что в цианистых электролитах золото находится только в одновалентном состоянии. На спектре отсутствует область поглощения для комплекса $Au(CN)_4^-$, в котором золото находится в трехвалентной форме. Этот вопрос оспаривается разными авторами; одни исходят из того, что в железистосинеродистых электролитах золото, так же как в цианистых, связано в комплекс $Au(CN)_2^-$, в котором его валентность равна единице; другие считают, что в этих электролитах золото находится в виде комплекса $Au(CN)_4^-$, в котором его

валентность равна трем. Не исключена возможность, что в железистосинеродистом электролите одновременно присутствуют цианистые комплексы — $Au(CN)_2^-$ и $Au(CN)_4^-$, в которых золото имеет валентность I и III. Если принять, что золото находится только в трехвалентном состоянии, то вычисленный выход по току в ряде случаев больше 100%, что теоретически невозможно.

В железистосинеродистых электролитах максимально допустимая плотность тока при получении плотных мелкозернистых покрытий значительно выше, чем в цианистых, однако, в этом случае имеется нижний предел допустимой плотности тока, ниже которого золото вообще не осаждается. Так, при концентрации золота 0,04 моль/л и железистосинеродистого калия 0,5 моль/л плотные качественные покрытия можно получить в интервале плотностей тока 0,3—1,2 А/дм². Увеличение допустимой плотности тока в железистосинеродистых электролитах приводит к более высокой скорости наращивания осадков (до 40 мкм/ч), по сравнению с цианистыми электролитами (10 мкм/ч).

Осаждение золота из железистосинеродистых электролитов протекает с выходом металла по току 30—65% в расчете на трехвалентное золото. Зависимость выхода золота по току от плотности тока в железистосинеродистых электролитах имеет экстремальный характер с максимумом при 0,8 А/дм². Изучение анодного процесса методом поляризационных кривых показало, что при низком содержании в электролите золота и железистосинеродистого калия значительная поляризация наблюдается уже при плотности тока в десятые доли А/дм². В электролитах, более концентрированных по золоту и железистосинеродистому калию, анодный потенциал едва заметно смещается в положительную сторону при анодной плотности тока около 10 А/дм². На этом основании для скоростного золочения рекомендуется электролит состава (г/л):

$$200\ K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O,\ 50\ HAuCl_4 4H_2O,\ 50\ Na_2CO_3.$$

Электролит работает при 70° С. На холоду выпадают кристаллы, которые вновь растворяются при нагревании. Аноды — растворимые, из чистого золота с четырехкратной поверхностью сравнительно с покрываемыми объектами. Катодная плотность тока 4—6 А/дм², а

для кратковременных процессов она может быть больше. Несмотря на такое соотношение анодной и катодной поверхностей, концентрация золота в электролите с течением времени падает, так как анодный выход золота по току меньше катодного. Для поддержания концентрации золота на постоянном уровне необходимо периодически добавлять золотосодержащую соль.

6. Подготовка поверхности перед золочением

Для обеспечения прочного сцепления золотых покрытий требуется относительно сложная подготовка поверхности. Медные, латунные и серебряные изделия легко подвергаются золочению. Свеженикелированные изделия достаточно для активации погрузить на короткое время в 25%-ную (по объему) соляную кислоту и тщательно промыть водой.

Полированный никель и различные никельсодержащие сплавы, например, нержавеющая сталь, ковар, монель, инконель, алюмель и хромель травят и никелируют на небольшую толщину в кислой ($pH \approx 2$) хлористой ванне, после чего наносят предварительный слой золота и, наконец, подвергают золочению в более концентрированной ванне до нужной толщины.

Бериллиевая бронза, теллуристая и свинцовистая бронза очень чувствительны к горячим щелочным растворам. Для обеспечения прочного сцепления золотых покрытий с такими медными сплавами необходимо их обезжиривать при пониженной температуре, щелочности, концентрации и плотности тока по сравнению с другими медными сплавами. Сразу после обезжиривания необходимо тщательно промыть изделия в проточной воде и протравить в кислоте, образующей легко растворимые соли, например в фтористоводородной, борфтористоводородной или сульфаминовой. После такой подготовки наносят первый слой меди из цианистого электролита, содержащий 40—60 г/л сегнетовой соли, меньше 8 г/л свободного цианида, 20—30 г/л меди при pH ниже 11,5 и температуре ниже 55° С. После каждой химической или электрохимической обработки требуется весьма тщательная промывка в проточной воде.

Причина выявляемого во время коррозионных испытаний дефекта золотого покрытия может быть заложена в самом изделии или явиться результатом какой-либо

механической обработки — такой, как ковка, штамповка и др. Эти дефекты могут выявиться в процессе пользования соответствующими изделиями и стать причиной коррозии.

7. Толщина золотых покрытий

При электролизе выбирают различную толщину покрытий в зависимости от условий эксплуатации и назначения покрываемых объектов.

1. Для защиты от потускнения толстых серебряных покрытий, которые наносят для обеспечения хорошей электропроводности, толщина золотого покрытия должна быть 0,75—1,25 мкм. Такие покрытия могут быть использованы также для хорошей паяемости после длительного хранения. Хотя многие изделия с такими толщинами показывают вполне удовлетворительные результаты, необходимо подчеркнуть, что специальные коррозионные испытания в атмосфере сероводорода оставляют желать лучшего.

2. Для малонагруженных контактов может быть достаточно 2,5—5,0 мкм золота.

3. Контакты, которые должны обладать большим сопротивлением механическому износу и коррозии, должны иметь толщину золотого покрытия в пределах 7,5—20 мкм.

Эти толщины обусловлены требованиями военных организаций и многих компаний.

Толщина золотого покрытия промышленных объектов обычно рассчитана на минимальное значение функциональной поверхности, т. е. на площадь, которая может контактироваться с шариком, диаметр которого равен 19,05 мм.

Толщина покрытия на такой площади может быть измерена при помощи микроскопа. Нет уверенности в точности измерения при толщине покрытия меньшей 1,25 мкм. Возможность измерения более тонких покрытий зависит от состояния покрываемой поверхности и качества покрытия. Метод снятия покрытия дает возможность определить только среднюю толщину. Измерить толщину покрытия на гладкой поверхности сравнительно легко, но определение ее для шишковатой или перфорированной поверхности связано с определенными трудностями.

С меди и латуни золото может быть удалено в холодной (20—30° С) концентрированной серной кислоте (95%-ной). Если покрытие тоньше 2,5 мкм, то точность удаления с площади 6,45 см² составляет 1—2 мг меди.

Золотое покрытие с никеля может быть анодно отделено в теплом растворе цианида. Скорость растворения никеля увеличивается при добавлении к раствору нескольких капель 30%-ной H_2O_2.

Неэлектролитически можно отделить золото от никеля при помощи смеси 5%-ного KCN и 30%-ной перекиси водорода. Необходимо достаточное количество перекиси водорода, чтобы она постоянно действовала на покрытие. При температуре 20—30° С процесс легко контролируется и тонкие покрытия снимаются за несколько секунд. Толстые покрытия снимаются в течение нескольких минут при температуре 70° С. Перекись водорода надо добавлять к цианиду осторожно, лучше по каплям. Если на каком-то этапе раствор становится белым вследствие интенсивного газовыделения, то его необходимо разбавить водой во избежание взрыва. Основной металл при этом методе также несколько растворяется, в связи с чем в растворе необходимо определять золото аналитически.

8. Ускоренные коррозионные испытания

Золото — один из немногих металлов, противостоящих действию азотной кислоты. Это обстоятельство лежит в основе метода оценки качества золотых покрытий. Один из старейших методов сводится к нанесению на испытуемую золоченую поверхность по каплям азотной кислоты и отсчету количества секунд прошедших до начала газовыделения или изменения окраски позолоты. При этом принимается во внимание два фактора, первый сводится к тому, что золотое покрытие должно быть не меньше 14 карат, и второе, что пористость покрытия должна быть столь мала, что за время испытания основной металл не успеет прокорродировать. Во время второй мировой войны, когда производилось и контролировалось большое количество золоченых знаков отличия, было установлено, что они выдерживают действие 50%-ной азотной кислоты при температуре 21° С в течение 2 мин, промежуточный никелевый слой при этом не реагирует.

Контакт золоченых латунных изделий с парами азот-

ной кислоты в течение 2—3 ч приводит к появлению выступов из пор или царапин в золотое покрытие. Пористость золотого покрытия по никелю может быть обнаружена электрографическим методом. Для этого используют пасту из агар-агара, поваренной соли и спиртового раствора диметилглиоксима, которую помещают на испытуемое место. При анодной плотности тока 5—10 мА/см^2 через 5—10 с на никелевых участках, оголенных от золотого покрытия, появляются красные пятна. Сплошность золотого покрытия по серебру определяют при помощи сульфида или сероводорода. В местах соединения серы с золотом резко очерчивается черная граница сульфида серебра.

Тонкое покрытие из драгоценного металла с наличием в нем пор ускоряет течение коррозионного процесса. Такое явление, в частности, наблюдается при золочении никелированной стали и испытании ее в брызгах поваренной соли или во влажной камере. Как правило, надо стремиться к небольшой разности потенциалов между покрытием и основным металлом. Весьма важную роль играет продолжительность коррозионного испытания. Некоторые системы рассчитаны только на кратковременные испытания — минуты, другие системы могут испытываться в течение 10—50 ч разбрызгивания солевой струи. Субмикропоры и несплошности, обусловленные включением посторонних веществ из электролита, или несплошности, имеющиеся в основном металле, например крошечные частицы свинца на поверхности свинцовистой бронзы или некоторые дополнительные частицы в меди, латуни или стали, ускоряют коррозионный процесс. Таким образом, возможно, что катализаторами коррозионного процесса являются вторичные вещества.

9. Электролиты золочения различного назначения

При золочении для декоративных целей внешний вид покрытия играет главную роль; цвет его может меняться от оранжевого 24К до цвета никеля. Подобные покрытия очень тонки — в пределах 0,5—1,75 мкм и, как правило, представляют собой сплавы. Легирующие компоненты в большинстве случаев добавляют в электролит в виде цианистых двойных комплексных солей (никель, кобальт, серебро, кадмий, медь, цинк). Олово вводят в

электролит в виде станната. Чаще концентрация золота в электролите небольшая, в пределах 0,8—2,0 г/л. Температуру поддерживают в пределах 55—80° С; напряжение на клеммах ванны 4—10 В. Содержание свободного цианида от 0,3 до 40 г/л.

Барабанные ванны для получения покрытия такого же цвета, как и на подвесках, содержат мало золота (0,2—0,4 г/л), больше легирующего компонента (1 г/л Ni; 10 г/л Cu; 0,1 г/л Ag). Концентрацию свободного цианида поддерживают в пределах 15—30 г/л, чтобы обеспечить хорошую рассеивающую способность. Температура ниже, чем в стационарных ваннах (30—55° С).

Блестящие золотые покрытия. До 1950 г. в литературе не упоминалось о блестящих золотых покрытиях, за исключением очень тонких предварительных слоев. В 1952—1953 г. появились два электролита, в которых можно было получать золотые покрытия толщиной до 25 мкм. Они отличались концентрацией свободного цианида 45—200 г/л, золота в виде дицианоаурата 8 г/л и содержали некоторые добавки, такие как 1—2% Ag, Ni и другие, а также 30 г/л гипосульфита. Для получения блестящих покрытий требуются низкие температуры, порядка 10—25° С и соответственно плотность тока порядка 0,3—0,6 А/дм². При нарушении условий процесса блестящие покрытия быстро темнеют и во избежание этого рекомендуется после обычной промывки изделий водой пропитывать их в течение 5 мин 5%-ной уксусной кислотой, затем вновь промыть водой и после этого 5 мин кипятить в воде.

Некоторые исследователи рекомендуют поддерживать постоянными значения pH на уровне 8—9 и вводить в электролит в качестве блескообразователей производные этилендиамина. Покрытия представляли собой сплав с содержанием 92% золота. Позднее те же исследователи видоизменили некоторые параметры, они довели содержание свободного цианида до высоких значений, а температуру поддерживали комнатную.

Для электролитов с высоким содержанием цианида был предложен ряд других блескообразователей: продукты конденсации жирных кислот с аминокислотами, оловом и никелем; некоторые вводили нитрогуанидин или нитромочевину; продукты конденсации сероуглерода и акриловые соединения как в электролиты золочения, так и серебрянозолотых сплавов.

Получение блестящих или полублестящих золотых покрытий при температуре 10—30° С решает целый ряд проблем и, в частности, расширяет область покрытия золотом печатных схем. Горячие щелочно-цианистые растворы разъедают места изоляции (пластмассу). Переход на малоцианистые электролиты или вовсе не содержащие свободного цианида, работающие при температуре ниже 30° С с выходом золота по току равным 90—98%, вносит большой вклад в совершенствование технологии золочения печатных схем.

Кислые электролиты. В США широко применяются солянокислые золотые электролиты как для нанесения толстых покрытий (больше 0,25 мм), так и для рафинирования — получения золота чистотой 99,9%. В толстых слоях покрытия получаются гладкими ярко-желтого цвета. Рекомендуемый электролит содержит 15—40 г/л золота и 75—125 мл/л соляной кислоты. Золотые аноды предпочтительны, так как на нерастворимых анодах, например угольных, выделяется хлор. Температуру поддерживают в пределах 40—80° С. Вследствие большой кислотности и агрессивности электролита хорошее сцепление покрытия с основой может быть обеспечено при условии предварительного нанесения промежуточного слоя из золота или из другого драгоценного металла на толщину 2,5—5,0 мкм. До солянокислого электролита был другой разбавленный кислый электролит, в котором золотили кончики перьев из нержавеющей стали. Этот электролит содержал 60 г/л NaCN, который добавляли к золоту, а непосредственно перед употреблением к раствору добавляли 125 мл/л HCl с таким расчетом, чтобы реакция стала кислой по лакмусу — значения pH в пределах 3—6.

По патенту Ринкера и Дува, кислый электролит золочения содержит 2—20 г/л дицианоаурата калия, от 10 до 150 г/л одну из устойчивых органических кислот, например лимонную, винную или уксусную, нейтрализованных до значений pH=3÷5, и 1—50 г/л одного или большего числа таких металлов, как никель, кобальт, индий или цинк. Другими авторами было предложено в кислые электролиты вводить блескообразователи или комплексообразующие вещества в виде этилендиамина, тетраэтиленпентамина, триэталонамина или различные продукты их замещения.

Толстые золотые покрытия порядка 125 мкм

и больше могут быть получены из кислых хлористых электролитов и горячих цианистых электролитов с изменением направления тока, из нейтральных электролитов с солями органических кислот, из ферроцианидных электролитов. Во всех случаях содержание золота в электролите должно быть по крайней мере 15 г/л, а температура 50—70° С. Желательно перемешивание из расчета 100%-ного выхода металла по току.

Нейтральные электролиты. В целях уменьшения содержания свободного цианида в Европе стали применять при значениях pH=6,5—7,5 различные процессы покрытия как чистым золотом, так и сплавом золото — медь под разными названиями. Несколько позднее стали применять блестящие кислые электролиты (с органическими соединениями).

Для интегральных схем рекомендуется следующий состав электролита (г/л) и режим:

Золото в виде $[KAu(CN)_2]$	10—20
Цитрат калия $K_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$ . . .	60—125
Лимонная кислота $H_3C_6H_5O_7$ . . .	1—6
Сульфат калия K_2SO_4 (для повышения электропроводности)	25—50
Фосфат $(C_2H_5)H_2PO_4$	30—60
pH	6—8
Удельная электропроводность при температуре 65° С, $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ . . .	0,178
Перемешивание	Механическое, потоком раствора

Фосфат $(C_2H_5)H_2PO_4$ представляет собой смесь (в отношении 2 : 1) моно-$(C_2H_5)H_2PO_4$ и диэтилфосфорной кислоты плюс 1% H_3PO_4. Эту смесь (плотностью 1,32) стабильную в кислых и щелочных растворах предварительно нейтрализуют гидроокисью калия. Эти электролиты золочения, по данным авторов, позволяют получать более яркие и гладкие покрытия при плотностях тока от 0,1 до 1,6 А/дм^2 и температуре 65° С с выходом по току 95%.

Было замечено, что в процессе эксплуатации электролита меняется его цвет, причем гамма цветов переходит от бесцветного через зеленовато-желтый к глубокому коричневому цвету. Изменение цвета электролита объясняется образованием органических примесей. Последние появляются в результате разрушения слоя фо-

тосопротивлений, а также в процессе окисления на аноде цитрата:

$$2C_nH_{2n} + CO_2^{=} - 2e \xrightarrow{Pt} 2CO_2 + C_{2n}H_{4n} + 2 \text{ парафина}.$$

Эта реакция обычно протекает в водных растворах карбокислот при высокой температуре предпочтительно на платиновых анодах и при плотности анодного тока около 20 А/дм^2. При низких же плотностях анодного тока могут образовываться соединения типа C_nH_{2n}. Было установлено, что имеется некоторая потеря цитрат-иона и при электролизе с использованием золотых анодов при плотности тока 0,3 А/дм^2.

Источником загрязнения могут быть также продукты окисления и полимеризации освободившихся CN-ионов:

$$2CN^- - 2e \rightarrow (CN)_2\uparrow,$$

$$CN^- + H^+ \rightarrow HCN + HCN + HCN...(HCN)_x \text{ (полимер)}.$$

Образование полимеризованных продуктов катализируется в присутствии металлических примесей, таких как кобальт и никель.

На аноде возможно протекание и других реакций:

$$2HCN + O_2 \rightarrow 2HCNO,$$

$$HCNO + 2H_2O \rightarrow NH_4HCO_3,$$

$$2NH_4HCO_3 \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + H_2O + CO_2.$$

Корректировку раствора золочения ведут в соответствии со значением водородного показателя, плотности тока, электропроводности, содержания золота. Раствор регулярно снабжают активированным углем. Водородный показатель поддерживают на постоянном уровне путем добавления сернистой кислоты (для понижения pH) или раствора едкого кали (для повышения pH). По данным автора, из некоторых растворов до замены их было высажено четырехкратное по отношению к начальному количество золота.

10. Гальваническое покрытие сплавами золота

Сплавы на основе золота по своему разнообразию занимают первое место среди различных электроосаждаемых сплавов. Как правило, легирующий компонент входит в состав золотого покрытия в незначительных

количествах, от десятых долей до 1—2%; в тех случаях, когда легирующий компонент входит в значительных количествах, покрытие существенно меняет свойства золота. Цели, преследуемые заменой покрытий из чистого золота на сплавы золота, сводятся к сообщению покрытию того или иного оттенка. Для этой цели в электролит вводят цианистые соли меди, никеля, серебра, кадмия, цинка и др.

В нашей стране изделия широкого потребления покрывают золотом красного оттенка, в то время как в США, Канаде, Голландии и других странах предпочитают покрытия лимонно-желтого или латунного цвета. Часто легируют золото компонентами, которые сообщают покрытию повышенную твердость и износостойкость. В полупроводниковой промышленности при золочении в электролит вводят небольшое количество сурьмяной соли, которая сообщает покрываемым деталям необходимые физические свойства при изготовлении транзисторов *n*-типа, повышает поверхностную твердость и позволяет получать блестящие или полублестящие покрытия, а для транзисторов *p*-типа вводят соли индия или галлия. Часто наносят покрытия из сплава золото — серебро. Для получения твердых покрытий золото легируют никелем или кобальтом.

Сплав золото—медь. Сплав золото — медь в нашей стране используют для покрытия деталей ручных часов. Как известно, из цианистых электролитов медь выделяется с большей поляризацией, чем золото, причем решающую роль играет концентрация свободного цианида: чем больше концентрация свободного цианида в электролите, тем меньше процентное содержание меди в осаждаемом сплаве. Так как концентрация свободного цианида вдоль катодной поверхности не сохраняется постоянной, то и состав электроосаждаемого сплава по поверхности неравномерен. Из близких к нейтральным электролитов можно получить покрытие медь — золото толщиной 20 мкм. Ниже приводится состав электролита (г/л) и режим, применяемые для золочения часовых корпусов:

Золото металлическое (в виде дицианоаурата калия) :	3—4
Медь металлическая (в виде цианистого комплекса)	6—9
Калий цианистый, свободный	0,5—1

Сернокислый натрий	10
pH	6,8—7,2
Температура, °С	70
Скорость вращения подвески, об/мин	12—20
Аноды	Нержавеющая сталь

Для получения покрытия золото — медь с содержанием 80—85% золота рекомендуется поддерживать плотность тока 0,075—0,25 А/дм². По сравнению со сплавом золото — медь, полученным металлургическим способом, электроосажденный сплав такого же среднего состава химически менее стоек, так как наряду с твердым раствором медь — золото в отдельных местах катодной поверхности (бедных цианидом) выделяется легко окисляющая медь.

Сплав золото—серебро. Золото и серебро в отдельности и совместно выделяются на катоде из цианистых комплексных электролитов. Хотя стандартный потенциал золота положительнее потенциала серебра, катодная поляризация серебра значительно меньше катодной поляризации золота, в результате чего серебро выделяется на катоде предпочтительно перед золотом. Так, например, при содержании в электролите 0,07 г-экв/л серебра и 0,04 г-экв/л золота, а цианистого калия (свободного) в обоих случаях 0,5 г-экв/л при плотности тока 0,2 А/дм² потенциал выделения серебра примерно на 400 мВ менее отрицателен, чем потенциал выделения золота. На этом основании можно регулировать состав покрытия относительной концентрацией солей осаждающихся металлов (серебра и золота) в электролите и режимов электролиза. С повышением плотности тока увеличивается процентное содержание золота в покрытии, а содержание серебра и выход сплава по току соответственно уменьшаются. С повышением температуры и интенсивности перемешивания электролита содержание серебра в сплаве увеличивается. Качественное покрытие с примерным содержанием 10% серебра и 90% золота можно получить из электролита состава (г-экв/л):

Золото в виде дицианоаурата	0,04
Серебро в виде цианистого комплекса	0,003—0,006
Цианистый калий, свободный при следующем режиме электролиза	0,4—0,5
Плотность тока, А/дм²	0,8—1
Температура, °С	25—30
Число движений катодной штанги в минуту	200

Покрытие состава 10% Ag и 90% Au имеет микротвердость 174 кгс/мм², что превышает твердость золота и серебра в отдельности примерно в 2 раза. Химическая стойкость такого покрытия не отличается от химической стойкости чистого золота.

Осажденное на медь покрытие хорошо сцеплено при толщине до 50 мкм; по железу Армко, по стали, по ковару и ряде других металлов и сплавов покрытие золото — серебро не сцепляется прочно даже при толщине 5 — 10 мкм; нанесение тонкого подслоя меди (1 мкм) обеспечивает прочное сцепление в слоях значительной толщины.

Осажденный при повышенной температуре сплав примерного состава 10% серебра и 90% золота имеет зеленый оттенок, зеркальный блеск, но неудовлетворительное сцепление с основой; блестящие, хорошо сцепленные покрытия такого состава получаются при комнатной или слегка повышенной температуре (25—30° С).

Электроосаждение золота под цвет платины. Рассмотренные нами электроосажденные сплавы, как и другие не рассмотренные нами, сохраняют цвет золота, меняется лишь оттенок. Главный эффект, который достигается при введении в электролит золочения никелевой соли (в виде цианистого комплекса) заключается в повышении твердости и износоустойчивости покрытия в результате соосаждения с золотом 1—2% никеля, но цвет покрытий при этом сохраняется желтым. Для сообщения золотым покрытиям белого цвета содержание никеля в сплаве должно быть значительно большим, порядка 8—10%. Это достигается регулированием температурного и электрического режимов. Так, при комнатной температуре и напряжении поляризующего тока 10 В, кристаллизуются осадки белого цвета, содержащие 15% Ni, в то время как при температуре 70° С осадки такого состава получаются при напряжении 4—5 В.

При содержании в осадках Au—Ni 17% никеля твердость покрытий равна 250 кгс/мм². Процесс электроосаждения подобного сплава сопровождается обильным выделением водорода, выход металла по току снижается до 1%. По-видимому, введение в цианистый электролит золочения тетрацианида никеля способствует поляризации молекул воды центральным атомом комплекса и ослаблению связей кислорода и водорода.

В щелочных цианистых электролитах катодные потенциалы золота и никеля существенно различаются. С уменьшением содержания свободного цианида в электролите значения pH можно довести до 5,5—7 и существенно уменьшить разницу потенциалов соосаждающихся металлов. В этом интервале значений pH выделение водорода на катоде происходит не из молекул воды, а в результате разряда ионов гидроксония. Катодная поляризация при этом уменьшается, выход по току повышается по сравнению с щелочными электролитами и на катоде осаждаются богатые никелем сплавы.

Для доведения pH электролита до заданных значений, а также для буферирования электролита в него вводят 20—30 г/л кислого фосфата калия. Содержание никеля в покрытии, а следовательно, и его цвет зависят от соотношения концентрации золота и никеля, применяемой плотности тока и температуры. Так, при отношении золота к никелю в электролите, равном 6 : 1, температуре 23° С и напряжении поляризующего тока, равном 4 В, содержание никеля в покрытии равно 2%, а при напряжении 8 В содержание никеля в покрытии несколько больше 5%. При таком же отношении золота к никелю в электролите и электрическом режиме, но при температуре 60° С содержание никеля в покрытии повышается для напряжения 4 В до 5%, а для 8 В до 10%.

При значительном изменении отношения золота к никелю в растворе (1,5 : 3) при температуре 60° С содержание никеля в покрытии при напряжении поляризующего тока 4 В равно 10%, а при напряжении 8 В превышает 20%.

Твердость золотоникелевых покрытий значительно выше чистых золотых и возрастает по мере увеличения содержания никеля в покрытии до 80%; при дальнейшем увеличении содержания никеля покрытия становятся рыхлыми. При 20% Ni твердость покрытий равна 250 кгс/мм², а износостойкость по отношению к износостойкости чистого золота составляет 182%. Покрытия на основе золота белого цвета за рубежом часто применяют для различного рода ювелирных изделий. Помимо этого, благодаря высокой твердости, износостойкости и коррозионной стойкости такие покрытия могут быть использованы для различных технических целей.

Сплав золото—сурьма. В производстве полупроводниковых приборов соосаждают сплавы золота

с элементами III и V групп Периодической системы Д. И. Менделеева. К щелочно-цианистому электролиту золочения (pH = 11÷11,5) добавляют 7—15 мг/л сурьмы в виде сурьмяновиннокислого калия. Покрытие при этом содержит 0,2—0,5% Sb. Повышенное содержание сурьмы приводит к образованию хрупкого тройного сплава золото — сурьма — германий. Золотые сплавы с содержанием 4—25% Sb были рекомендованы для скользящих контактов.

Сплавы золота с элементами III группы (акцепторами) могут быть получены путем введения в электролит золочения индия в виде цианистого комплекса или галлия в виде соответствующей соли.

Сплав золото — сурьма может быть осажден также из кислых, например цитратно-цианистых электролитов золочения. Окись сурьмы Sb_2O_3 растворяют в лимонной кислоте и вводят в электролит золочения. Установлено, что сплав золото — сурьма благодаря высокому перенапряжению водорода на сурьме, выделяется при комнатной температуре без видимого выделения водорода при такой плотности тока, при которой выделение одного золота сопровождается обильным выделением водорода и покрытия получаются с дефектами — питтингом, полосатостью.

Золотосурьмяное покрытие отличается повышенной износостойкостью и при определенной толщине получается блестящим или полублестящим. Благодаря этим качествам сурьму вводят в электролит золочения очковых оправ. Состав электролита (г/л) и режим электролиза приведены ниже:

Золото (в виде дицианоаурата) .	4,5—6,5
Сурьма (в виде калия сурьмяновиннокислого)	0,25—0,45
Цианистый калий	10—15
Углекислый калий	15
Температура электролита, °С . .	25—30
Катодная плотность тока, А/дм²:	
при механическом перемешивании	0,25—0,3
без перемешивания	1,15—0,18

Покрытие подвергается последующему нагреву при температуре 180—200° С в течение 10—15 мин.

ПОКРЫТИЯ МЕТАЛЛАМИ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

1. Общие сведения

Шесть металлов платиновой группы по своим основным свойствам могут быть отнесены к двум подгруппам.

Первая подгруппа включает «легкие» платиновые металлы с плотностью в пределах 12—12,4; к этой подгруппе относятся рутений, родий и палладий. Ко второй подгруппе «тяжелых» платиновых металлов относятся осмий, иридий и платина с плотностью в пределах 21,4—22,6.

В настоящее время из всех шести платиновых металлов сколько-нибудь значительное промышленное применение в гальванотехнике получил родий. По имеющимся данным, годовая потребность родия в США для целей покрытия составляет 155 кг стоимостью в один миллион долларов. Платина и палладий в принципе могут получить важное значение в гальванотехнике, но в настоящее время нет такой области применения, которая могла бы в широких масштабах использовать эти металлы из-за их высокой стоимости. Положение может существенно измениться, когда платинированный титан найдет широкое применение для катодной защиты судов от коррозии в морской воде, а также трубопроводов (нефтепроводов).

Рутений, иридий и осмий в настоящее время не имеют практического применения в гальванотехнике вследствие редкого распространения их в земной коре, высокой стоимости и весьма ограниченного спроса на покрытия этими металлами из-за технологических трудностей процесса и неудовлетворительных свойств покрытий.

По сравнению с электроосаждением серебра и золота электроосаждение платиновых металлов связано с большими трудностями. Платиновые металлы в водных растворах проявляют большую склонность к комплексообразованию, причем некоторые комплексы столь прочны, что не могут быть использованы в качестве основных компонентов (солей) для электроосаждения соответствующих металлов. Так, например, платиновые металлы не могут быть выделены на катоде из раство-

ров их комплексных цианистых солей. Кроме того, некоторые соли платиновых металлов, из которых электроосаждение возможно, например, платинохлористоводородной кислоты, склонны к гидролизу и для ведения процесса с удовлетворительным выходом по току необходимо тщательно регулировать кислотность. Тем не менее трудности в большей или меньшей степени преодолены, и в настоящее время имеются методы электроосаждения всех платиновых металлов, за исключением осмия.

Вследствие высокой стоимости платиновых металлов неудивительно, что вначале внимание было сосредоточено на электроосаждении тончайших покрытий (доли микрона) с максимальным блеском. Однако в годы второй мировой войны к родиевым покрытиям предъявлялись более серьезные требования — они должны были сопротивляться коррозии и защищать поверхность изделий от механического износа. Поэтому возникла необходимость наносить покрытия больших толщин.

Тонкие покрытия из металлов платиновой группы неизбежно имеют поры (часто они имеются и в покрытиях значительной толщины) и при наличии электролита (в простейшем случае влажного воздуха) работает коротко замкнутый гальванический элемент, который ускоряет коррозию основного металла. В целях ослабления этого эффекта основной металл предварительно покрывают никелем или серебром. Гальваническая пара обезвреживается в случае применения нескольких металлов, например титана и тантала в качестве прослоек, которые, являясь анодами, обусловливают образование защитной окисной пленки. Аналогичные явления наблюдаются на платинированном титане, который является анодом при электрохимической (катодной) защите сосудов. Если не превзойдено критическое напряжение, то титановый анод, оголенный в местах пор, или других дефектов покрытия, практически сохраняет срок своей службы.

За редким исключением платиновые аноды не растворяются в электролитах, применяемых для электроосаждения платиновых металлов. Чаще применяют нерастворимые платиновые аноды, а металл, выделяющийся на изделиях и уносящийся выгружаемыми изделиями, периодически пополняется соответствующими солями. При этом, однако, накапливается анион вво-

димой соли и тем самым сокращается срок службы электролита. Так как периодическая замена постепенно загрязняющегося электролита свежим удорожает процесс, то было установлено, что более целесообразно периодически добавлять соли, например, динитродиаминплатины при платинировании. При таком методе электролит может работать неограниченно долго.

2. Родирование

Как уже было указано, из всех металлов платиновой группы родий имеет наиболее широкое применение в гальванотехнике, несмотря на то, что он в 3,5 раза дороже золота. Платина в 2,5 раза дороже золота, а палладий почти в 2 раза дешевле золота (по данным английской печати). Несмотря на такое соотношение цен родирование применяется несравненно шире в гальванотехнике, чем платинирование и палладирование. Это объясняется рядом ценных свойств родия и в первую очередь его химической стойкостью, износостойкостью.

Родий химически стоек во всех кислотах и в царской водке (в отличие от платины). Тонкоизмельченный родий (родиевая чернь) растворяется в концентрированной серной кислоте, в расплавленном бисульфате калия и в расплавленной поваренной соли в присутствии газообразного хлора; корродирует родий в парах дымящей серной кислоты при 300° С.

Электроосажденный родий имеет микротвердость 900 кгс/мм^2 и хорошо сопротивляется механическому износу. По коэффициенту отражения света (73—79%) родий уступает серебру, но этот коэффициент постоянен и не снижается во времени; на родий не действует сероводород и другие сернистые соединения. Он длительно сохраняет свои электрические свойства (малое переходное электросопротивление), благодаря чему родиевые покрытия находят широкое применение в производстве электрических контактов, работающих на слабых токах и при низком напряжении.

Существенным недостатком электроосажденного родия являются большие внутренние напряжения, которые в толстых покрытиях приводят к появлению микропор и микротрещин. Ряд исследований, направленный на смягчение внутренних напряжений, дал определенный эффект, но полностью задачу не решил.

Выше была указана склонность платиновых металлов образовывать комплексные ионы как катионные, так и анионные, например, $Pd(NH_3)_4^{2+}$, $Pt(OH)_6^{2-}$. В относительно простом сульфатном родиевом электролите допускается присутствие гидратированных катионов $Rh(H_2O)_6^{3+}$ и анионов $Rh(SO_4)_3^{3-}$, а также промежуточных форм, таких как $Rh(OH)^{2+}$ и $Rh(OH)_2^{+}$.

Склонность металлов платиновой группы к образованию комплексных ионов вызывает большие затруднения при эксплуатации электролитов и препятствует получению воспроизводимых результатов. Вследствие трудности приготовления воднорастворимых солей родия различные зарубежные фирмы выпускают концентрированные растворы сульфата родия с содержанием 100 г/л Rh. Приготовление рабочего электролита из такого концентрированного раствора сводится к разведению его в нужном количестве воды с добавлением серной кислоты.

Приготовление раствора сернокислого родия заключается в следующем:

1. Получают родиевую чернь восстановлением водного раствора хлористого родия водородом или муравьинокислым натрием.

2. Растворяют родиевую чернь в горячей концентрированной серной кислоте.

3. Осаждают гидроокись родия добавлением аммиака к разбавленному сульфатному раствору.

4. Растворяют хорошо промытую гидроокись родия в серной кислоте.

Гидроокись родия может растворяться в ряде кислот с образованием соответствующих солей, растворы которых могут служить основой для электролитов родирования; однако в промышленности применяют сульфатные и фосфатные электролиты. Чаще применяют сульфатные электролиты с различной концентрацией родия в электролите. Чем большая толщина родия требуется, тем больше родиевой соли должно быть в электролите. Концентрация серной кислоты не играет существенной роли. С увеличением концентрации родия в электролите катодная поляризация уменьшается в особенности при плотности тока 1—3 А/дм^2 (рис. 119).

В зависимости от метода приготовления родиевой черни, условий осаждения гидроокиси родия и других

деталей меняются выход по току в родиевом электролите, структура и свойства родиевых покрытий. Установлено, что растворы, приготовленные в лабораторных условиях, в процессе работы зеленеют в результате окисления Rh^{3+} до Rh^{4+}. При кипячении такого раствора зеленый цвет исчезает. В промышленных электролитах изменение цвета раствора наблюдается редко, вероятно, потому, что гидроокись растворяется в больших объе-

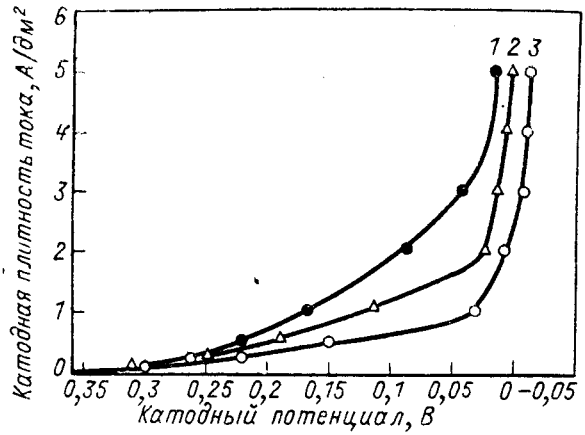


Рис. 119. Катодные поляризационные кривые родия при различной концентрации его в сернокислом электролите:
1 — 16,8 г/л Rh; *2* — 8,4 г/л Rh; *3* — 4,2 г/л Rh

мах серной кислоты, при более высокой температуре и образующиеся при этом комплексы столь стабильны, что не подвергаются анодному окислению.

Для тонких покрытий предложены следующие два состава электролитов и режим электролиза:

I		II	
$H_2SO_{4конц}$, мл/л	20	H_3PO_4 (85%-ная), мл/л	40
Rh (в виде сульфата), г/л	2	Rh (в виде фосфата), г/л	2
Температура, °С	40—45	Температура, °С	40—45
Плотность тока на катоде, А/дм²	1—10	Плотность тока на катоде, А/дм²	1—10

Для более толстых покрытий, получивших применение в годы 2-й мировой войны, рекомендуется большая концентрация родия:

Rh, г/л	10—20
$H_2SO_{4конц}$, мл/л	20—100
Скорость осаждения, мкм/ч	~25
Плотность тока, А/дм^2	0,5—2
Температура, °С	50

Поведение примесей в родиевых электролитах. Много внимания уделялось вопросу получения родиевых солей высокой чистоты и исследовалось влияние различных примесей на внешний вид и физико-химические свойства родиевых покрытий. До сих пор эти исследования не только не привели к однозначным суждениям, но, напротив, имеется много противоречий. По одним данным, уже при наличии в электролите 7 мг/л Cu покрытия приобретают молочный оттенок и становятся полосатыми, по другим данным, даже в присутствии 1 г/л Cu покрытия получаются блестящими. По-видимому, такие расхождения являются результатом того, что разные исследователи экспериментировали при различных условиях.

На поведение примесей в электролите определенное влияние оказывает режим электролиза. Так, повышенная плотность тока уменьшает чувствительность электролита к примесям. Еще большее влияние оказывает продолжительность электролиза, т. е. толщина покрытия. Паркер, исследовавший влияние примесей при толщине родия до 5 мкм, установил, что только никель, присутствующий в электролите в количестве до 1 г/л, не оказывает влияния на внешний вид покрытий. Другие металлы, как медь, серебро, олово, свинец, кадмий уже в количестве 5 мг/л оказывают вредное влияние. Необходимо стремиться к максимальному снижению количества неорганических примесей в электролите.

Покрываемые изделия следует загружать в ванны под током в целях предупреждения взаимодействия их поверхности с сильно кислым родиевым электролитом.

Органические примеси, например, фенол, в небольших количествах могут оказать положительное влияние на внешний вид родиевых покрытий, в больших же количествах они делают покрытия блестяще-черными. При определенных условиях покрытия становятся полосатыми, напоминающими по окраске Cu_2O, PbO_2, MnO_2. Возможно, что в данном случае имеет место образование окислов родия.

Наряду с этим в литературе встречаются рекоменда-

ции некоторых авторов готовить электролит для родирования не на чистой серной кислоте, а на камерной, содержащей примеси некоторых металлов.

Загрязненные родиевые электролиты могут быть регенерированы путем осаждения посторонних металлов (за исключением меди) при помощи $K_4Fe(CN)_6$. Органические примеси удаляются при помощи активированного угля.

Щелочные, щелочноземельные и аммониевые соли часто оказывают неблагоприятное влияние; присутствуя в значительных количествах, эти примеси обусловливают желтый оттенок покрытий. В то же время следы NH_4^+ и Ca^{2+} оказывают положительное влияние. Точных данных о безвредном количестве примесей нет.

Толщина родиевых покрытий. Толщина родиевых покрытий колеблется в широких пределах от 0,1 до 25 мкм. Ниже приведены рекомендуемые толщины покрытий (мкм) в зависимости от их применения:

Декоративные	0,025—0,127
Защита от потускнения	0,127—0,25
Слабо нагруженные контакты . .	0,73—0,5
Сильно нагруженные контакты .	2,5
Защита от коррозии	>0,25
При тяжелых коррозионных условиях	>0,5
Защита контактов от износа . .	>6,2

По своей структуре родиевые покрытия в известной мере напоминают хромовые (рис. 120). Как те, так и другие уже в сравнительно незначительных толщинах имеют сетку трещин, как результат больших внутренних напряжений, которые часто превышают 20000 кгс/см². Поскольку родиевые покрытия часто предназначены для защиты от коррозии в агрессивных средах, необходимо предупредить образование трещин и пор в них.

По-видимому, наиболее эффективной добавкой, существенно снижающей внутренние напряжения родиевых осадков в слоях значительной толщины (50 мкм и больше), является селеновая кислота, которая была предложена Рейдом. Родиевые покрытия незначительной толщины (до 1 мкм) могут быть получены из разбавленных по родию электролитов в отсутствие каких-либо добавок, уменьшающих внутренние напряжения. Для получения толстых малонапряженных осадков родия необходимо повысить его содержание в электролите и вводить специальные добавки.

Из электролита с содержанием 10—60 г/л Rh, 70—260 г/л H_2SO_4, 2—4 г/л H_2SeO_4 при температуре 50—60° С и плотности тока 0,5—10 А/дм² можно получать родиевые покрытия толщиной до 50 мкм без трещин. Большей плотности тока соответствует более высокое содер-

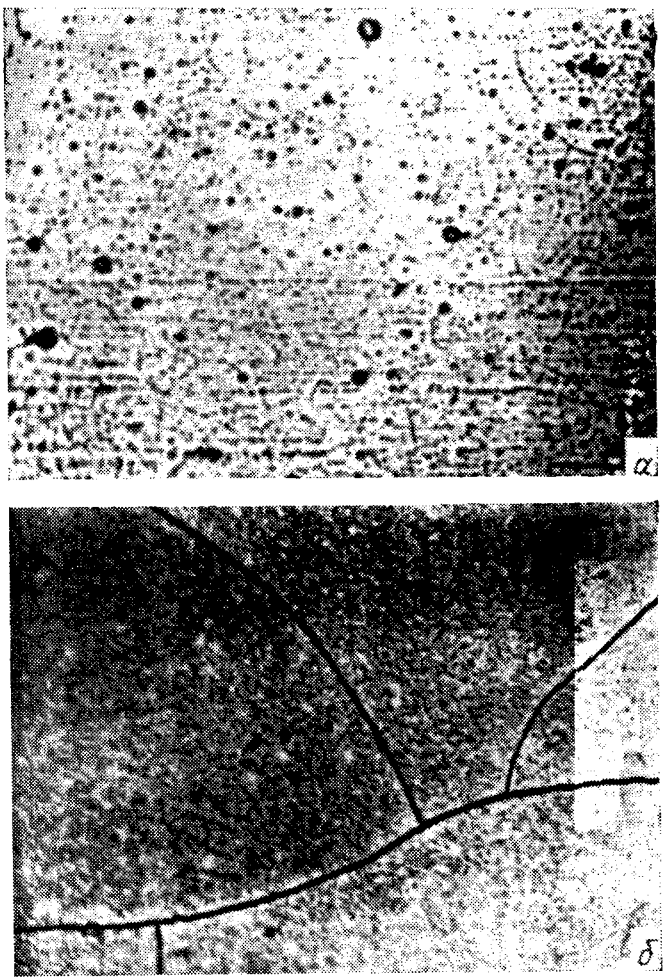


Рис. 120. Влияние травления переменным током в 10%-ном растворе KCN на внешний вид родиевых покрытий:

а — нетравленная поверхность родия толщиной 25 мкм (сетки трещин нет); *б* — после травления в течение 3 мин при плотности тока 0,5 А/см² (выявлена сетка трещин)

жание родия в электролите. Возникающие в родиевых осадках растягивающие напряжения переходят в присутствии селеновой кислоты в сжимающие и при определенной толщине осадка становятся нулевыми, т. е. покрытия получаются без внутренних напряжений (для данного метода их исследований).

Длительное травление родированных образцов в цианиде калия при переменном токе все же приводит

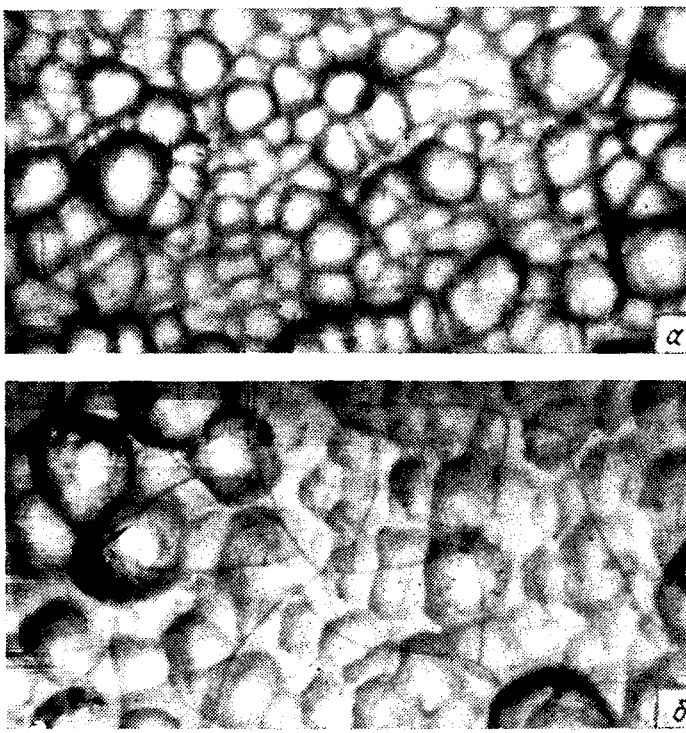


Рис. 121. Родиевое покрытие толщиной 50 мкм, полученное из сернокислого электролита в присутствии селеновой кислоты. ×300:
а — нетравленное; *б* — после травления в 10%-ном KCN

к появлению сетки трещин (рис. 121). Это говорит о том, что вводимая в электролит селеновая кислота не полностью предотвращает образование трещин, а только их «залечивает» с поверхности. Для многих случаев этого может быть достаточно. Рентгеноспектральным методом

установлено, что селен включается в катодный осадок и, следовательно, необходимо его периодически вводить в электролит.

3. Палладирование

Начиная с 1841 г. — начала разработки электролитического палладирования — появились различные варианты этого процесса, которые, однако, не имели спроса вплоть до второй мировой войны, когда палладиевые покрытия в ряде случаев заменяли родиевые как для декоративных, так и защитных целей, поскольку ресурсы родия были ограничены. В послевоенные годы палладирование применялось и применяется в настоящее время в электронной промышленности для покрытия поверхности контактов и печатных схем, особенно в Европе, в то время как США отдают в этих случаях предпочтение родию и золоту.

Из электролитов, предложенных для палладирования, заслуживает внимания тетрааминнитритный, являющийся аналогом платинового электролита $Pd(NH_3)_4 \cdot (NO_2)_2$. Имеется также тетрааминнитратный электролит $Pd(NH_3)_4 \cdot (NO_3)_2$, работающий при температуре 60—80° С с высоким выходом по току без накапливания вредных примесей.

При использовании тетрааминпалладийхлористого электролита $Pd(NH_3)_4Cl_2$ предусматривается отделение анолита от католита при помощи пористой диафрагмы. Ниже приводится состав католита и анолита, г/л:

Католит		Анолит	
Дихлордиамин платины	40	Сульфат аммония . . .	20
Хлористый аммоний . .	10	Карбонат аммония . .	10
Гидроокись аммония (0,88), мл/л	35	Гидроокись аммония (0,88), мл/л	50
Температура, °С . . .	~20		
pH	9—10		

Католит готовят растворением $Pd(NH_3)_2Cl_2$ в аммиаке и вводят в ванну как для ее приготовления, так и для корректирования после фильтрования. Пористую диафрагму устанавливают в середине стеклянной ванны, а по обе стороны ее завешивают свинцовые или угольные аноды; при больших размерах ванны, состоящей из трех отделений, ее изготовляют из дерева, футерованного резиной. При катодной плотности тока 0,5—1 А/дм² вы-

ход по току достигает 95%. Покрытия получаются блестящими вплоть до 0,5 мкм; более толстые покрытия приобретают молочный оттенок, но сохраняются гладкими и пластичными до толщины 25 мкм.

Ниже приведен состав (г/л) кислого электролита, позволяющего получать пластичные покрытия:

Палладиехлористоводородная кислота	50
Хлористый аммоний	20—50
Хлористоводородная кислота (1,18), мл/л	50

Но сцепление обеспечивается только с благородными металлами при следующем режиме:

Температура, °С	50
Плотность тока, А/дм^2	1
Аноды	Чистые пластины из палладия

Кислый палладиевый электролит может быть и другого состава, моль/л:

$(NH_4)_2PdCl_4$	0,2—0,5
NH_4Cl	0,4—1,0
pH	1,5

Температура комнатная или несколько повышенная, плотность тока при интенсивном перемешивании можно допускать до 1000 А/дм^2 (при толщине покрытия 0,1—2,0 мкм блестящее или полублестящее). Аноды палладиевые, выход по току на аноде и катоде около 100%. Электролит устойчив и не требуется его корректировать.

Химическое палладирование осуществляется восстановлением гидразином аммиачных комплексов на катализирующей этот процесс поверхности. Процесс протекает по уравнению

$$2Pd(NH_3)_4^{2+} + N_2H_4 + 4OH^- \rightarrow 2Pd + 8NH_3 + N_2 + 4H_2O.$$

Катализаторами процесса восстановления палладия гидразином служат не только металлы и сплавы, легко подвергающиеся электролитическому покрытию, но и такие, для которых требуется сложная подготовка поверхности. Так, катализаторами для химического палладирования могут служить такие металлы и сплавы на их

основе, как алюминий, вольфрам, железо и сталь, золото, кобальт, молибден, никель, олово, палладий, платина, родий, рутений, серебро, хром, а также германий, кремний и другие полупроводниковые материалы.

Изделия из меди и сплавов с большим содержанием меди предварительно покрывают одним из перечисленных выше металлов-катализаторов. Палладий химически восстанавливается также на угле и графите, а при особой подготовке поверхности процесс протекает с переменным успехом на керамике и стекле.

Поскольку палладий входит в группу катализаторов, то процесс химического палладирования можно назвать автокаталитическим и принципиально при отсутствии каких-либо помех можно наращивать покрытия неограниченной толщины. В действительности, на пути наращивания толстых слоев палладия имеются серьезные помехи, которые будут разобраны ниже.

Важнейшим фактором, влияющим на скорость процесса, является температура. При температуре раствора выше 40° С наблюдается линейный рост скорости образования покрытия. Однако при повышенной температуре (выше 70° С) и продолжительности процесса, превышающей 10—15 мин, наблюдается тенденция к разложению электролита, т. е. палладий восстанавливается не на каталитической поверхности в виде плотного слоя, а выпадает в объеме электролита в виде порошка.

С увеличением концентрации палладия в электролите до 4,3 г/л скорость восстановления заметно повышается; дальнейшее повышение концентрации палладия действует аналогично повышению температуры — наблюдается тенденция к выпадению порошкообразного палладия.

Необходимо поддерживать определенное молярное отношение между концентрацией гидразина и палладия; оптимальное отношение равно 0,5. В процессе эксплуатации электролита концентрация гидразина убывает вследствие его разложения.

Разложение раствора в результате выпадения палладиевого порошка может быть предупреждено охлаждением его каждые 10—15 мин до 30—40° С с последующим нагревом до 70° С.

Для химического палладирования никелевых (никелированных) изделий рекомендуется следующий состав электролита, г/л:

Палладий (в виде аммиачного комплекса)	5,4
Гидроокись аммония	350
Трилон Б	33,6
Гидразин	0,3

В 1 л электролита погружают изделия площадью 100 см^2.

Химическое палладирование мелких изделий насыпью рекомендуется осуществлять в наклонных неперфорированных колоколах, в которых температура регулируется при помощи водяной рубашки и нагревателя из некаталитического материала. Рекомендуется следующий состав электролита (г/л) и режим:

Палладий (в виде аммиачного комплекса)	7,5
Гидроокись аммония	280
Трилон Б	8
Гидразин в виде молярного раствора, мл/(л·ч)	8
Температура, °С	35—5

4. Платинирование

Платинирование имеет ограниченное применение в гальванотехнике вследствие ряда недостатков, присущих этому процессу: в одних электролитах допускается очень низкая плотность тока (0,1 А/дм^2) при температуре 70° С, полученные покрытия (по меди) сильно пористы даже в слоях значительной толщины, электролиты трудно контролировать и корректировать.

Издавна получили применение фосфатные и цис-диаминодинитритные электролиты. Фосфатные электролиты готовят из трех компонентов: хлорной платины, двузамещенного ортофосфата аммония и двузамещенного ортофосфата натрия. Каждый из этих трех компонентов отдельно растворяют в воде, после чего к хлорной платине добавляют фосфорнокислый аммоний. При этом выпадает желтый осадок хлорплатината аммония $(NH_4)_2PtCl_6$; его отфильтровывают и добавляют к нему раствор фосфата натрия.

Полученную смесь кипятят несколько часов до исчезновения запаха аммиака, после чего раствор приобретает бледный лимонно-желтый цвет. Точная формула получающегося платинового соединения до сих пор не установлена; можно лишь сказать, что платина находится в растворе в четырехвалентной форме. Температуру

электролита поддерживают около 70° С при плотности тока, не превышающей 0,1 А/дм².

При этих условиях, как и вообще при платинировании, весьма трудно получить толстые осадки; в тонких слоях они имеют поры и поэтому не могут надежно защищать основной металл от действия кислот и других агрессивных сред.

В США наиболее часто применяют фосфатный электролит следующего состава, г/л:

$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (0,1-н.) . .	13
$(NH_4)_2HPO_4$ (1,0-н.) . .	45
$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (2-н.) .	240

Платинированные медные образцы сильно пористы даже при толщине покрытия 15 мкм, причем не наблюдается тенденция к снижению пористости при дальнейшем увеличении толщины.

Интерес представляет новый электролит, который готовят растворением цис-динитродиаминплатины $(NO_2)_2Pt(NH_3)_2$ в 5%-ном аммиаке. Это соединение получается при воздействии водного раствора аммиака на платинонитрит калия $K_2[Pt(NO_2)_4]$, который получается при смешении водного раствора хлорной платины с азотистокислым калием (десятикратный избыток). При слабом нагревании четырехвалентная платина восстанавливается до двухвалентной, причем этот процесс сопровождается выделением окиси азота. Спустя некоторое время после прибавления аммиака выпадает $(NO_2)_2Pt(NH_3)_2$ в виде объемистой кристаллической массы, которую очищают путем многократной перекристаллизации.

Чистые кристаллы этого соединения получают в виде бледно-желтых игл. При 200° С эта соль взрывается. Содержание металла в соли приблизительно 60,5%.

В воде при 25° С растворяется только 0,082 г/л соли, а при 95° С 2,32 г/л. В аммиаке растворимость сильно возрастает, и содержание металла можно довести до 10 г/л. При действии аммиака, вероятно, образуется легкорастворимый в холодной и горячей воде тетра-аминплатинитрит по следующей схеме:

$$(NO_2)Pt(NH_3)_2 + 2NH_3 \rightleftarrows [Pt(NH_3)_4](NO_2)_2.$$

При содержании от 2 до 10 г/л платины в виде $Pt(NH_3)_4(NO_2)_3$ в 5%-ном растворе аммиака ванна дает хорошие осадки при катодной плотности тока 0,3—1 А/дм² и температуре 18—95° С. Качество осадков не

уступает тем, которые получаются в фосфорнокислых ваннах. Преимущество же описываемого электролита заключается в легкости его приготовления. Хлорную платину смешивают с $NaNO_2$, удаляют окись азота при кратковременном кипячении и добавляют аммиак, после чего электролит готов к употреблению.

Регенерация легко осуществляется периодическим добавлением $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$. Накапливающиеся нитрит-ионы не оказывают вредного влияния подобно хлорионам; к тому же они постепенно окисляются на аноде в нитраты. Состав этого электролита следующий, г/л:

NH_4NO_3	100
$NaNO_2$	10
Pt в виде $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$	10
NH_4OH	50

Выход металла по току в этих ваннах меньше, чем в фосфатных, но благодаря возможности применения в них значительно более высокой плотности тока скорость процесса не меньше. Лучший температурный режим 98—99° С при плотности тока 9 А/дм². Пористость покрытий при этом несколько меньше, чем в фосфатных электролитах.

В последнее время предложены солянокислые электролиты для платинирования. Электролит содержит 16 г/л Pt в виде хлорной и 180 мл/л HCl. При температуре 60° С допускается плотность тока 3—4 А/дм². Платиновые аноды ведут себя при таких условиях как растворимые, причем анодный выход по току повышается с концентрацией HCl и повышением температуры.

Главный недостаток этих электролитов заключается в необходимости предварительного нанесения промежуточного слоя из серебра, золота, платины (из другого электролита), палладия с целью обеспечения прочного сцепления между основой и покрытием.

5. Покрытия рутением и иридием

Почти ничего неизвестно о применении покрытий из рутения и очень мало данных о технологии его нанесения. В виде патентов опубликованы два электролита (в пересчете на металлический рутений)

1) Нитрозохлорид рутения $RuNOCl_3$, г/л	4
Серная кислота, концентрированная х. ч., см³/л	20
Плотность тока, А/дм²	2

Напряжение, В	2,5
Покрытия получаются чаще темные	
Рутений (в виде сульфамата), г/л	5,3
Сульфаминовая кислота, г/л	5,3
Плотность тока, А/дм²	1—3
Температура, °С	30—50

В последнее время проявлен некоторый интерес к иридиевым покрытиям, поскольку установлено, что электроды, покрытые иридием, могут быть использованы для измерения pH. Были испытаны с удовлетворительными результатами электролиты, содержащие хлористый иридий в сульфаминовой кислоте (г/л):

Хлористый иридий $IrCl_34H_2O$	5—15
Сульфаминовая кислота NH_2SO_3H	25—50

Имеются предложения электролизом расплавленных цианидов наносить на молибден покрытия из рутения и иридия толщиной, превосходящей 12 мкм, с целью защиты молибдена от коррозии при температуре 1000° С.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

1. Общие сведения

Редкими называют более 60 элементов, расположенных в разных группах Периодической системы Д. И. Менделеева, и обладающих различными физическими и химическими свойствами. Малая распространенность в природе, которая раньше считалась одним из основных критериев редких металлов, также не является общей для всех редких металлов.

Наиболее общий признак всех редких металлов — сравнительная новизна применения их в технике.

Лишь немногие из редких металлов могут быть электролитически выделены из водных растворов. Одним из главных показателей возможности электролитического выделения металлов из водных растворов их соединений является величина стандартного потенциала.

2. Электроосаждение индия

Сравнительно легко выделяется электролизом водных растворов как в гидроэлектрометаллургии, так и в гальванотехнике, один из наиболее редких металлов,

спектрографически обнаруженный почти во всех цинковых минералах в сотых долях процента, металл индий. Температура его плавления 155° С, атомная масса 114,8, валентность 3 (имеются также одновалентные и двухвалентные соединения). Электролитическое осаждение индия может быть осуществлено из цианистых и кислых электролитов. Основное применение индиевых покрытий сводится к защите от действия кислот, входящих в состав смазочных масел. Температура плавления индия (155° С) обусловливает его легкую диффузию в подшипники из сплава Cd—Ag—Cu и интенсивность коррозии под действием кислот в смазочном масле тормозится. При нанесении покрытия толщиной 2,5 мкм содержание индия в подшипниковом сплаве составляет 0,35%.

Цианистые электролиты. Индий растворяется в избытке цианида с образованием комплексов, но последние неустойчивы; через день — два после приготовления из раствора выпадает гидрат окиси индия, который больше не растворяется в избытке цианида. Такая же картина наблюдается в избытке щелочи.

Предупредить выпадение из раствора гидрата индия и тем самым обеспечить устойчивость и постоянство раствора можно путем добавления в него сахара. Рекомендуется следующий состав щелочно-цианистого электролита (г/л):

In (в виде $InCl_3$) .	15—30
KCN	140—160
KOH	30—40
Декстроза	30—40

Электролиз ведут при комнатной температуре и плотности тока 1,5—3,0 А/дм^2.

Рекомендуется следующий метод приготовления электролита. Хлористый индий готовят в минимальном количестве концентрированной соляной кислоты; избыток последней удаляют выпариванием. Исходя из заданного объема и состава электролита, отдельно в воде растворяют нужное количество щелочи и после охлаждения добавляют ее к раствору цианида. Хлористый индий растворяют в небольшом количестве воды и к нему добавляют декстрозу. Затем раствор хлористого индия понемному и при помешивании вводят в цианистый раствор. После того как раствор стал прозрачным, добавляют воду до нужного объема.

Свежеприготовленная ванна работает при низких

плотностях тока с 100%-ным выходом по току, но через несколько дней выход по току снижается до 50%. Индий в качестве растворимого анода неприемлем, по-видимому, из-за пассивации с образованием гидроокиси индия. В качестве нерастворимого анода можно применять нержавеющую сталь или уголь.

Таблица 53

Состав и режим кислых электролитов индирования

Компонент	Содержание, г/л	Аноды	Плотность тока, а/дм²	Температура, °С	Выход по току, %
Индий в виде сульфата (pH=2,0÷2,7)	⩾20	In	2—8	20—30	30—70
Индий (в виде сульфата, pH регулируется при помощи сульфаминовой кислоты в пределах 0—0,2)	20	In	2—10	20—30	90
Индий в виде $InCl_3$, $In_2(SO_4)_3$; $In(NO_3)_3$, $In_2(CO_3)_3$	15—25	Графит	1—5	20—30	80—90
Индий металлический, H_3BO_3, NH_4BF_4, HBF_4 до pH=1,0	72 22—30 40—50	In	1—16	20—30	50

Примечание. Выход по току зависит от pH, катодной плотности тока и концентрации индия в электролите.

Кислые электролиты. Помимо щелочных (цианистых) электролитов, предложены сернокислый, сульфаматный, тартратный, фторборатный электролиты; во всех этих электролитах необходимо контролировать и поддерживать оптимальне значения pH (табл. 53).

Некоторые характеристики электролитов. В цианистом электролите назначение глюкозы сводится к образованию растворимого индиевого комплекса. В результате цианид может отсутствовать, в электролите необходимы лишь индий, *d*-глюкоза и едкий натр.

Необходимо контролировать pH, чтобы анодный выход по току был равен теоретическому или несколько превышал его, так как катодный выход по току часто бывает значительно ниже.

Рекомендуется работать с нерастворимыми анодами — платиновыми, графитовыми или железными; индиевые аноды поляризуются, что приводит к защелачиванию растворов.

Растворимые индиевые аноды рекомендуется применять в кислых электролитах. В этих случаях анодный выход по току больше катодного и растворимые аноды комбинируют с нерастворимыми, например индий с платиной или графитом, или контролируют pH, комбинируя платиновые аноды с индиевыми.

По рассеивающей способности электролиты располагают в следующем порядке: на первом месте — цианистые и сульфаматные, на втором — фторборатный, на последнем — сульфатный. Все они правильно приготовленные представляют прозрачный раствор.

Цианистый раствор поддается анализу труднее, чем все остальные. Питтинг чаще встречается в сульфатных электролитах. Смачивающие вещества дают лучший эффект в цианистом электролите, в сульфаматных — хороший, а в фторборатных — плохой.

В литературе встречаются электролиты для осаждения сплавов индия с цинком, кадмием, таллием, никелем, свинцом и др. Ниже приводятся некоторые составы электролитов (г/л), рекомендованные для этих целей и режимы электролиза.

Для сплава индий-цинк:

Сульфаминовая кислота HSO_3NH_2	50
Индий металлический	10
Цинк сернокислый $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$.	10
Плотность тока на катоде, А/дм²	1—2
Температура, °С	40—50

При таком режиме в покрытии содержится 76% Zn. При более высокой температуре содержание цинка в сплаве уменьшается.

Для сплава индий — таллий:

Сульфаминовая кислота HSO_3NH_2 .	50
Индий металлический	15
Таллий сернокислый Tl_2SO_4 (в пересчете на металл)	0,75—1,5
Плотность тока, А/дм²	5
Температура электролита, °С . . .	50—70

При низких температурах покрытия обладают устойчивой сверхпроводимостью; содержание таллия в покрытии 12—22%.

Для сплава индий — свинец:

Свинец металлический	80—100
Индий металлический	20—25
Борфтористоводородная кислота (свободная)	10—20
Клей столярный	1—1,5
Плотность тока, А/дм^2	1—2
Температура электролита, °С	18—25

Из борфтористоводородного электролита можно получить антифрикционный сплав свинец — индий с содержанием 8—12% индия. Содержание индия в покрытии увеличивается с возрастанием соотношения концентрации металлов в растворе In : Pb и с понижением плотности тока. По своим антифрикционным свойствам электроосажденный сплав превосходит термодиффузионный.

3. Электроосаждение галлия

Ряд бинарных сплавов, в состав которых входят элементы третьей и пятой групп Периодической системы, представляют собой полупроводники с рядом ценных электрофизических свойств. С этой точки зрения известны сплавы арсенид галлия, антимонид индия. Как правило, сплавы для полупроводниковой техники получают не электролитическим методом, так как не всегда удается обеспечить полупроводниковую чистоту. Но эти металлы применяют не только в полупроводниковой технике. Галлий весьма устойчив в сухом воздухе и почти не тускнеет во влажном воздухе, поэтому галлиевые покрытия можно использовать для защиты от тускнения поверхности различных изделий.

Галлий может быть электролитически выделен как из кислых, так из щелочных растворов. В кислых электролитах главным компонентом является сернокислая соль галлия, в щелочном — гидрат окиси. Щелочной электролит с содержанием 50—130 г/л металлического галлия рекомендуется для покрытия специальных зеркал. Для покрытия кремния и германия рекомендуют электролит состава 18 г/л $Ga_2(SO_4)_3$, 84 г/л NaCN, 8—15 г/л Na_2CO_3, pH=12. Температура плавления галлия 29,8° С; осадки, полученные при пониженной температуре (в твердом состоянии), имеют дендритную структуру; при повышенной температуре выделяется металлическая жидкая фаза.

Глава XIV. ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ПОКРЫТИЕ ЛЕГКИХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

В современной технике большой удельный вес занимают легкие и тугоплавкие сплавы. Алюминий, магний и титан, имеют несравненно большее распространение в земной коре, чем многие другие металлы, издавна применяющиеся для разнообразных технических целей. Кроме того, легкие сплавы обладают такими ценными свойствами, которые во многих случаях делают их незаменимыми.

Область применения легких сплавов может быть в значительной степени расширена при нанесении на изделия различных гальванических покрытий, которые увеличивают их сопротивление коррозии и механическому износу, повышают поверхностную электропроводность, облегчают пайку и т. п. Однако нанесение гальванических покрытий на изделия из легких сплавов сопряжено с трудностями, вытекающими из наличия на их поверхности окисной пленки и сильно электроотрицательного потенциала. Эти трудности преодолеваются специальными методами подготовки поверхности изделий с целью удаления естественной окисной пленки и в ряде случаев нанесением промежуточного слоя, чаще цинкового.

В настоящее время по объему производства из всех легких металлов на первом месте стоит алюминий, да не только среди легких металлов, но и среди тяжелых нежелезных металлов. В крупных промышленных странах алюминий по объему производства занял первое место после железа и наблюдается дальнейшая тенденция к увеличению его производства.

Промышленное производство титана началось значительно позднее, чем алюминия и магния, но по темпам роста оно значительно превосходит производство этих металлов, что объясняется рядом ценных свойств титана.

1. Гальваническое покрытие алюминия и его сплавов

Цель гальванических покрытий алюминия и его сплавов — сочетать ряд ценных свойств основного металла

(сплава) и покрытия. Для защитно-декоративной отделки изделий из алюминия и его сплавов прибегают к нанесению комбинированных покрытий медь — никель — хром или никель — хром. В целях защиты от механического износа наносят сравнительно толстые покрытия из хрома, для сообщения антифрикционных свойств наносят покрытия из сплава свинец — олово или медь — олово. Для облегчения и ускорения процесса пайки алюминиевых изделий наносят оловянные, свинцовооловянные или серебряные покрытия. Последние используют также для уменьшения переходного сопротивления в местах контактов. Латунные покрытия обеспечивают прочное сцепление алюминия с резиной при горячем прессовании. Для защиты от заедания резьбовые алюминиевые детали цинкуют. Кадмированию подвергают узлы, в которых алюминиевые детали сопряжены со стальными, медными и другими деталями, в контакте с которыми усиливается коррозия.

Различные детали электронных приборов подвергают серебрению, золочению, покрытию платиновыми металлами и их сплавами.

Специфические трудности нанесения гальванических покрытий на изделия из алюминия и его сплавов связаны с наличием на их поверхности естественной окисной пленки, препятствующей прочному сцеплению между основой и покрытиями. Кроме того, сильно электроотрицательное значение потенциала алюминия, освобожденного от окисной пленки, приводит к вытеснению ионов покрываемого металла до начала прохождения электрического тока через раствор электролита, что тоже нарушает сцепление между покрытием и основой. Преодоление этих трудностей достигается специальными методами подготовки поверхности покрываемых изделий.

Наиболее распространенными методами подготовки поверхности алюминиевых изделий перед нанесением гальванических покрытий являются следующие: 1) цинкатный, 2) анодирование в фосфорной кислоте, 3) предварительное электролитическое осаждение тончайших цинковых или латунных покрытий.

Цинкатный метод подготовки поверхности алюминиевых изделий сводится к их кратковременному погружению (на 30—60 с) в раствор цинката натрия. Окисная пленка при этом растворяется и изделия покрываются тонкой пленкой цинка (0,1—0,15 мкм), предупреж-

дающей поверхность от повторного окисления. При этом протекают следующие реакции.

На анодных участках:

$$Al + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3 + 3e,$$

$$Al(OH)_3 \rightarrow AlO_2^- + H_2O + H^+,$$

На катодных участках:

$$Zn(OH)_4^{2-} \rightleftarrows Zn^{2+} + 4OH^-,$$

$$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn,$$

$$2H^+ + 2e \rightarrow 2H \rightarrow H_2.$$

Вследствие высокого перенапряжения водорода на цинке последняя реакция затруднена и образование цинковой пленки на поверхности алюминиевых изделий не сопровождается заметным выделением водорода.

Чем тоньше и плотнее цинковая пленка, тем больше прочность сцепления алюминиевой основы с гальваническим покрытием. Получению плотной пленки способствует введение в цинкатный раствор, помимо основных компонентов (окиси цинка и едкого натра), хлорного железа и сегнетовой соли, а также азотнокислого натрия. Ниже приводятся рекомендуемые составы цинкатных растворов (г/л) и их режимы:

	I	II	III
ZnO	100	20	5
NaOH	525	120	50
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	1,0	2,0	2,0
$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	10	50	50
$NaNO_3$	—	1	1
Температура, °С	16—26	20—24	20—24
Продолжительность, с	30—60	30	30

Двукратное цинкование методом погружения часто обеспечивает лучшее сцепление между алюминиевой основой и гальваническим покрытием. После 10—15-сек выдержки в цинкатном растворе изделия промывают в воде и переносят в раствор азотной кислоты, разбавленной водой в отношении 1 : 1 для удаления цинкового покрытия. После тщательной промывки в воде изделия вновь погружают в цинкатный раствор.

Ниже приведена схема процесса нанесения гальванических покрытий на алюминиевые сплавы при подготовке их поверхности по цинкатному способу:

Шлифовка и полировка

↓

Обезжиривание органическими растворителями

↓

Щелочное электрообезжиривание ($3\%Na_2CO_3+3\%Na_3PO_4$

↓

Промывка в горячей и холодной воде

Деформируемые сплавы	**Литые сплавы**
↓	↓
Травление в 25%-ной H_2SO_4	Травление в смеси $HNO_3 : HF = 3 : 1$
↓	↓
Двукратная промывка в воде	Двукратная промывка в воде
	↓
	Цинкатная обработка
	↓
	Двукратная промывка в воде
	↓
	Нейтрализация в слабом растворе винной кислоты
	↓
	Погружение в гальваническую ванну

Для подготовки поверхности алюминиевых сплавов, легированных магнием, к нанесению гальванических покрытий рекомендуется погружать их в раствор сульфата цинка в присутствии фтористоводордной кислоты или в раствор фторбората цинка. Ниже приводятся составы этих растворов (г/л) и режимы:

1) $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	720
HF (48%-ная), % (объемн.) . .	3,5
Температура, °С	50
Продолжительность, с	20—60
2) $Zn(BF_4)_2$	75
pH	3,0
Продолжительность, с	30

Анодирование в фосфорной кислоте применяют в США для алюминиевых сплавов, легированных медью и марганцем перед гальваническим меднением. Образующаяся при анодировании в фосфорной кислоте окисная пленка более тонка и более пориста, чем при анодировании в серной кислоте, но та часть пленки, которая обращена к алюминиевому сплаву (так называемый барьерный слой), толще, чем в серной кислоте. Поэтому анодирование в фосфорной кислоте проводят при повышенном напряжении (30—60 В).

Концентрация фосфорной кислоты колеблется в пределах 250—500 г/л, температура 25—30° С, плотность то-

ка 1,0—2,0 А/дм², продолжительность анодирования около 10 мин, толщина окисной пленки примерно 3 мкм.

При анодировании в фосфорной кислоте встречается тем больше затруднений, чем чище алюминий: для нелегированного алюминия трудно обеспечить хорошее сцепление с гальваническим покрытием.

Рекомендуется первые слои меди осадить в пирофосфатном электролите при значениях pH=7÷8 (рис. 122).

Металл на оксидированном в фосфорной кислоте алюминии начинает осаждаться в порах в виде тонкодисперсных волокон, которые потом срастаются между собой, перебрасывая мостки чрез пленку. То обстоятельство, что сама окисная пленка прочно сцеплена с основой, обеспечивает также прочное сцепление с гальваническим покрытием.

В Англии и США широко применяют так называемый фогт-процесс, заключающийся в предварительном нанесении на алюминиевые изделия тончайших цинковых и латунных покрытий. Ниже приводятся составы электролитов (г/л) и их режимы для ванн цинкования (I) и латунирования (II):

	I		II
$ZnCl_2$	2,6	$(CuCH_3COO)_2$	10
KCN	1,25	$ZnCl_2$	14
NaOH	25,0	Na_2CO_3	10
NH_4OH (плотность 0,9), мл/л	0,7	$NaHSO_3$	14
Температура, °С	20	KCN	42,5
Напряжение, В	3	NH_4Cl	2
Продолжительность, с	9—4	Температура, °С	20
Аноды	Стенки стальной ванны	Плотность тока, А/дм²	1
		Продолжительность, с	1
		Аноды	Латунные (70% Cu 30% Zn),

По этой схеме обезжиренные изделия после промывки травят в течение 5 с в 5%-ной HF и осветляют в HNO_3 (1 : 1). После тщательной промывки изделия подвергают гальваническому покрытию с минимальными перерывами между операциями по схеме: цинкование — промывка в проточной воде — латунирование — промывка — нейтрализация в слабом растворе винной кислоты — никелирование (в электролите без хлоридов) — промывка в холодной и горячей воде — демонтаж с подвесок — нагрев при 200—250° С в течение 30 мин.

При нанесении гальванических покрытий на подготовленные по одному из перечисленных выше методов алюминиевые изделия требуется соблюдать особые меры предосторожности. Дело в том, что цинковая пленка, полученная при погружении в раствор цинката, так же, как и цинковые и латунные пленки, полученные методом

Рис. 122. Микрофотография алюминиевого образца, подвергнутого анодированию в фосфорной кислоте и последующему меднению и никелированию

электроосаждения, чрезвычайно тонки и на них необходимо наносить первый слой металла из такого электролита и при таком режиме, чтобы их не повредить. В зарубежной литературе рекомендуется на подготовленные по цинкатному методу изделия наносить 1-й слой меди из цианистого электролита с небольшим содержанием свободного цианида. Ниже приводится состав такого электролита (г/л):

CuCN	42	Na_2CO_3	30,0
$NaCN_{общ}$ . . .	49	$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$.	60,0
$NaCN_{своб}$ . . .	До 3,8		

Температура электролита в пределах 38—43° С, pH= =10,2÷10,5.

Изделия завешивают в ванну под током и в течение 2 мин поддерживают плотность тока 2,5 А/дм^2, после чего ее снижают до 1,25 А/дм^2, по крайней мере в течение 3—5 мин. В дальнейшем можно при этом режиме наращивать слой меди до требуемой толщины, или после промывки в воде переносить изделия в медную кислую ванну.

При защитно-декоративном хромировании изделия после меднения покрывают никелем и хромом по общепринятой технологии — либо с промежуточной полировкой со всеми вспомогательными операциями, либо без

них, если покрытие осуществляется в ваннах с блескообразователями. Вместо меднения в цианистом электролите можно при защитно-декоративном хромировании начинать с латунирования в электролите следующего состава (г/л):

$CuCN$	26	$NaCN$	45
$Zn(CN)_2$.	11	Na_2CO_3 . . .	7,5

Температуру поддерживают в пределах 27—30° С, плотность тока около 1 А/дм^2, аноды — латунные с содержанием 70—75% Cu и 25—30% Zn.

Защитно-декоративное хромирование подготовленных по цинкатному методу изделий по схеме Ni—Cr или Ni—Cu—Ni—Cr можно осуществлять и без нанесения первого слоя меди или латуни в цианистых электролитах. Для этой цели можно по цинковой пленке наносить никель из обычного электролита, или из более подходящего для этой цели электролита состава (г/л):

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	100
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	15
H_3BO_3	10
Лимоннокислый натрий . . .	15

Температура электролита 40—45° С; плотность тока 1,5—2 А/дм^2; pH ~ 5,6. Прочное сцепление никелевого покрытия с алюминиевой основой обеспечивается только в результате 30-мин нагрева при температуре 200—250° С. Для предупреждения от окисления поверхности нагрев рекомендуется осуществлять в печи с инертной атмосферой в техническом касторовом масле или в вакууме. Если такой нагрев связан с трудностями, то перед нанесением на никель других гальванических покрытий тонкий слой окислов может быть удален либо полировкой, либо травлением в смеси серной и азотной кислот. Для легких условий эксплуатации можно ограничиться слоем никеля толщиной 10 мкм с последующим хромированием на толщину до 1 мкм; для жестких условий рекомендуется суммарная толщина покрытия Ni—Cu—Ni 50 мкм с тонким слоем хрома.

Износостойкому хромированию часто подвергают двигатели цилиндров (например, мотоциклов) из кремнистых алюминиевых сплавов. После обезжиривания в щелочном растворе и промывки следует 1—2-мин травление при температуре, не превышающей 15° С, в смеси $HF : HNO_3$ в отношении 1 : 5. Хромирование осуществля-

ют в обычном электролите при температуре 60±2° С по режиму: первые 5 мин при плотности тока 35—45 А/дм², вторые 5 мин 45—65 А/дм², остальное время 65—80 А/дм².

Гальваническое лужение или покрытие свинцовооловянным сплавом (для облегчения и ускорения процесса пайки), подготовленных по цинкатному методу изделий осуществляют в обычных электролитах после никелирования и 30-мин прогрева или после меднения в цианистом электролите.

Цинкованию алюминиевые изделия подвергают сравнительно редко; лучшие результаты получаются после цинкатной обработки и электролитического цинкования в щелочно-цианистых электролитах.

Кадмирование применяют для защиты от контактной коррозии узлов, в которых алюминиевые детали сопрягаются с деталями из других металлов. Прочное сцепление кадмиевых покрытий с алюминиевой основой может быть обеспечено после предварительной одноминутной катодной поляризации при плотности тока 2,5 А/дм² в разбавленном по содержанию кадмия электролите и последующего кадмирования в рабочем электролите при плотности тока 1,5—3 А/дм² в течение времени, необходимого для осаждения слоя кадмия заданной толщины. Ниже приведены составы (г/л) рекомендуемых электролитов для предварительного покрытия (I) и рабочего электролита (II):

	I	II
Cd	7,5	27
NaCN	60,0	100

Помимо основных компонентов, в рабочий электролит вводят блескообразователь. Можно также кадмировать алюминий по медному или цинковому подслою после цинкатной обработки.

Серебрение алюминия осуществляют для повышения электропроводности и, в частности, для уменьшения переходного сопротивления в местах контактов. После цинкатной обработки изделия серебрят последовательно в трех ваннах с постепенно возрастающей концентрацией серебра и убывающей концентрацией свободного цианида. В первых двух ваннах изделия выдерживают по 10—15 с при плотности тока 1,5—2 А/дм². В этих ваннах выход металла по току небольшой и наблюдается интенсивное выделение водорода. В третьей ванне поддерживается плотность тока 0,5 А/дм² и про-

цесс длится до получения слоя серебра заданной толщины. Ниже приводятся составы серебряных электролитов этих трех ванн (г/л):

	I	II	III
Ag CN	1	5	30
K CN	90	68	60

Для легких условий эксплуатации можно ограничиться толщиной серебряного слоя 12,5 мкм, для средних условий эксплуатации 25 мкм, а для жестких условий 50 мкм.

Покрытие другими драгоценными металлами. Различные детали электронной аппаратуры, автоматики и телемеханики в зависимости от условий эксплуатации подвергают золочению или покрывают металлами платиновой группы. Золочение осуществляют после цинкатной обработки и нанесения медного подслоя из цианистого электролита или никелевого подслоя с последующим 30-минутным нагревом. Толстые золотые покрытия (до 25 мкм) могут быть получены из цианистого электролита (8 г/л Au, 20 г/л $KCN_{своб}$, 20 г/л K_2HPO_4 и 20 г/л K_2CO_3) при температуре 65—70 °С и плотности тока 0,3—0,5 А/дм². В последнее время успешно применяют так называемые кислые цианистые электролиты золочения примерного состава (г/л) и режим:

Золото (в виде дицианоаурата калия)	10
Калий лимоннокислый	80
Лимонная кислота	20
pH	5,5—6
Температура, °С	70
Плотность тока, А/дм²	0,5

Для повышения твердости и износостойкости золотых покрытий рекомендуется в электролит вводить 15 мг/л сурьмы в виде калия сурьмяновиннокислого. Покрытие при этом содержит до 1% Sb, микротвердость достигает 180 кгс/мм².

Из металлов платиновой группы в новых отраслях техники наиболее широко применяют родиевое покрытие. Для алюминиевых изделий в одинаковой мере могут быть использованы после цинкатной подготовки медный и никелевый подслои. Тонкие родиевые покрытия порядка 1—2 мкм — могут быть получены из сульфатного электролита с содержанием 1—2 г/л Rh в виде сернокислой соли и 20—25 мл/л концентрированной серной кислоты. Для получения более толстых родиевых покрытий содер-

жание родия в электролите необходимо повысить до 10—15 г/л и ввести 1 г/л селеновой кислоты, снижающей внутренние напряжения в покрытии и позволяющей довести его толщину до 25—50 мкм. Процесс осуществляется с нерастворимыми (платиновыми) анодами, при температуре 45—50° С и плотности тока 1—2 А/дм². Электроосажденный родий имеет твердость порядка 800 кгс/мм², большую коррозионную стойкость и по коэффициенту отражения света уступает только серебру. В отличие от серебра родий не тускнеет под действием сероводорода, и, будучи нанесен даже в тонких слоях (0,1—0,2 мкм) на серебро, защищает его от потускнения.

Все гальванические покрытия за исключением цинка катодны по отношению к алюминию, т. е. защищают его от коррозии только при условии отсутствия пор в покрытии. Беспористые покрытия обычно получаются в слоях достаточной толщины и при соблюдении правильного режима технологического процесса. Если алюминиевые детали эксплуатируются в условиях смазки, в сухой атмосфере или вакууме, то порами в покрытиях можно пренебречь.

В СССР и за рубежом промышленное применение получило лужение алюминиевых поршней (для целей притирки) методом погружения их в раствор станната натрия или калия. Поршни обезжиривают по одному из методов, принятых для алюминиевых сплавов. После промывки в воде их погружают на 20 с в разбавленную в отношении (1:1) азотную кислоту, вновь промывают в воде и на 3—4 мин погружают в раствор, содержащий 45—70 г/л $Na_2Sn(OH)_6$ или $K_2Sn(OH)_6$ при температуре 50—75° С. Вынутые из раствора станната поршни промывают в холодной и горячей воде. Толщина оловянного покрытия при таком режиме примерно 5 мкм, цвет покрытий белый, матовый. Станнат калия несколько дороже станната натрия, но растворы его более устойчивы и менее подвержены гидролизу. Оловянные покрытия, полученные методом погружения в раствор станната, недостаточно сцеплены с основой, чтобы изделия с такими покрытиями можно было подвергать пайке. Они не могут служить также промежуточным слоем для последующего электролитического осаждения олова. Для пайки необходима цинкатная обработка поверхности (или другая из приведенных выше) с последующим нанесением подслоя меди или никеля.

2. Гальваническое покрытие магниевых сплавов

Малая плотность, высокая удельная прочность, хорошая обрабатываемость резанием и большие сырьевые ресурсы служат основанием к все большему применению магния и его сплавов в различных областях народного хозяйства.

Применение магниевых сплавов в качестве конструкционного материала позволяет существенно сократить массу изготовляемых деталей. Так, при замене алюминиевых сплавов она сокращается на 20—30%, а стали и чугуна — на 50—75%. С этой точки зрения целесообразно изготовлять из магниевых сплавов такие элементы конструкций, как картеры, маслосборники, корпусы станков, машин и электродвигателей, литые рамы, обшивку кузовов вагонов, педали и ручки управления, переносный, контрольный и измерительный инструмент и т. п. Магниевые сплавы обладают высокой способностью погашать энергию удара и вибрационных колебаний; детали, изготовленные из этих сплавов, при перегрузке могут подвергаться значительной пластической деформации. Это свойство магниевых сплавов особенно ценно при эксплуатации различных колес, шкивов, поршней, движущихся кареток, столов обрабатывающих станков и т. п.

Наиболее существенной причиной, сильно ограничивающей область применения магния и его сплавов, является плохое сопротивление коррозии из-за сильно электроотрицательных значений потенциала. В 3%-ном NaCl потенциал магния равен —1,4 В; в воде и в водных растворах большинства солей (за исключением фтористых) потенциал магния близок к этому значению и магний корродирует с выделением водорода. По этой причине интенсивность коррозии магниевых сплавов зависит от величины перенапряжения водорода на катодных участках. Сплавы магния с алюминием корродируют интенсивнее, чем чистый магний, так как перенапряжение водорода на твердом растворе Mg(Al) и интерметаллическом соединении Mg_3Al_2 значительно меньше, чем на чистом магнии. Кроме того, технический магний и технические магниевые сплавы содержат примеси тяжелых металлов (железа), обладающих низким значением перенапряжения водорода. Марганец, наоборот, заметно повышает сопротивление коррозии магниевых сплавов вследствие

образования с нерастворившимися примесями железа интерметаллических соединений с высоким перенапряжением водорода. Поэтому все промышленные магниевые сплавы содержат в качестве легирующего компонента марганец.

Наиболее распространенный метод защиты от коррозии магниевых сплавов сводится к химическому или электрохимическому оксидированию, чаще с дополнительной окраской и смазкой. Эффект при этом достигается меньший, чем при анодировании алюминия. Что касается гальванического покрытия магниевых сплавов, то при этом существуют те же затруднения, что и при гальваническом покрытии алюминиевых сплавов — возникновение окисной пленки на поверхности магниевых изделий и сильно электроотрицательный потенциал магния. Оба эти обстоятельства препятствуют прочному сцеплению магния с гальваническими покрытиями.

Если при некоторых способах подготовки поверхности удается наносить непосредственно на алюминий прочно сцепленные гальванические покрытия, не прибегая к промежуточным слоям, то нанесение промежуточного тонкого слоя цинка на магниевые сплавы, по-видимому, обязательно, так как вследствие большой химической активности магний и его сплавы контактно вытесняют металлы из соответствующих электролитов, что препятствует прочному сцеплению между основой и гальваническим покрытием. Между тем в ряде случаев необходимо наносить гальванические покрытия для защиты магниевых изделий от механического износа, защитно-декоративных целей, облегчения процесса пайки и т. д.

Подготовка поверхности магниевых сплавов. Разработке технологии нанесения прочно сцепленных гальванических покрытий на магний и его сплавы, а также изучению коррозионной стойкости покрытого магния посвящен ряд исследований. Почти во всех этих исследованиях авторы исходили из необходимости предварительно удалять окисную пленку и наносить тонкий промежуточный слой цинка методом погружения в раствор пирофосфата цинка. Подготовленные таким образом магниевые изделия могут покрываться прочно сцепленным слоем меди из цианистого электролита. Поверх меди можно осаждать никель, хром и другие металлы. Таким образом, основная задача заключается в на-

несении прочно сцепленного медного слоя достаточной толщины.

Необходимо иметь в виду, что по своим химическим свойствам магний далеко не тождественен алюминию. В то время как алюминий интенсивно реагирует с растворами щелочей, образуя соответствующие комплексы, магний в щелочах не растворяется. Поэтому широко распространенный цинкатный метод подготовки поверхности алюминия совершенно не применим для подготовки магния и его сплавов. Магний практически не реагирует с фтористыми соединениями которые часто вводят в травильные и другие растворы с целью замедления скорости реакции.

Перед покрытием магний катодно обезжиривают в растворе, содержащем 15 г/л NaOH и 25 г/л Na_2CO_3.

Травление. После обезжиривания образцы тщательно промывают в проточной воде и травят для удаления окисной пленки. Для травления магния предложен ряд растворов. Литейные магниевые сплавы рекомендуется погружать на 0,25—3 мин при комнатной температуре в один из следующих растворов:

1) CrO_3, г/л	280
HNO_3 (плотность 1,4), мл/л	25
HF (плотность 1,5), мл/л .	8
2) H_3PO_4 (85%-ная)	

Для деформируемых магниевых сплавов рекомендуется погружение при комнатной температуре на 0,5—2 мин в раствор следующего состава, г/л:

CrO_3	180
$NaNO_3$	30
CaF_2	25

Для травления магниевых изделий при сохранении их размеров рекомендуется погружение на 2—10 мин (в зависимости от состояния поверхности и требуемой чистоты) в раствор, содержащий 180 г/л CrO_3.

Активирование. Перед погружением в раствор для контактного цинкования поверхность магниевых изделий должна быть свободна даже от тончайших пленок. Для этой цели протравленные и промытые изделия дополнительно погружают на короткое время в раствор фосфорной кислоты в присутствии ингибитора — фторидов щелочных металлов или аммония.

Было установлено, что лучшее сцепление достигается после обработки в растворе для активирования состава: 250 мл/л H_3PO_4 (85%-ной), 100 г/л $NaHF_2$ или KHF_2. Температура комнатная, продолжительность выдержки 2 мин; при более длительной выдержке сцепление ухудшается.

Контактное цинкование. При определенном значении pH окислы и гидроокись растворяются в пирофосфате натрия, а при нахождении в растворе пирофосфата натрия ионов цинка магний вытесняет цинк и покрывается плотной цинковой пленкой. Плотная цинковая пленка на магнии значительно толще аналогичной пленки на алюминии, вытесняемой из цинкатного раствора Контактное цинкование осуществляется при температуре 85—90° С в течение 7—9 мин в растворе состава: 45 г/л $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, 210 г/л $Na_4P_2O_7$ и 5 г/л Na_2CO_3. По контактно вытесненному цинковому слою толщиной около 3 мкм наносят, если нужно, слои никеля и хрома. Для электролитического меднения рекомендуется следующий состав и режим электролиза: 41,3 г/л CuCN; 51,0 г/л $NaCN_{общ}$; 30,0 г/л Na_2CO_3; 45,0 г/л $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$; 7,5 г/л NaOH; 5,6 г/л $NaCN_{своб}$.

Режим электролиза следующий: температура 65—70° С, pH = 12,2÷12,8, плотность тока поддерживается первые 30—60 с около 4 А/дм², а затем снижается до 1,0—2,0 А/дм². Изделия завешиваются под током. На изделиях простой формы можно после доведения толщины до 5 мкм продолжать наращивание меди в обычных кислых электролитах.

Омедненные изделия можно подвергать никелированию в электролите следующего состава: 60 г/л $NiSO_4 \cdot 7H_2O$; 35 г/л H_3BO_3; 65 г/л NH_4F (или 50 г/л $NH_4F \cdot HF$); 0,05 г/л смачивающего вещества; pH = 5,5; температура 45—50° С; плотность тока 5—15 А/дм².

После меднения и никелирования образцы полируют и из обычного электролита (350 г/л CrO_3, 3,5 г/л H_2SO_4) при температуре 50—55° С и плотности тока 25—30 А/дм² наносят слой хрома толщиной 1—2 мкм.

Глава XV. ХИМИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ (ОКРАШИВАНИЕ) МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

1. Электрохимическое оксидирование алюминия и его сплавов

Алюминий имеет сильно электроотрицательный стандартный потенциал (—1,67 В), но вследствие сильно выраженной склонности к пассивации потенциал алюминия приобретает менее электроотрицательное значение (—0,5 В). Коррозионная стойкость алюминия и его сплавов зависит как от количества примесей или специально введенных в сплав добавок, так и от качества покрывающей его защитной пленки. Так или иначе естественную окисную пленку не считают достаточной для защиты основного металла (сплава) от коррозии, эту пленку искусственно утолщают и уплотняют в зависимости от требований, предъявляемых к изделиям. Процесс электрохимического оксидирования алюминия, иначе называемый анодированием, находит исключительно широкое применение не только для защиты алюминиевых изделий от коррозии, но и для защитно-декоративной отделки их, а также для защиты от механического износа.

Имеется несколько способов получения окисных пленок, но наибольшее распространение получил электрохимический способ анодного окисления и способ обработки изделий в растворах, содержащих окислители. Возможно также образование окисных пленок при повышенных температурах в сухом воздухе путем химического оксидирования. Так, например, представляется возможным заставить ионы металла диффундировать к наружной поверхности окисла.

2. Электролитическое оксидирование в серной кислоте

Раньше алюминий и его сплавы анодировали преимущественно в растворе хромовой кислоты, реже в щавелевой кислоте, сейчас для этой цели чаще применяют

серную кислоту. Искусственные окисные пленки не только надежно защищают алюминий от коррозии, но обладают прекрасной адгезией и при погружении в раствор органических красителей окрашиваются в различные, очень красивые цвета, в том числе имитируют золото.

Для электролитического оксидирования совершенно неприемлемы щелочные и солянокислые растворы, так как в них растворяются окислы алюминия, а в азотнокислых растворах образуется лишь тонкая окисная пленка, а рост ее в глубину не происходит. Основное требование, необходимое для анодирования алюминия, сводится к тому, чтобы окисная пленка росла в направлении к металлу и растворялась в направлении к электролиту. Для получения относительно толстых пленок скорость роста ее должна быть существенно больше скорости растворения в электролите. Этим требованиям удовлетворяют серная, хромовая, щавелевая кислоты и др. Определенную роль играет режим электролиза, главным образом температура.

Что касается механизма образования окисной пленки на алюминии, то, по данным Г. В. Акимова и его сотрудников, можно принять, что рост пленки происходит не со стороны электролита, а со стороны металла. В процессе анодирования алюминия или его сплава в непосредственном контакте с ними образуется тонкая пленка толщиной 0,01—0,1 мкм, так называемый барьерный слой. По направлению к электролиту образуется сравнительно толстая (до 400 мкм и больше) пористая, проницаемая для электролита пленка. В результате движения в электрическом поле ионов Al^{3+} (от металла) и ионов O^{2-} (от раствора) образуется окись алюминия Al_2O_3. Пористость пленки с внешней стороны объясняется растворяющим действием на нее электролита. Внешние слои пленки и поверхности пор сильно гидратированы, в то время как внутренние слои пленки гидратированы в меньшей степени (рис. 123).

В результате химико-аналитического и термографического исследований теории образования анодной пленки на алюминии высказано предположение, что в растворе серной кислоты образуется пленка, имеющая в своем составе $Al(OH)_3$ (соответствующий природному гибситу или гидраргиллиту) и AlOOH (соответствующий диаспору и бемиту). Эти компоненты анодной пленки на алюминии получаются во время протекания анодного процесса,

причем анодное растворение алюминия в порах пленки оказывает защитное действие против растворения пленки в кислоте. Уплотнение пористой пленки достигается заполнением пор расплавленными органическими веществами (вазелином, парафином, воском и т. п.), выделением органических или неорганических веществ в порах в результате обменной реакции (последовательное погру-

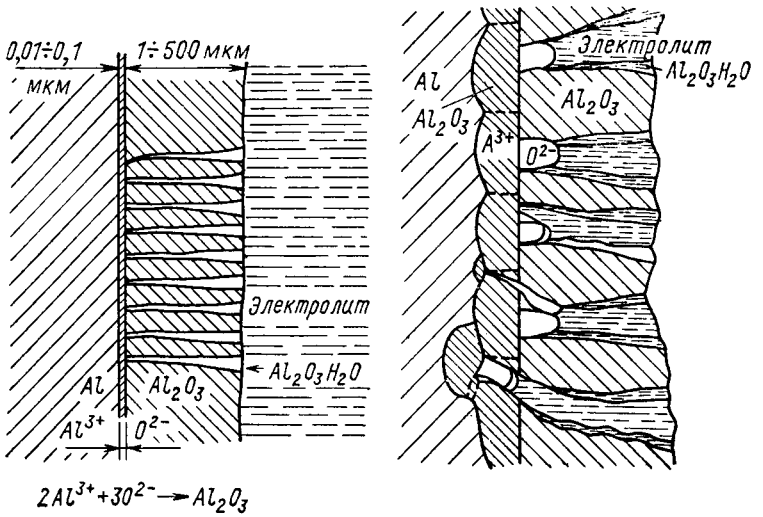


Рис. 123. Схема строения окисной пленки на алюминии, полученной при анодировании в серной кислоте

жение в растворы с целью образования в порах нерастворимых соединений) и, наконец, обработкой пленок горячей водой или паром с целью гидратирования окисла и замыкания пор в результате увеличения объема окисла при его гидратировании. Более эффективный способ наполнения окисных пленок на алюминии сводится к погружению оксидированных изделий в растворы пассиваторов — хромата или бихромата.

Процесс наполнения протекает при температуре 90—95° С. С понижением температуры до 60—70° С скорость хроматного наполнения уменьшается в несколько раз. Существенное влияние оказывает pH наполнителя. Оптимальные защитные свойства имеют пленки после наполнения их в хроматном растворе с pH в пределах 6—7.

Рекомендованы следующий состав хроматного рас-

твора (г/л) и оптимальные условия для наполнения пор анодированных изделий:

1) $K_2Cr_2O_7$	100
Na_2CO_3	18
или NaOH	13
Температура, °С	90—95
Продолжительность, мин	2—4 (до 10)
pH	6—7
2) $K_2Cr_2O_7$	15
Na_2CO_3	4
NaOH	3
Температура, °С	90—95
Продолжительность, мин	2—4
pH	6,5—7,5

Ниже рассматривается влияние различных факторов на процесс оксидирования.

Концентрация серной кислоты. С увеличением концентрации серной кислоты при прочих равных условиях пленка растет медленнее. Такое явление может быть объяснено большей скоростью растворения растущей пленки в более концентрированном растворе кислоты. С увеличением концентрации серной кислоты наблюдается тенденция к уменьшению размеров анодируемых изделий вследствие усиления параллельно идущего процесса растворения пленки. При одинаковой толщине пленки, полученные в более концентрированном растворе, отличаются большей пористостью и лучше прокрашиваются. Практическое применение для защиты от коррозии с последующим хроматным наполнением и для целей окрашивания имеет 20%-ная H_2SO_4.

Плотность тока. Каждому значению плотности тока соответствует определенное значение напряжения. После включения тока за 1—2 мин напряжение достигает своего предельного значения, причем при плотности тока, превышающей 2,5—3 А/дм^2, напряжение увеличивается весьма незначительно. Это дает основание считать, что при более высокой плотности тока получаются пленки с меньшим сопротивлением, по-видимому, вследствие нагрева электролита в порах джоулевым теплом (пропорциональным квадрату силы тока), а с повышением температуры электролита повышается скорость растворения пленки. Такие пленки отличаются большей пористостью, следовательно, они легко прокрашиваются. Оптимальную плотность тока надо выбирать с учетом температуры.

Влияние температуры и перемешивания электролита на плотность тока и напряжение на клеммах ванны. При повышении температуры оксидирования от 20 до 50°С толщина окисной пленки уменьшается более чем в 10 раз. Для получе-

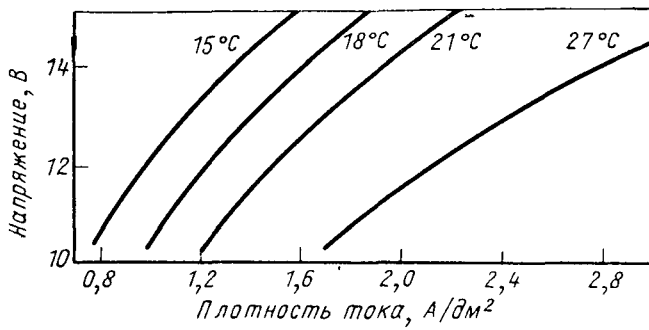


Рис. 124. Зависимость между напряжением и плотностью тока при сернокислотном анодировании чистого алюминия в пределах 15—27° С

ния пленки определенной толщины с повышением температуры плотность тока должна быть повышена.

На рис. 124 показана зависимость между напряжением и плотностью тока при сернокислотном анодировании чистого алюминия в пределах 15—27°С. Даже при незначительном повышении температуры плотность тока заметно повышается для данного напряжения. Так, при 18° С и напряжении 13 В плотность тока равна 1,4 А/дм², а при 21° С и том же напряжении плотность тока повышается до 1,7 А/дм². Ускоренный процесс анодирования проводится при 30° С и плотности тока 2 А/дм². Чаще применяют комнатную температуру и плотность тока 1—2 А/дм².

Для получения пленок повышенной толщины и высокой твердости необходимо искусственное охлаждение электролита. Перемешивание электролита оказывает незначительное влияние на течение процесса. Скорость роста пленки при перемешивании раствора несколько возрастает, по-видимому, в результате отвода тепла от оксидируемой поверхности. Примеси хлоридов в электролите приводят к местным разрушениям пленки в результате концентрации тока и разъеданию металла в этих местах.

Определенное влияние оказывает состав оксидируемого металла (сплава). Дуралюмин оксидируется примерно так же, как чистый алюминий. Кремнистые сплавы оксидируются значительно труднее. На силумине образуется более тонкая и менее пористая (хуже прокрашиваемая) пленка, чем на чистом алюминии. Так, например, в 20%-ной H_2SO_4 при плотности тока 2,5 А/дм^2 продолжительность обработки силумина составляет 40—45 мин, а напряжение на ванне при этом повышается до 28 В, в то время как для алюминия и дуралюмина продолжительность обработки примерно вдвое меньше, а напряжение на ванне около 15 В. Окисная пленка на силумине имеет темно-серую окраску; она не может быть окрашена органическими красителями или другими способами в светлые тона.

На гомогенных сплавах типа магналия пленки получаются более толстыми и стойкими, чем на многофазных. С увеличением содержания меди и кремния в сплавах пленки получаются более тонкими.

Сокращение времени анодной обработки приводит к уменьшению эластичности пленки и снижению ее адгезионных и защитных свойств. Этот недостаток можно компенсировать увеличением плотности тока (повышается коррозионная стойкость) и некоторым повышением температуры и концентрации серной кислоты (улучшаются эластичность, адсорбционные и коррозионные свйства). Таким образом, можно практически сохранить качество пленки, сократив время анодной обработки и одновременно увеличив плотность тока, температуру и концентрацию кислоты. При этом, однако, на практике необходимо учитывать не только качественные, но и количественные показатели.

Помимо соблюдения заданного режима, необходимо иметь в виду, что состав электролита в процессе эксплуатации не остается постоянным. При накоплении солей, в частности алюминиевых, снижается электропроводность, что в свою очередь приводит к повышению температуры. При оксидировании изделий сложной формы практически не подсчитывают потребную силу тока, исходя из заданной плотности тока и обрабатываемой поверхности. Более практично установить рабочее напряжение для оксидирования таких изделий путем предварительной загрузки плоских образцов, для которых нетрудно подсчитать по средней плотности тока общую си-

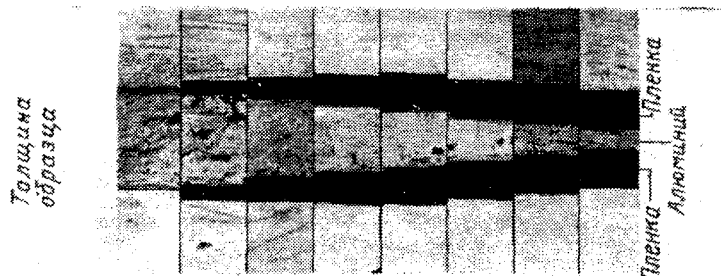
лу тока. Устанавливающееся при этом напряжение поддерживают в дальнейшем для оксидирования изделий различной формы. При этом необходимо учесть влияние температуры электролита на устанавливающееся напряжение. Руководствуясь в дальнейшем двумя основными показателями — содержанием свободной кислоты в электролите и температурой, можно легко осуществлять оксидирование изделий из алюминия и его сплавов, регулируя процесс по показаниям вольтметра.

Основные свойства окисных покрытий на алюминии

Сцепление и эластичность окисных покрытий. В отличие от лакокрасочных и металлических покрытий, которые могут быть тем или иным способом отделены от основы, окисные покрытия образуются в результате окисления самого металла и могут быть отделены от него в таких средах, которые растворяют основной металл и не действуют на пленки, либо путем перевода алюминия в амальгаму. Оксидированию рекомендуется подвергать такие изделия, которые не подлежат последующей деформации. Если, однако, в этом возникает необходимость, например, при оксидировании проволоки, тонких полос и т. п., то должен быть выбран такой метод оксидирования, который обеспечивает получение пленок с максимальной эластичностью. Применение переменного тока или асимметричного тока (наложения переменного тока на постоянный) способствует повышению эластичности оксидированной продукции, которая может в ряде случаев заменять изолированные медные проводники.

Твердость окисных пленок на алюминии в сильной степени зависит от химического состава обрабатываемого металла (сплава) и от технологии их нанесения. Наибольшую твердость имеют пленки, полученные на чистом алюминии в серной кислоте при прохождении постоянного тока, в то время как пленки, полученные в щавелевой кислоте при прохождении переменного тока, отличаются наименьшей твердостью независимо от состава алюминиевого сплава. Твердость износостойких пленок приближается к твердости естественного кварца и топаза — наждачная бумага не оставляет на них следов. При надлежащем проведении процесса анодирования чистого алюминия постоянным током в щавелевой кислоте при

20° С и плотности тока 1,5 А/дм² или серной кислоте при 14° С и 2,5 А/дм² твердость по Виккерсу, составляет в среднем 770 кгс/мм², в то время как пленки, полученные в тех же электролитах при применении переменного тока и температуре 30° С, имеют твердость, едва достигающую 185—225 кгс/см². С повышением содержания тяжелых металлов в алюминиевых сплавах, например меди, а также кремния, твердость при прочих условиях понижается. Однако решающую роль играет технология процесса.



Время	0	30	60	90	120	150	180	210	мин
Толщина пленки	0	14	26	37	43	43	43	43	мкм
Изменение массы	0	+100	+174	+198	+40	−108	−270	−429	мг/дм
Изменение размера	0	+11	+19	+27	+29	+20	+7	−5	мкм

Рис. 125. Изменение размеров анодированного алюминия в процессе роста пленки

Поскольку толщина окисных пленок на алюминии в редких случаях превышает 20—30 мкм, то использование для технических целей повышенной твердости оксидированных изделий возможно только при работе их на истирание — лежащие под пленкой мягкие алюминиевые сплавы не могут сопротивляться деформации под действием острых предметов.

На рис. 125 показано изменение размеров алюминиевых образцов при непрерывном увеличении толщины пленки. Режим оксидирования: температура 20° С, анодная плотность тока 1,6 А/дм².

Для получения твердых толстослойных пленок необходимо охлаждать не только электролит, но и анодируемые детали, так как рост пленки и выделение тепла происходят под пленкой. Охлаждающую воду подают с та-

кой температурой и скоростью, чтобы поддерживать температуру деталей в пределах 4—5° С.

Алюминий и плакированный алюминий анодируют при плотности тока 1—2 А/дм² и напряжении 11—12 В. При оксидировании с последующим уплотнением пленок хроматами продолжительность электролиза составляет 30—40 мин. Для последующего окрашивания пленки органическими красителями оксидирование длится в течение 40—50 мин.

При оксидировании листового материала из сплавов марок АМг и АМц на их поверхности часто появляются темные полосы. Это явление удается иногда избежать путем введения в электролит по 2—2,5 г/л сернокислого магния и сернокислого марганца. Если оксидирование осуществляется с применением переменного тока вместо постоянного, то концентрацию электролита доводят до 120—150 г/л H_2SO_4. При оксидировании плакированного алюминия плотность тока доводят до 1,8—2,8 А/дм², а алюминиевых сплавов до 1,5—2,0 А/дм², напряжение на ванне 20—28 В, продолжительность обработки 30—40 мин. При использовании трехфазного переменного тока плотность тока на крайних штангах ванны на 20—25% ниже, чем на средней штанге.

Оксидирование переменным током алюминиевых сплавов, содержащих медь, приводит к накоплению ее в электролите. В присутствии 0,02 г/л меди качество пленки ухудшается — на ней появляются темные полосы или пятна. Это вредное влияние может быть устранено путем введения в электролит 2—3 г/л CrO_3. Восстановление шестивалентного хрома переменным током происходит быстрее, чем осаждение меди на обрабатываемых изделиях, и поэтому окисная пленка не растравливается. В присутствии CrO_3 содержание меди может достигать 0,3—0,4 г/л. Вместо CrO_3 можно вводить 6—8 г/л HNO_3, которая оказывает такое же действие.

Для уменьшения выделения с поверхности электролита газов и брызг рекомендуется в раствор ввести 0,5—3 г/л смачивателя ОП-7 или ОП-10. Образующийся при этом на поверхности электролита слой пены задерживает пузырьки газов.

Электролит корректируют добавлением серной кислоты. Медь осаждают на свинцовый катод при плотности тока 0,1—0,2 А/дм². Алюминий удаляют на катионообменную смолу КУ2-8.

3. Электролитическое оксидирование в хромовокислом электролите

Для оксидирования алюминия и его сплавов применяют 30—35 или 50—55 г/л CrO_3 (разбавленные растворы) и 95—100 г/л CrO_3 (концентрированные растворы). Примеси не должны превышать 0,5 г/л SO_4^{2-} и 0,2 г/л Cl^-. В отличие от серной кислоты повышенная температура в растворе хромовой кислоты приводит к утолщению окисной пленки.

В разбавленных электролитах алюминиевые сплавы типа АМг, АМц, АЛ2, АЛ9 анодируют при температуре 40±2° С и плотности тока около 0,2—0,3 А/дм². Процесс контролируют по показанию напряжения на ванне. В течение первых 15 мин электролиза напряжение повышают до 40 В и выдерживают 35 мин, затем в течение 5 мин его повышают до 50 В и поддерживают на этом уровне 4 мин.

Применение концентрированного электролита позволяет упростить режим анодирования. Обработку алюминия и его гомогенных сплавов ведут при плотности тока 0,3—0,5 А/дм² и температуре 36±2° С, обработку гетерогенных сплавов — при плотности тока 0,4—2,5 А/дм² и температуре 32±2° С. В течение первых 5—10 мин электролиза напряжение на ванне постепенно повышают до 40 В и поддерживают на этом уровне 40—50 мин. Скорость повышения напряжения должна быть такой, чтобы значение плотности тока при этом не превысило 2—2,5 А/дм². В дальнейшем плотность тока самопроизвольно снижается.

Хромовокислый электролит наиболее целесообразно использовать для оксидирования изделий, изготовленных из кремнистых сплавов АЛ2 и АЛ9, а также изделий, имеющих сварные и клепаные соединения. Сравнительные коррозионные испытания такого типа изделий, оксидированных в сернокислом, щавелевокислом и хромовокислом электролитах, показали, что только в последнем случае не наблюдается коррозии на участке сварки и прочность сварного шва почти не изменяется. В образцах, анодированных в сернокислом и щавелевокислом электролитах, прочность сварного шва после коррозионных испытаний снизилась.

В качестве катодов при оксидировании используют

алюминий марки А000, нержавеющую сталь типа 1Х18Н9Т или графит. Для уменьшения побочного процесса катодного восстановления шестивалентного хрома отношение поверхностей катодов и анодов не должно превышать 5 : 1.

В процессе оксидирования в электролите уменьшается концентрация свободной хромовой кислоты в результате связывания ее растворяющимся металлом и восстановления шестивалентного хрома до трехвалентного, что приводит к ухудшению качества окисной пленки. Контроль содержания хромовой кислоты может быть осуществлен либо химическим анализом, либо определением электропроводности раствора. Раствору, содержащему 30 г/л CrO_3, соответствует электропроводность 0,05—0,06 $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ и $pH = 0{,}7 \div 0{,}7$. Для раствора, содержащего 100 г/л CrO_3, электропроводность равна 0,20—0,24 $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$, а $pH = 0{,}1 \div 0{,}3$.

Применяя свинцовые аноды и стальные катоды, трехвалентный хром может быть окислен в шестивалентный при анодной плотности тока 0,2—0,3 $А/дм^2$ и катодной плотности тока 10 $А/дм^2$.

4. Электрохимическое оксидирование в щавелевокислом электролите

Обычно применяют 2—10%-ный раствор щавелевой кислоты, в который иногда добавляют органические вещества (янтарную, малоновую, уксусную кислоты) или окислители (перманганат, хромат, хромовый ангидрид). Декоративное оксидирование ведут при плотности тока 1—3 $А/дм^2$, напряжении на ванне 50—90 В и температуре электролита $30 \pm 3°$ С в течение 30—40 мин. При этих условиях можно обрабатывать алюминиевые сплавы, содержащие около 6% Cu или 4% Si. Образующаяся на них пленка хорошо окрашивается органическими красителями в черный и темно-коричневый цвета.

Получению окисных пленок с большей твердостью и износостойкостью способствует понижение температуры до 18—20° С и увеличение продолжительности оксидирования до 1 ч. Для сообщения слою электроизоляционных свойств необходимо довести толщину окисной пленки до 25 мкм. Электролиз ведут в 3%-ном растворе щавелевой кислоты при температуре 20—30° С и начальной плотно-

сти тока 3 А/дм². С увеличением электросопротивления анода вследствие роста толщины пленки плотность тока понижается, а напряжение на ванне достигает 90—100 В. В процессе электролиза в ванну приходится добавлять 0,13—0,14 г щавелевой кислоты на каждый ампер-час электричества, чтобы компенсировать потери кислоты от связывания ее с растворяющимся алюминием и частичного разложения при электродных процессах. Концентрацию щавелевой кислоты в электролите поддерживают 3—8% при температуре 25—40° С и pH = 0,5÷1,0. При накоплении в электролите 30 г/л алюминия его заменяют новым. В электролите не допускается также более 0,2 г/л хлоридов.

Для получения твердых непрозрачных окисных пленок толщиной до 80 мкм на алюминии и сплавах типа Д16, АМг, АМц предложен электролит с добавками лимонной и борной кислоты следующего состава, г/л:

Щавелевая кислота	40—60
Лимонная кислота .	10—30
Борная кислота . .	3—10

Режим анодирования: анодная плотность тока 2—5 А/дм², температура раствора 10—40° С, напряжение на ванне 50—90 В.

Для декоративных целей можно в зависимости от состава обрабатываемого материала получать окисные пленки от светло-коричневого до черного цвета.

Оксидирование в щавелевой кислоте сопровождается значительным разогреванием электролита, что часто приводит к разъеданию пленки и металла. Поэтому необходимо соблюдать температурный режим и применять интенсивное перемешивание и охлаждение электролита.

5. Электрохимическое оксидирование в электролите на основе салициловой кислоты

Описание этих электролитов появилось в литературе сравнительно недавно, но тем не менее уже выявлены ценные свойства, которые говорят о целесообразности их практического применения. В растворах, содержащих только сульфосалициловую кислоту, формируются плотные, тонкие пленки, что связано с малой растворимостью окиси алюминия в электролите. Анодная обработка

в электролитах, содержащих до 100 г кислоты, сопровождается повышенным напряжением — до 70—90 в.

При анодировании в сульфосалициловом электролите температура анода быстро повышается в первые минуты электролиза, что связано с формированием барьерного слоя, но в дальнейшем даже при электролизе на протяжении нескольких часов температура увеличивается незначительно. При одинаковых значениях плотности тока и продолжительности электролиза температура анода в сульфосалициловом растворе в 1,5—2 раза ниже, чем в сернокислом. Напряжение на ванне при анодировании в сульфосалициловом электролите увеличивается меньше, чем в сернокислом, и в течение 2—4 ч электролиза достигает 35—40 В.

К положительным характеристикам пленок, полученных при 40° С, можно отнести их большую эластичность и лучшие изоляционные свойства. При плотности тока 2 А/дм^2 и температуре 20° С на алюминии и его сплавах в этом электролите можно получать плотные и твердые окисные пленки. По защитной способности они не уступают, а в некоторых случаях превосходят пленки, получаемые в сернокислых электролитах.

Анодированием в электролите, содержащем 10% сульфосалициловой и 0,5% серной кислот, можно в течение 25—35 мин при температуре 25° С и плотности тока 2,5 А/дм^2 получать на сплаве АМг пленки черного цвета АМц — серого и на Д1Т — серо-голубого цвета. Практическое применение получил трехкомпонентный электролит следующего состава, г/л:

Сульфосалициловая кислота $C_{17}H_6O_6S \cdot 2H_2O$	100
Щавелевая кислота $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	30
Серная кислота H_2SO_4	3—4

Анодная плотность тока 2—3 А/дм^2, температура электролита 18—25° С.

Микротвердость пленок толщиной 30—90 мкм, полученных на техническом алюминии АД1 в трехкомпонентном электролите при 20° С и плотности тока 3 А/дм^2, достигает 460 кгс/мм^2, на сплаве АМг — около 500 кгс/мм^2, на сплаве В95 — около 200—250 кгс/мм^2. С понижением температуры электролита микротвердость увеличивается.

Трехкомпонентный электролит корректируют, добавляя сульфосалициловую и щавелевую кислоты. Серная кислота при электролизе почти не расходуется.

6. Глубокое анодирование

Глубоким анодированием называют процесс получения окисных пленок толщиной больше 40 мкм, отличающихся высокой твердостью, износостойкостью и хорошими электроизоляционными свойствами. С помощью таких пленок можно повысить износостойкость трущихся поверхностей деталей, например зубчатых передач, увеличить сопротивление эрозионному износу, обеспечить термостойкую электроизоляцию. Глубокое анодирование тонкостенных деталей повышает жесткость конструкции.

Глубокое анодирование часто отрицательно сказывается на механических свойствах анодированных изделий: уменьшается предел выносливости, относительное удлинение и сужение поперечного сечения. Такое влияние незначительно при малой толщине пленки и возрастает с ее увеличением. После удаления окисной пленки восстанавливаются первоначальные свойства (до анодирования).

Механические и электрические свойства толстых окисных пленок и степень их влияния на характеристики металла зависят от условий оксидирования и состава металла или сплава, подвергаемого электрохимической обработке. Роль тепловых процессов, протекающих в зоне формирования окисла, возрастает по мере наращивания толщины пленок. Это объясняется затруднением отвода тепла от поверхности металла в глубине пор, что может привести к увеличению скорости растворения пленки и растравливанию пленки и металла.

Институтом физической химии АН СССР исследован и разработан процесс глубокого анодирования при пониженной температуре электролита и обрабатываемых деталей. Электролиз ведут в 20%-ном растворе серной кислоты при температуре от —3 до 10° С. Для поддержания требуемой температуры применяют интенсивное перемешивание раствора очищенным сжатым воздухом или механическими мешалками и охлаждение его с помощью специальных агрегатов. Анодная плотность тока при глубоком анодировании 2—2,5 А/дм^2, в случае интенсивного охлаждения ее можно повысить до 5—10 А/дм^2. Напряжение на ванне по мере увеличения тол-

щины окисной пленки увеличивается и достигает 40—80 В.

При оксидировании поддерживают постоянную плотность тока с помощью реостатов, включенных в цепь питания ванны. В зависимости от требуемой толщины окисной пленки изменяют скорость повышения напряжения от 22—26 до 30—36 В за 15 мин или до 45—60 В за 45 мин. При охлаждении и перемешивании электролита на алюминии и его сплавах можно получить окисные пленки толщиной 40—60 мкм, а в некоторых случаях — до 120—150 мкм. Хорошие результаты получаются, если применять циркуляцию электролита в ванне с помощью кислотоупорных насосов. Для получения пленок толщиной 200—300 мкм такого охлаждения недостаточно и приходится применять внутреннее охлаждение обрабатываемых деталей. Этот способ пригоден для деталей с внутренними неоксидируемыми полостями, через которые можно осуществить циркуляцию охлаждающего раствора.

В качестве охлаждающих средств используют жидкие хладоагенты или воду, предварительно охлажденную до $-3\pm0°$ С. Скорость циркуляции охлаждающего раствора должна быть такой, чтобы разница температур при входе и выходе из детали не превышала 1 град. Режим оксидирования устанавливают с учетом марки сплава, из которого изготовлены детали. Окисные пленки, полученные при одинаковой плотности тока и продолжительности электролиза на техническом алюминии и сплаве АВ, имеют бо́льшую толщину и твердость, чем на других деформированных сплавах. Микротвердость (кгс/мм^2) окисного слоя на техническом алюминии 500—520, на сплаве АВ — 480—500, сплаве Д16 — 330—360, сплаве АЛ9 — 450—480.

Лучшие результаты по качеству пленок дает глубокое оксидирование алюминия и его сплавов с магнием и марганцем. На литейных сплавах типа силумина пробивное напряжение окисных пленок в 2—3 раза ниже, чем на деформируемых сплавах АВ, АК4, В95, АМг-5ВМ. Износостойкость деформируемых сплавов также относительно ниже.

Электроизоляционные окисные пленки получают в 15—20%-ном растворе H_2SO_4 при температуре от —5 до $+2°$ С и анодной плотности тока 5 А/дм^2. Электрический режим процесса устанавливают с учетом материала, из

которого изготовлены обрабатываемые детали. Для деталей из алюминия марки А7 начальное напряжение на ванне составляет 20—25 В, конечное 60—65 В, продолжительность оксидирования 75—90 мин, пробивное напряжение пленки 600—800 В. Для деталей из сплава Д16 начальное напряжение 20—25 В, конечное 60—65 В, продолжительность оксидирования 25—30 мин, пробивное напряжение пленки 380—450 В. Детали из сплава АМг оксидируют в течение 60—90 мин, начальное напряжение на ванне 20—25 В, конечное 60—70 В, пробивное напряжение 600—800 В. Детали, подвергаемые электроизоляционному оксидированию, должны иметь чистоту поверхности, соответствующую девятому классу, радиус закругления должен быть не менее 2—3 мм; уменьшение его приводит к снижению пробивного напряжения пленки.

7. Окрашивание оксидированного алюминия

Пористость и большая адсорбционная способность окисных пленок, полученных электролитическим путем чаще в растворе серной кислоты, позволяют окрашивать их в различные цвета. Для этих целей широко используют водные растворы анилиновых красителей, применяющихся для окраски тканей в текстильной промышленности. Интенсивность окраски определяется главным образом толщиной и пористостью пленки. Повышение концентрации красителя выше 3 г/л не оказывает существенного влияния, однако слишком разбавленные и холодные растворы красителей медленнее действуют, чем более концентрированные и нагретые. Путем последовательного воздействия различных красителей можно сообщить поверхности анодно оксидированных изделий гамму красивых цветов.

Успех окрашивания оксидированного алюминия определяется в основном равномерной, без дефектов, достаточной толщины и пористости окисной пленкой. Оксидированные изделия необходимо тщательно промыть в чистой воде; в пленке не должно быть остатков полировочных материалов или электролита. Нельзя также допускать, чтобы на поверхности оксидированных изделий перед их окрашиванием были высушенные участки.

В приборостроении анодированные изделия часто окрашивают в черный цвет. Для этой цели в качестве кра-

сителя используют 0,5—1%-ный водный раствор анилинового черного для шерсти и анилинового черного ФФ. Изделия выдерживают в растворе красителя при 80—90° С в течение 15—30 мин.

При окрашивании кислотными и так называемыми протравными красителями, образующими с окисной пленкой окрашенные лаки, изделия после оксидирования и промывки сразу погружают в горячий раствор красителя. При окрашивании основными красителями оксидированные изделия предварительно обрабатывают растворами таннина и аммиака.

Для окрашивания в желтый и золотистый цвета можно использовать следующие красители: тартразин, хризофенин, прямой прочно оранжевый, дибромфлюоресцин. Красный цвет дают ализариновый красный, бенгальская роза, фуксин, родамин, эритразин. В синий и голубой цвет можно окрашивать в красителях: анилиновый чисто голубой, патентованный голубой, в зеленый: нафталиновый зеленый, смарагдовый зеленый. Светлые тона можно получать при окрашивании оксидированного алюминия или дуралюмина; силумин может быть окрашен только в темные цвета (черный или коричневый), так как окисная пленка на силумине имеет темную окраску.

Широкое распространение получило окрашивание анодированного алюминия под золото. Для этого необходимо предварительно получить прозрачную пористую пленку толщиной 10—15 мкм на отполированном до высокого блеска алюминии. Для этой цели применяют алюминий высокой чистоты (А0, А00 и выше) и сплавы с магнием. Допустимая примесь кремния в изделиях из алюминия и алюминиевомагниевых сплавов, предназначенных для имитации под золото, не должна превышать 0,2%. Для сплава АМг5 содержание кремния не должно превышать 0,1%. Обезжиренные и промытые изделия подвергают электрополировке в растворе состава, % (по массе): 34 H_3PO_4, 34 H_2SO_4, 3,6 CrO_3 и 28,4 H_2O. Анодная плотность тока 30—35 А/дм^2, температура 85—90 °С, продолжительность 5—6 мин.

После электрополировки изделия промывают в проточной холодной воде, где они могут сохраняться до анодирования в течение 12 ч. Анодирование осуществляют в 15—20%-ной серной кислоте при плотности тока 0,7—1 А/дм^2 и температуре 20—25° С в течение 15—20 мин.

Свежеоксидированные и тщательно промытые в холодной воде изделия погружают в водный раствор красителя следующего состава, г/л:

Краситель оранжевый 2Ж для нитролаков .	0,1
Кислотный черный М (Дербеневский химзавод)	0,01
Сода кальцинированная	0,05

Температура 60° С, выдержка — в зависимости от требуемого оттенка.

Раствор для окрашивания (в расчете на 1 л) готовят следующим образом: 0,1 г красителя оранжевого 2Ж помещают в колбу и заливают при помешивании 50 $см^3$ холодной воды, а затем доливают 450 $см^3$ горячей воды. Для полного растворения красителя к раствору добавляют 0,5 $см^3$ 10%-ной или 5 $см^3$ 1%-ной Na_2CO_3 и раствор фильтруют. В другой колбе 0,01 г красителя кислотного черного М заливают при помешивании 50 $см^3$ холодной воды, затем доливают 450 $см^3$ горячей воды и раствор фильтруют. Оба раствора сливают вместе; pH раствора (определяют при помощи стеклянного электрода с применением двух буферных растворов) устанавливают в пределах 6,7—7,5.

Окрашенные детали промывают холодной проточной водой. Неудачную цветную пленку можно удалить путем кратковременного погружения в 50%-ную HNO_3 при комнатной температуре до полного обесцвечивания; окисная пленка при этом не разрушается. После промывки в холодной воде детали могут быть вторично окрашены. Оксидированные алюминиевые изделия, окрашенные анилиновыми красителями, выцветают под действием дневного света, что является существенным недостатком.

В результате последовательного погружения оксидированных алюминиевых изделий в различные растворы солей в пленке образуются труднорастворимые окрашенные соединения, устойчивые против действия света. Следует, однако, отметить, что гамма окрасок в результате взаимодействия неорганических солей и создания окрашенных соединений в пленке значительно беднее той, которую удается получить с помощью органических красителей.

8. Оксидирование магниевых сплавов

По сравнению с алюминием магний несравненно хуже сопротивляется коррозии. В то время как образующаяся сама по себе на воздухе окисная пленка в известной мере защищает алюминий от коррозии, пленка на магнии в аналогичных условиях нисколько не защищает, по-видимому, потому, что не обладает соответствующей плотностью.

Коррозия магния особенно интенсивно протекает в присутствии влаги; при хранении в сухом месте некоторые технически важные магниевые сплавы долго сохраняют свои прочностные характеристики. Как только влажный воздух и различного рода дымовые газы получают доступ к магниевым деталям, начинается их усиленная коррозия. Магний в чистом виде имеет ограниченное применение, а сплавы магния, содержащие различные компоненты, повышающие механическую прочность, почти всегда содержат 0,3—0,5% Mn для повышения коррозионной стойкости. Не защищенные от коррозии магниевые сплавы не применяют.

Различают две группы растворов, в которых можно получать окисные пленки на магнии: щелочные и кислые, хотя количество щелочных растворов весьма ограничено.

Для анодного оксидирования магниевых сплавов предложены растворы щелочей с добавкой окисляющихся на аноде веществ: силикатов, боратов, фосфатов, с которыми магний образует нерастворимые соединения. Большего внимания заслуживает раствор, содержащий 10—15% NaOH и до 10% NaF (до насыщения). Напряжение на ванне 3—4 В, температура 70—80° С, анодная плотность тока 1 А/дм^2, продолжительность 20—45 мин; толщина получаемой пленки от 5 до 25 мкм.

Большое распространение для оксидирования магниевых сплавов имеют бихроматно-азотнокислые растворы следующих составов, г/л: для литых сплавов

$K_2Cr_2O_7$	55—40
HNO_3 (плотность 1,4), мл/л	85—65
NH_4Cl	,25—0,75

Температура раствора 70—80° С, продолжительность 15 с — 2 мин; для деформируемых сплавов

$K_2Cr_2O_7$	20—15
HNO_3 (плотность 1,4), мл/л	25—15
NH_4Cl	1,25—0,75

Температура 70—80° С, продолжительность 30 с — 2 мин.

Загружают детали в алюминиевых сетках или на алюминиевой проволоке. После выгрузки следует интенсивная промывка в проточной холодной воде, а затем в горячей воде, содержащей 2 г/л $K_2Cr_2O_7$ и, наконец, сушка в шкафу. Корректирование раствора осуществляется на основании данных химического анализа; свежеприготовленный раствор имеет плотность 1,22.

Для оксидирования магниевых изделий с точными размерами, например после механической обработки, рекомендуется раствор, содержащий 40 г/л $K_2Cr_2O_7$ и 60 г/л $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Получающаяся на поверхности пленка имеет толщину 3—5 мкм и темно-коричневую до черной окраску. На холоду длительность процесса составляет 2 ч, при 80—90° С можно сократить время до 30 мин. Такого же эффекта, как при подогреве, можно добиться при коротком замыкании обрабатываемых изделий железными или цинковыми пластинами. Старение раствора узнается по цвету пленки; освежают его путем добавления некоторого количества серной кислоты и бихромата.

В отличие от алюминиевых окисных пленок на магнии получаются пленки очень мягкие. Это объясняется свойствами природных минералов: корунду Al_2O_3 по шкале Мооса соответствует твердость 8—9; бруситу MgO 2—3.

Пробивное напряжение магниевых окисных пленок, полученных электролитическим способом, для различных сплавов лежит в пределах 190—290 В.

Глава XVI. ФОСФАТИРОВАНИЕ

1. Свойства и области применения фосфатных покрытий

Фосфатирование представляет собой процесс обработки металлических изделий растворами кислых фосфорнокислых солей с образованием на поверхности защитной солевой пленки из нерастворимых фосфатов. Фосфатная пленка выполняет свое основное назначение — защиту от коррозии только в сочетании с лакокрасочными покрытиями или масляной пленкой, что

объясняется хорошими адгезионными свойствами, сама по себе она пориста.

Благодаря хорошей адгезии фосфатирование широко применяют для грунтования под лакокрасочные покрытия в различных областях машиностроения — автомобильной, судостроительной, сельскохозяйственной и др. Иногда фосфатированию подвергают различные крепежные детали с последующим пропитыванием смазочными веществами, поскольку фосфатирование не приводит к изменению размеров.

Фосфатные покрытия не смачиваются расплавленными металлами; это свойство нередко используется в металлургической промышленности и машиностроении. Кроме того, эти покрытия обладают электроизоляционными свойствами, что позволяет применять фосфатированные изделия в электропромышленности и приборостроении.

Ограничившись этим далеко неполным перечнем областей применения фосфатирования, необходимо добавить, что его осуществление не связано с затратой дорогих материалов, с привлечением квалифицированной рабочей силы и какого-либо сложного оборудования. Особенно ценным является способность фосфатной пленки заменять роль грунта под лакокрасочные покрытия. Все это делает процесс относительно дешевым и объясняет его широкое распространение.

Фосфатирование осуществляется методом погружения в раствор кислых солей фосфорнокислого железа и марганца, иногда цинка. Соль эта известна под названием МАЖЕФ (марганец, железо, фосфор). Ниже приводится примерный состав соли МАЖЕФ, %:

Mn	Fe^{2+}	Fe^{3+}	PO_4^{3-}	SO_4	Ca	Вода
18—20	0,14—0,15	2,0—2,5	60—70	1	следы	1—2

Водный раствор этой соли подвергается гидролизу

$$Me\,(H_2PO_4)_2 \rightleftarrows Me\,HPO_4 + H_3PO_4.$$

При нагревании до температуры кипения гидролиз идет дальше

$$5Me(H_2PO_4)_2 \rightleftarrows 2MeHPO_4 + Me_3(PO_4)_2 + 6H_3PO_4.$$

Как известно, при взаимодействии железа с фосфорной кислотой образуются одно-, двух- и трехзамещенные фосфаты и выделяется водород:

$$Fe + 2H_3PO_4 \rightarrow Fe(H_2PO_4)_2 + H_2,$$
$$Fe + Fe(H_2PO_4)_2 \rightarrow 2FeHPO_4 + H_2,$$
$$Fe + 2FeHPO_4 \rightarrow Fe_3(PO_4)_2 + H_2.$$

Параллельно может идти диссоциация

$$3Fe(H_2PO_4)_2 \rightleftarrows Fe_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4.$$

Однозамещенные фосфаты хорошо растворимы в воде, двухзамещенные трудно растворяются, а трехзамещенные практически не растворяются. Последние два соединения и являются основой фосфатной пленки, формирующейся на поверхности обрабатываемых изделий.

Для предотвращения диссоциации однозамещенного фосфата и выпадения нерастворимого трифосфата раствор должен содержать свободную фосфорную кислоту. При погружении в раствор железо взаимодействует с фосфорной кислотой и концентрация ее у поверхности металла уменьшается, равновесие реакции нарушается и на металле выделяется осадок двух- и трехзамещенных фосфатов. Образовавшаяся при диссоциации монофосфата фосфорная кислота восстанавливает кислотность раствора у поверхности металла, что создает условия для дальнейшего протекания процесса. По мере роста фосфатного слоя поверхность металла изолируется от воздействия раствора, скорость фосфатирования через некоторое время уменьшается и процесс заканчивается, что заметно по прекращению выделения пузырьков водорода.

Процесс фосфатирования протекает особенно эффективно при температуре 90—100° С. Ускорение процесса достигается при введении азотнокислых или азотистокислых солей, являющихся деполяризаторами; при этом резко сокращается доля процесса, протекающего с выделением водорода.

Защитная способность фосфатных пленок, полученных в присутствии ускорителей (так называемых ускоренным фосфатированием), ниже, чем пленок, полученных без ускорителей. Поэтому ускоренное фосфатирование преимущественно применяют для создания (замены) грунта под лакокрасочные покрытия, или для получения электроизоляционных фосфатных пленок.

Холодное фосфатирование можно осуществлять путем увеличения концентрации свободной фосфорной кислоты и введения солей азотной, азотистой и плавиковой кислот.

Толщина фосфатных пленок зависит от режима и состава раствора, а также от способа подготовки поверхности обрабатываемых изделий. На полированной стали в обычных растворах образуются мелкокристаллические пленки толщиной 2—4 мкм. При крупнокристаллическом строении обеспечивается более продолжительный доступ раствора к металлу и формируются пленки толщиной 10—15 мкм, а иногда и больше. В растворах для холодного фосфатирования получаются пленки толщиной до 6 мкм. Размер фосфатируемых изделий меняется незначительно по той причине, что наряду с ростом пленки размеры несколько уменьшаются в результате травления в фосфорной кислоте и в кислых фосфорнокислых солях.

Чаще и с лучшим эффектом фосфатируются изделия из углеродистой и малолегированной стали и чугуна. Высоколегированные стали фосфатируются с трудом, цветные металлы фосфатируются сравнительно редко.

2. Химическое фосфатирование углеродистой стали

В ванну загружают соль МАЖЕФ из расчета 32—35 г/л, заливают водой и, периодически помешивая, кипятят в течение 15—20 мин. Затем нагрев прекращают, определяют и корректируют кислотность раствора. Некоторый избыток препарата берут потому, что в процессе кипячения часть его разлагается. Общую кислотность раствора определяют титрованием по фенолфталеину. На титрование 10 мл раствора должно пойти 28—30 мл децинормального раствора NaOH. Свободную кислотность определяют в присутствии индикатора метилоранжа. На титрование 10 мл пробы должно пойти 3—4 мл децинормального раствора NaOH. Количество щелочи, пошедшей на титрование, условно выражают в точках. Общая кислотность фосфатирующего раствора должна соответствовать 28—30 точкам, а свободная кислотность 3—4 точкам. Отношение общей кислотности к свободной составляет 7—10. Фосфатирование производят при температуре 97—98° С. Продолжительность процесса в зависимости от состава обрабатываемого материала и способа подготовки его поверхности составляет 60—120 мин. Окончание процесса определяют по прек-

ращению выделения пузырьков водорода, после чего изделия дополнительно выдерживают в ванне в течение 10—15 мин для кристаллизации пленки.

Расход препарата МАЖЕФ на фосфатирование 1 м^2 поверхности металла составляет 120—140 г. Как было указано, в этом растворе не удается получать фосфатные пленки нужного качества при наличии в стали (в значительных количествах) таких легирующих компонентов, как хром, медь, вольфрам, кремний и ванадий.

Корректирование ванны осуществляют по показаниям кислотности. При повышенной кислотности ванну разбавляют водой, при пониженной общей кислотности в ванну вводят соль МАЖЕФ.

Количество соли МАЖЕФ, которое необходимо добавить в ванну для получения общей кислотности, равной 30 точкам, определяют по формуле

$$A\,(\text{кг}) = \frac{(30 - n)\,V}{1000},$$

где V — объем раствора в ванне, л;

n — число точек фосфатирующего раствора по анализу. После добавления в ванну соли МАЖЕФ раствор кипятят в течение 20—30 мин, а затем понижают температуру до 96—98° С и продолжают фосфатировать. Повышенное содержание свободной кислоты уменьшают, добавляя в раствор углекислый марганец.

Вредно сказывается наличие в растворе примесей алюминия, мышьяка, свинца, сульфитов и хлоридов. Ионы хлора допускаются лишь в следах, ионы SO_3^{2-} не свыше 0,3%. При содержании в растворе 0,066—0,1 г/л Al_2O_3 продолжительность фосфатирования увеличивается, пленки получаются неоднородными, с пониженной стойкостью против коррозии. Отрицательно сказывается на качестве фосфатных пленок наличие в растворе 0,03 г/л свинца; 0,05% мышьяка приводят к появлению на пленке красноватых пленок. При наличии таких примесей раствор необходимо заменить.

Недоброкачественные фосфатные пленки могут быть удалены в 10—15%-ном растворе соляной кислоты или в 15—20%-ном горячем растворе NaOH. При повторном фосфатировании получаются более крупнокристаллические пленки с пониженной защитной способностью.

Ускоренное фосфатирование

Для фосфатирования с целью защиты от коррозии низколегированных и электротехнических сталей рекомендуют растворы следующих составов, г/л:

1) Препарат МАЖЕФ	30—40
Цинк азотнокислый $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	50—60
2) Препарат МАЖЕФ	45—50
Цинк азотнокислый $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	70—80
Натрий фтористый NaF	4—6

В обоих растворах продолжительность фосфатирования 10—20 мин при температуре 96—98° С для раствора 1 и 55—65° С для раствора 2.

Фосфатирование без специальной очистки поверхности изделий можно осуществлять путем введения в раствор оксалата цинка, который удаляет ржавчину в процессе формирования фосфатной пленки. Раствор содержит 33—35 г/л монофосфата цинка, 49—53 г/л азотнокислого цинка, 13—14 г/л фосфорной кислоты, 0,1 г/л оксалата цинка. Общая кислотность 65—80 точек, свободная кислотность 12—15 точек, температура раствора 92—98° С, продолжительность обработки 15—40 мин. Оксалат цинка готовят исходя из азотнокислого цинка и щавелевокислого натрия. При смешивании растворов этих солей выпадает осадок щавелевокислого цинка, который отфильтровывают, сушат и затем применяют для приготовления фосфатирующего раствора.

Ускоренное фосфатирование стали в растворах цинковых солей дает пленки с лучшей защитной способностью, чем фосфатирование в растворах соли МАЖЕФ. Такой раствор содержит 35—37 г/л монофосфата цинка, 52—54 г/л азотнокислого цинка, 15—16 г/л фосфорной кислоты. Общая кислотность составляет 60—75 точек, свободная кислотность 12—15 точек. Температура раствора 85—95° С, продолжительность фосфатирования 15—20 мин. В процессе работы раствор корректируют, добавляя концентрат, содержащий 470—500 г/л азотнокислого цинка, 460—480 г/л монофосфата цинка, 170—180 г/л фосфорной кислоты и воды до общего объема 1 л.

Черные фосфатные пленки с улучшенными защитными свойствами получают последовательной обработкой деталей в двух растворах. Первый раствор содержит 1 г/л кальцинированной соды, 23 г/л фосфорнокислого

закисного железа, 8 г/л окиси цинка, 32 г/л ортофосфорной кислоты. Общая кислотность не менее 56 точек, свободная 8—14 точек. Температура раствора 92—97° С, продолжительность фосфатирования 10 мин. После промывки в указанном растворе и в воде детали погружают на 5 мин в 9%-ный раствор калиевого хромпика при 80—95° С. Снова промывают, обрабатывают в мыльно-содовом растворе, промывают в горячей воде и погружают в ванну для второго фосфатирования. Этот раствор содержит 150 г/л азотнокислого цинка, 30 г/л соли МАЖЕФ, 3 г/л углекислой соды. Общая кислотность не менее 80 точек, свободная кислотность 1,5—3,5 точек. Температура раствора 50—60° С, продолжительность обработки 10—15 мин. После второго фосфатирования детали погружают на 2—3 мин в горячий мыльно-содовый раствор, затем пленку сушат и пропитывают минеральным маслом.

Холодное фосфатирование

При температуре 20—40° С и определенном режиме можно фосфатировать в растворах следующих составов, г/л:

1) Соль МАЖЕФ	35—40
Цинк азотнокислый $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	70—90
Натрий фтористый NaF	4—6
Соотношение общей и свободной кислотности	10—13
Продолжительность фосфатирования, мин	20—40
2) Монофосфат цинка $Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	9—10
Цинк азотнокислый $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	80—85
Фосфорная кислота H_3PO_4	18—20
Сода кальцинированная Na_2CO_3	4,5—5
Едкий натр NaOH	4,5—5
Натрий азотистокислый $NaNO_2$	0,3—0,4
Водородный показатель (pH)	2,3—2,5
Общая кислотность, точки	60—65
Продолжительность фосфатирования, мин	10—15
3) Фосфорная кислота H_3PO_4	80—85
Окись цинка ZnO	15—17
Натрий азотистокислый $NaNO_3$	1—2
Водородный показатель (pH)	2,7—3,1
Продолжительность фосфатирования, мин	15—20

Для приготовления раствора 1 в ванну загружают необходимое количество соли МАЖЕФ и после кипячения и

отстаивания добавляют азотнокислый цинк и фтористый натрий. Для повышения кислотности раствора на одну точку добавляют 1—1,5 г соли МАЖЕФ, 2—3 г азотнокислого цинка и 0,02—0,03 г фтористого натрия.

Для приготовления раствора 2 используют концентрат, содержащий 75—80 г/л монофосфата цинка, 700—750 г/л азотнокислого цинка, 150—160 г/л фосфорной кислоты, 37—40 г/л кальцинированной соды и воды до объема 1 л. Для получения 100 л рабочего раствора к 85 л воды добавляют при перемешивании 12 л концентрата 1,6 л раствора едкого натра (280—300 г/л), после чего вводят недостающее до 100 л количество воды и 30—40 г азотисто-кислого натрия. Если pH приготовленной ванны ниже требуемого значения, добавляют раствор едкого натра.

3. Технология фосфатирования

Лучшим методом подготовки поверхности к фосфатированию является гидроабразивная обработка. Не рекомендуется обезжиривание изделий в щелочных растворах и еще в меньшей степени травление в кислотах. Не обработанная абразивами поверхность при прочих равных условиях имеет фосфатную пленку с пониженной коррозионной стойкостью. Фосфатирующие растворы рекомендуется готовить на конденсате или умягченной воде. Крупные стальные детали загружают в ванну на стальных подвесках, мелкие — в перфорированных корзинах или на сетках. Для повышения стойкости стальных деталей против коррозии их обрабатывают в течение 5—15 мин в 5—10%-ном растворе бихромата калия или натрия при температуре 70—80° С. Повышение защитной способности дает гидрофобизация фосфатных пленок; фосфатированные детали погружают на 5—7 мин в 10%-ный раствор гидрофобизирующей кремнеорганической жидкости ГКЖ-94 в бензине Б-70, после чего выдерживают их на воздухе до испарения следов бензина, а затем сушат при 110—100°С в течение 40—50 мин. Гидрофобизированные фосфатные пленки не смачиваются водой и по стойкости против коррозии не уступают лакокрасочным покрытиям.

Глава XVII. ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ СТОЧНЫХ ВОД В ЦЕХАХ ХИМИЧЕСКОЙ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

1. Общие сведения

В нашей стране уделяется должное внимание обезвреживанию ядовитых электролитов, вплоть до полной их замены. Наиболее сильными ядами являются ионы циана и шестивалентного хрома. Оба они широко применяются в промышленности как для нанесения гальванических покрытий, так и для других видов химической и электрохимической обработки: травления, полирования (химического и электрохимического), хроматирования, оксидирования и др. Взамен ядовитых цианистых электролитов было предложено большое число менее ядовитых или неядовитых, однако их нельзя рассматривать, как полноценные заменители. По данным зарубежной литературы, только пирофосфатные медные электролиты по своим технологическим показателям приближаются к цианистым.

Однако не только анионы (циан и шестивалентный хром) следует рассматривать как яды; ионы меди, цинка, железа, кадмия и других металлов, правда, в бóльших количествах, попадая в водоемы, отравляют рыбу.

Часто необходимо нейтрализовать сточные воды, имеющие кислую реакцию, например от травильных растворов, которая препятствует проведению биологической очистки проточных вод, нейтрализация обычно сопровождается выпадением гидроокисей металлов.

Таким образом, понятие «обезвреживание сточных вод» не следует рассматривать как замену ядовитых электролитов неядовитыми, так как сточные воды имеются в том и другом случае. Под «сточными водами» подразумеваются такие воды, которые изменили свои физические, химические и биологические свойства в результате их использования. При спуске сточных вод в канализационную систему необходимо соблюдать боль-

шую осторожность, так как в процессе эксплуатации они могут привести к повреждению канализационной сети. Кислые или концентрированные растворы солей растворяют или разрушают бетонные трубы. При длительном воздействии канализационная сеть постепенно разрушается. Поэтому сточные воды перед спуском следует обязательно нейтрализовать или разбавлять.

Для охраны здоровья работающих ванны, из которых выделяются вредные газы или пары, оборудуют достаточно мощной вентиляцией.

Спускать сточные воды, содержащие ядовитые вещества, следует по возможности равномерно. Быстрый спуск концентрированных растворов гальванических ванн или отработанных травильных растворов может привести к существенным разрушениям канализационной системы.

При определении максимально допустимых концентраций загрязнений в сточных водах решающую роль играет количество подводимой к стоку воды и распределение во времени сточных вод. Рекомендуется устанавливать уравнительные бассейны достаточных размеров, которые служат для сбора сточных вод, поступающих сразу в большом количестве. Из этого бассейна сточные воды спускают медленно после предварительного смешения с разбавленными промывными водами. При этом следует учитывать, что в определенный сток поступают сточные воды от большого числа крупных и мелких предприятий.

Если на несколько предприятий приходится один единственный сток, то необходимо определять состав сточных вод. Соединение ядовитых веществ от различных предприятий, которые сами по себе безвредны, может привести к повышению максимально допустимых концентраций.

Обычно сточные воды стремятся спускать такой степени чистоты, которая не вредит растительному и животному миру естественных водоемов. Вода из этих водоемов после спуска туда сточных вод должна быть пригодной для использования населением в быту и в промышленности.

Установить общие допустимые концентрации различных ядовитых веществ в сточных водах почти невозможно. Ниже приведены концентрации и (мг/л) различных ядовитых веществ, которые уничтожают рыб.

Ртуть	0,29	Кобальт	125
Медь	3,3	Марганец	300
Цинк	8,4	Магний	1 500
Железо	14,0	Кальций	2 400
Кадмий	17,0	Натрий	24 170
Никель	128	Циан	0,1
Калий	100	Хромовая кислота	1,0
		Гипохлорит	0,15

Эти данные носят относительный характер, так как различные виды рыб по разному сопротивляются ядовитым веществам. Так, форель погибает уже при содержании 0,1 мг/л меди, а органические существа, необходимые для питания рыб, умирают при еще более низких концентрациях ядов.

Приведенные концентрации являются смертельными, поэтому допустимые концентрации должны быть намного меньше.

Наиболее опасный яд — свободный циан и циан, входящий в состав цианистых комплексов, ядовитость которых понижается по мере увеличения прочности этих комплексов. Так, например, циан, входящий в состав желтой кровяной соли, считается почти безвредным, в то же время как легко разлагающиеся цианиды цинка и кадмия столь же ядовиты, как свободный циан. Промывные воды гальванических ванн содержат обычно от 20 до 100 мг/л циана, а в некоторых случаях концентрация повышается до 250 мг/л. Смертельная доза для человека составляет 1 мг/л синильной кислоты на 1 кг живого веса. Обычно требуется, чтобы сточные воды содержали меньше 0,1 мг/л циана, но в действительности эта концентрация должна быть значительно меньше, так как протозоны, находящиеся в воде, умирают раньше, что приводит к развитию многочисленных бактерий, в первую очередь болезнетворных, которые обычно уничтожаются протозонами.

Ядовитое влияние цианистых комплексов частично связано с их диссоциацией и с образованием синильной кислоты. Решающую роль при этом имеет значение pH. В то время как цианистый комплекс никеля устойчив при pH больше 8 и имеет при этом незначительную ядовитость, при повышении кислотности его ядовитость резко возрастает. Так, при pH=6,5 содержание 10 мг/л циана оказывает такое же влияние на определенный вид рыб, как 100 мг/л циана при pH=8. Удвоение кислотно-

сти с 7,8 до 7,5 увеличивает ядовитость циана в 10 раз. Даже незначительная концентрация свободной кислоты вредно действует на все органические существа в воде. Поэтому сточные воды перед их спуском должны иметь величину pH от 8 до 8,5, т. е. иметь четко выраженную щелочную реакцию.

К наиболее ядовитым веществам относится также хромовая кислота, причем так как для хромирования применяют сравнительно концентрированные растворы, то и в промывных водах концентрация хромовой кислоты

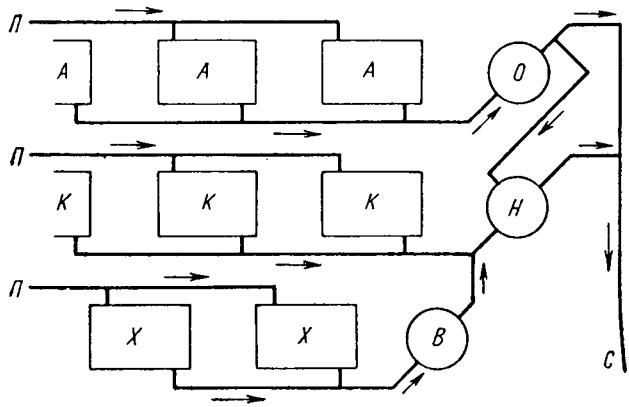


Рис. 126. Схема обезвреживания сточных вод от гальванических ванн:

П — подвод свежей воды; *А* — щелочные или цианистые промывные сборники; *К* — кислые промывные сборники; *Х* — промывные сборники для хромовой кислоты; *О* — обезвреживание; *Н* — нейтрализация; *В* — восстановление; *С* — сток

соответственно большая. 30 мг/л хромовой кислоты вызывают признаки отравления у человека. Восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного снижает его ядовитость, но содержание 10 мг/л трехвалентного хрома вредно сказывается на биологической очистке воды.

Обезвреживание сточных вод может осуществляться прерывным и непрерывным методами. При прерывном методе сточные воды собирают на длительное время в одном или нескольких больших резервуарах, где их обезвреживают и после достижения необходимой очистки спускают в сток. При непрерывном обезвреживании к сточным водам непрерывно добавляют обезвреживающие вещества.

В гальванических цехах по отдельным магистралям направляют щелочные или цианистые промывные воды, кислые воды, хромовокислые воды. Они подвергаются соответственно обезвреживанию, нейтрализации и восстановлению, после чего направляют к стоку (рис. 126).

2. Обезвреживание циана

Наиболее сильный яд — циан, — обезвреживают путем воздействия на его водные растворы хлора или гипохлорита. При этом может образоваться ядовитый цианхлор. Во избежание его образования, а также парациана реакция должна протекать на холоду: $KCN+HOCl=CNCl+KOH+Q$. В щелочной среде образующийся под действием хлора или гипохлорита хлорциан окисляется до цианата. Окисление протекает при значении pH=8,5 и выше: $CNCl+2KOH=KCNO+KCl+H_2O$. При 20° С в 1 л воды растворяется 25 молей газообразного хлорциана.

Полимером хлорциана является трихлорид циановой кислоты:

$$3CNCl \rightarrow C_3N_3Cl_3.$$

В водных растворах едких щелочей, особенно при повышенной температуре, происходит гидролиз этого полимера, атомы хлора замещаются гидроксильными группами, в результате чего образуется цианурова кислота:

$$C_3N_3Cl_3 + 3KOH = C_3N_3(OH)_3 + 3KCl.$$

Эта кислота может также образоваться в результате полимеризации циановой кислоты:

$$3HCNO \rightarrow C_3N_3(OH)_3.$$

В избытке аммонийных солей может образоваться взрывчатый хлорамин:

$$3HOCl + NH_4Cl = NCl_3 + 3H_2O + HCl.$$

Так как при гидролизе цианидов образуется аммиак, то можно опасаться образования хлорамина, однако практически это не наблюдается, по-видимому, из-за небольших количеств аммиака.

Водный раствор гипохлорита получается при взаимодействии образующихся при электролизе поваренной соли щелочи на катоде и газообразного хлора на аноде:

$$Cl_2 + 2NaOH = NaOCl + NaCl + H_2O.$$

При этом получают желто-зеленый раствор со средним содержанием 12,5% активного хлора и 6% NaOH.

Окисление циана в сточных водах гипохлоритом протекает в несколько стадий:

$$2NaCN + 2NaOCl = 2NaCNO + 2NaCl,$$

$$2NaCNO + 3NaOCl + H_2O = 2CO_2 + N_2 + 2NaOH + 3NaCl,$$

$$2NaCNO + 5NaOCl + H_2O = 2CO_2 + N_2 + 2NaOH + 5NaCl + O_2.$$

Редко можно ограничиться теоретически рассчитанным количеством гипохлорита; поскольку бывают значительные отклонения протекания реакций в зависимости от различных условий, рекомендуется брать избыток гипохлорита.

На холоду гипохлорит разлагается медленно, а при повышенной температуре быстрее с образованием газообразного хлора

$$NaOCl + NaCl + H_2O = 2NaOH + Cl_2.$$

На скорость этой реакции, а следовательно, и на расход активного хлора большое влияние оказывает pH среды. При pH=8,5 и выше циан-хлорид переходит в цианат. Однако существует определенный интервал значений pH для количественного течения этой реакции; при pH=12,5 резко увеличивается расход гипохлорита на окисление цианида (табл. 54).

Таблица 54

Зависимость расхода гипохлорита от значений pH (объем раствора 100 мл, продолжительность реакции 24 ч)

KCN, мг	NaOH, мг	pH	NaOCl, мг	Теоретический расход гипохлорита, мг	Практический расход гипохлорита, мг	Отклонение от теоретического расхода, %
235	—	10,2	1230	674	742	+ 10,1
241	1	11,4	1562	688	725	+ 5,4
241	2	12,0	1562	688	716	+ 4,1
235	4	12,5	1230	674	318	— 52,8
231	10	13,0	1562	688	298	— 57,4
231	20	13,2	1430	661	290	— 56,1

При окислении цианида до цианата и дальше до двуокиси углерода и азота необходимо считаться с двумя противоположно направленными тенденциями. При значениях pH=9 и незначительном избытке гипохлорита переход хлорциана в цианат заканчивается через 5 мин, при pH=8,5 требуется больше часа. Окисление цианата до двуокиси углерода и азота протекает энергичнее при более низких значениях pH. Так, при 10%-ном избытке гипохлорита и pH=8,5 требуется около часа, при pH= =7 достаточно 10—15 мин.

Помимо гипохлорита для окисления циана часто используют хлорную известь (твердую или в растворе). Необходимо предусмотреть обезвреживание не только свободного циана, но и связанных в комплексы тяжелых металлов. Цианистые комплексные соли разрушаются с неодинаковой скоростью и в несколько ступеней. Так, например, в калиевом медно-цианистом комплексе $K_3Cu(CN)_4$ три цианистые группы разрушаются сравнительно быстро, а последняя медленно. Процесс окисления циана продолжительнее всего в случае комплексных цианидов цинка и кадмия, несмотря на то, что комплексная связь циана в этих соединениях гораздо слабее, чем в цианистом комплексе меди. Считают, что даже в самом неблагоприятном случае реакция обезвреживания заканчивается через 50 с и все цианистые группы разрушаются. Однако даже после разрушения всего циана сточные воды нельзя считать полностью обезвреженными, так как в них остаются тяжелые металлы в виде простых ионов. Но так как обезвреживание циана проводят только в щелочных растворах, то одновременно выпадают гидраты тяжелых металлов. Поэтому за исключением цинка при окончательной очистке все эти яды полностью удаляются из сточных вод.

Наличие тяжелых металлов наряду с цианом обусловливает повышенный расход хлора. На осаждение гидратов тяжелых металлов, которые часто бывают очень объемистыми, положительно действует добавка сульфата окиси железа после обработки хлором.

Обычно при окислении циана до цианата принимают минимальный расход активного хлора — 3 вес. ч. на 1 вес. ч. циана. Для полного окисления количество хлора увеличивают больше чем в два раза. При наличии ионов меди количество хлора должно быть больше в 3,1—3,3 раза при частичном окислении и в 7,6—7,9 ра-

за при полном окислении. В случае никеля эти соотношения еще выше — в 7,8—8,1 раза больше. При одновременном присутствии меди и никеля для частичного окисления берут 3,3—3,9-, а для полного окисления 7,9—8,5-кратное количество хлора. Содержание активного хлора в технической хлорной извести следует систематически проверять. Так, в 25—35%-ном растворе белильной жидкости содержится от 13 до 15% активного хлора.

На передовых гальванических предприятиях циан (а также хромовую кислоту) обезвреживают по способу Лэнси автоматически без сильного разбавления промывными водами уносимого изделиями яда. Сущность этого способа заключается в том, что изделия, смоченные ядовитыми растворами после извлечения из гальванической ванны, промывают непроточной водой или опрыскиванием (так как это привело бы к сильному разбавлению ядовитых веществ), а используют обезвреживающие растворы. В результате сокращается объем промывных вод, а сама реакция обезвреживания в концентрированных растворах протекает полнее и быстрее.

Для обезвреживания цианистых растворов применяют хлор или хлорную известь. Строгое дозирование обезвреживающего вещества при этом способе не обязательно. Следует только следить за тем, чтобы оно было в некотором избытке. Лучше всего обезвреживание протекает при непрерывном добавлении обезвреживающего вещества, которое имеется в больших емкостях. Из них обезвреживающее вещество поступает непрерывно или периодически в виде твердой соли или раствора. При обезвреживании хлором следует заботиться о регулярном добавлении едкой щелочи, чтобы поддерживать необходимые значения pH. Накапливающиеся в обезвреживающем растворе продукты после их разложения можно использовать в производстве.

Присадку обезвреживающих веществ можно полностью автоматизировать. Приборы, настроенные, на определение содержания цианида, регулируют также количество добавляемых обезвреживающих веществ. Для этой цели погружают серебряный электрод — небольшую пластинку или проволоку — в исследуемый раствор, содержащий циан-ионы и при помощи потенциометра измеряют потенциал этого электрода по отношению к стандартному электроду. Целесообразно работать ну-

левым методом, при котором хлор или гипохлорит добавляют до тех пор, пока потенциометр не укажет на нулевое содержание циана. Установка для обезвреживания таким методом показана на рис. 127. В конический обезвреживающий сосуд поступает щелочная вода, подлежащая обезвреживанию. Вода перемешивается мешалкой *1* и обезвреживается хлором, поступающим через автоматический вентиль *2* в распределительную головку *3*. Сток *4* запирается автоматическим вентилем *5* в то время как вспомогательный вентиль *6* служит только для полного освобождения сосуда от шлама и обычно не используется.

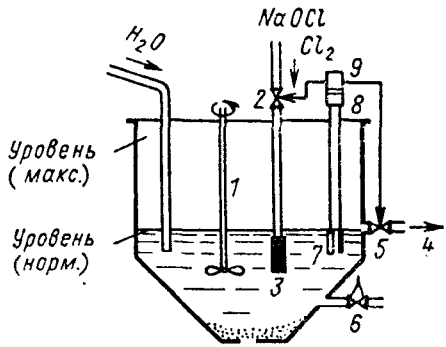


Рис. 127. Установка для обезвреживания цианистых промывных вод хлором или гипохлоритом

Электроды *7* находятся на уровне стока *4* и подключены к потенциометру *8*, при помощи которого приходит в действие регулятор *9*, который в свою очередь влияет на хлорный вентиль *2* и сточный вентиль *5*. До тех пор пока в сосуде имеется цианид, вентиль *2* при помощи регулятора *9* открыт и выпускает газообразный хлор или раствор гипохлорита. Как только цианид полностью окислен в неядовитый цианат содержание цианида фиксируется «нулевым» показанием. При этом хлорный вентиль *2* запирается, а закрытый до сих пор спусковой вентиль *5* открывается. Если же опять в растворе появятся ионы циана, то это немедленно будет фиксироваться потенциометром. При этом автоматически закрывается вентиль *5* и открывается вентиль *2* для выпуска обезвреживающего хлора. Этот метод отличается высокой чувствительностью — содержание циана в растворе определяется с точностью 0,01 мг/л.

Так как в технических сточных водах имеются не контролируемые загрязнения, которые вредно влияют на поверхность измерительного электрода, то имеются варианты, предусматривающие вспомогательный электрический контур. Ток при этом течет между измерительным

ным и вспомогательным электродом, благодаря чему удается поверхность измерительного электрода сохранять в безупречном состоянии. Оборудование располагают так, чтобы в резервуар, в который стекает сточная вода и подведена распределительная головка, для подачи раствора гипохлорита, хлорной извести или газообразного хлора, можно было погрузить также измерительный электрод. До тех пор пока этот измерительный электрод фиксирует наличие цианидов, с помощью одного из электродов при действии электронной аппаратуры добавляют обезвреживающие вещества. После разрушения цианидов автоматически прекращается поступление обезвреживающих веществ и открывается кран для спуска обезвреженной воды. Если имеются тяжелые металлы, то перед спуском сточных вод в сток проводят еще одну очистку.

Аналогичный способ обезвреживания может быть применен для обезвреживания хромовой кислоты при помощи сернистой кислоты или бисульфата. Необходимо при этом следить, чтобы кислотность была достаточно высокой — значение pH необходимо поддерживать ниже 3.

Обезвреживание циана можно производить также солями железа. При добавлении сульфата закиси железа цианид переходит в весьма прочный железный комплекс — желтую кровяную соль, которая при разбавлении совершенно безвредна, а с соединениями трехвалентного железа образует турнбулевую синь. Недостатком этого метода является малая скорость реакции в разбавленных растворах между железом и цианидом. По этой причине обезвреживание двухвалентными соединениями железа рекомендуют только для концентрированных цианистых растворов, а также для твердых цианистых осадков (шлаков, обломков тиглей); в таких случаях применяют 20%-ный раствор сульфата закиси железа. Образуется осадок, иногда ржаво-красным, затем он становится серо-зеленым до черно-голубого, который можно осадить. Прозрачный раствор необходимо проверить на содержание цианида и железа. Железо осаждают, а оставшийся цианид разрушают одним из приведенных выше методов.

3. Обработка кислых сточных вод и осаждение ионов тяжелых металлов

Кислые сточные воды необходимо прежде всего нейтрализовать для предупреждения канализационной сети от разрушения. При этом необходимо учитывать не только свободную кислоту, но и ту, которая может освобождаться в результате гидролиза солей тяжелых металлов. Простейшим методом защиты канализационной сети является доведение pH сточных вод примерно до 8—9. При этом полностью нейтрализуются свободные кислоты, а тяжелые металлы, так же как и магний, выпадают в виде гидроокисей.

Более повышенные требования к нейтрализации промышленных сточных вод предъявляются в тех случаях, когда они должны подвергаться биологической очистке. Такие металлы, как цинк, медь, хром сильно затрудняют биологическую очистку, а в некоторых случаях делают ее совершенно невозможной. Для этой цели недостаточно нейтрализовать кислоту, необходимо также удалить из сточных вод тяжелые металлы. Аналогично обстоит дело при использовании сточных вод для сельскохозяйственных нужд. При орошении сточными водами, pH которых ниже 7, необходимо учитывать, особенно в случае плохо буферированной почвы, возможность растворения или вымывания питательных солей, т. е. обеднение почвы, а при еще большей кислотности сточных вод сама почва становится кислой, что вредно отражается на растительности. Не меньший вред на растительный мир оказывают содержащиеся в сточных водах соли тяжелых металлов, в особенности нежелезных — цинка, меди, хрома.

Наиболее эффективным и часто применяемым нейтрализующим веществом является известковое молоко, реже едкий натр. Известь значительно дешевле, но для точного регулирования pH требуется установка сравнительно сложной аппаратуры, что может быть оправдано при больших масштабах производства; в тех случаях, когда из сточных вод необходимо удалять фосфаты, фториды или сульфаты, известь имеет неоспоримые преимущества. На рис. 128 видно, что углекислый натрий может быть использован только для связывания свободных кислот; с солями тяжелых металлов реакция затухает на стадии образования бикарбонатов. По этой причине по-

требность в соде примерно вдвое больше, чем потребность в извести или едкой щелочи.

Для нейтрализации кислых сточных вод может быть также использован известняк или доломит. Известняк необходимо исключить, если в сточных водах содержатся сернокислые соединения.

Большим шагом вперед в технике нейтрализации сточных вод является разработка промышленных методов контроля и регулирования pH. С помощью находящихся в эксплуатации устройств представляется возможным автоматически регулировать подачу нейтрализующих веществ в соответствии с кислотностью воды. При значениях pH = = 8÷8,5 выпадают гидроокиси железа, хрома, меди, никеля, цинка и др. Эти гидроокиси отстаиваются в специальных отстойниках, так как фильтрация дорогостоящая операция, не всегда дающая необходимые результаты вследствие коллоидного характера некоторых гидроокисей. Двухвалентное железо переводят в трехвалентное при помощи различных окислителей, например хлорной извести. Соединения шестивалентного хрома, присутствующие в сточных водах хромирования, хроматирования, электролитической и химической полировки, необходимо предварительно восстанавливать до трехвалентного хрома, что обычно осуществляют при помощи сульфата двухвалентного железа.

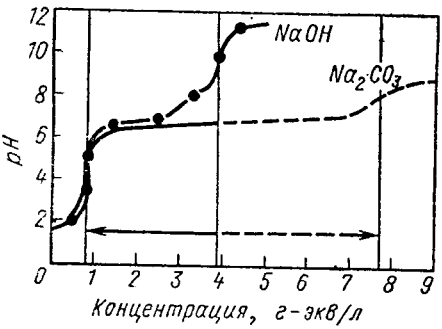


Рис. 129. Нейтрализация кислых сточных вод при помощи Na_2CO_3 и NaOH

По ряду соображений — экономия площади, снижение стоимости, облегчение эксплуатации и т. п. — желательны малые размеры осадительных чанов. Отсюда вытекает большая важность проблемы увеличения скорости оседания частиц при очистке сточных вод от солей тяжелых металлов. На скорость оседания частиц гидроокисей металлов влияет температура — чем она выше, тем меньше воды удерживают частицы и тем быстрее они оседают. Определенное влияние оказывает pH, а в некоторых случаях одновременное присутствие различ-

ных коллоидов. Так, например, гидроокись хрома сама по себе медленно оседает, но в присутствии гидроокиси железа сравнительно быстро выпадают гидроокиси обоих металлов. Коллоидные гидроокиси быстро оседают при образовании трудно растворимого кристаллического осадка, например сульфата кальция, при нейтрализации сернокислых сточных вод известковым молоком.

На скорость оседания коллоидных частиц при определенных значениях pH часто благоприятно влияет гидроокись алюминия. При высоких и низких значениях pH гидроокись алюминия переходит в истинный раствор, так что добавление ее в этих случаях приводит лишь к дополнительному загрязнению сточных вод.

В последнее время в качестве флокулянтов (коагуляторов) успешно применяют органические коллоиды, значительно ускоряющие оседание шлама. Такими флокулянтами являются высокомолекулярные органические вещества, адсорбирующиеся диспергированными в растворе коллоидными частицами, размеры которых заметно возрастают, что ускоряет выпадение этих частиц на дно.

Флокулянты обычно применяют и дозируют в виде водной эмульсии, которую добавляют к осветляемой воде из расчета около 5 г/л флокулянта на 1 м^3 сточной воды. Флокулянты парализуют отрицательное влияние на отстаивание шлама смачивающих веществ и других высокомолекулярных соединений.

Общих правил, касающихся оптимальных значений pH, скорости проточности при которой полностью оседает шлам и вода совершенно осветляется, оптимальных концентраций флокулянтов ввиду специфичности промышленных сточных вод, установить нельзя. Применительно к определенным видам сточных вод все эти параметры должны быть установлены опытным путем с тем, чтобы добиться возможно полного перевода присутствующих в воде ионов тяжелых металлов в состояние гидроокисей и скорого отстаивания их.

4. Применение ионного обмена для очистки сточных вод

Катионный обменник. Принципиально можно считать ионный обмен универсальным методом очистки сточных вод. Однако как по техническим, так и по эко-

номическим соображениям далеко не для всех сточных вод может быть использован способ ионного обмена. По-видимому, для очистки хромовокислых вод ионный обмен можно считать наиболее приемлемым. Растворы хромовой кислоты находят разнообразное применение в гальванотехнике, в первую очередь для хромирования, а также для анодного оксидирования алюминия, обработки поверхности изделий из цинка, магния и их сплавов, удаления недоброкачественных покрытий с медных изделий и др. При всех этих процессах в растворах накапливаются посторонние металлы — железо, медь, цинк, никель, алюминий, соединения трехвалентного хрома и др., которые делают раствор хромовой кислоты непригодным для дальнейшего использования. Во многих случаях этот предел наступает уже тогда, когда в растворе имеется еще большая концентрация свободной хромовой кислоты.

Химические методы освобождения растворов хромовой кислоты связаны с большими затратами и с экономической точки зрения их следует считать нерациональными.

Требования, которые предъявляются к ионообменным смолам, предназначенным для очистки хромовокислых растворов, сводятся к большой химической устойчивости и сильно окисляющему действию хромовой кислоты, а также к достаточно большой обменной емкости. Эти требования в значительной степени разрешены применением синтетических смол на основе стиролдивинилбензола. Такая синтетическая смола характеризуется чрезвычайно высокой стойкостью против кислого, щелочного и сильно окисляющего действия, а кроме того, обладает достаточно высокой обменной емкостью. Она устойчива в растворах 15—20%-ной хромовой кислоты; более концентрированные растворы (25—40%) перед проведением ионного обмена разбавляют водой. Даже в неблагоприятных случаях, когда удаление посторонних катионов минимально и составляет 50%, операция ионного обмена практически оправдывается в результате большой продолжительности работы катионного обменника. Так, в случае 10%-ной хромовой кислоты можно осуществить 300 процессов обмена, а иногда и больше. Обменник представляет собой мелкие шарообразные зерна размером около 1 мм и меньше, помещенные на дне соответствующего фильтра в цилиндрическом сосу-

де, который изготавливают (или облицовывают) из материала, устойчивого против пропускаемой жидкости.

Использованную хромовую кислоту с накопившимися в ней посторонними ионами предварительно разбавляют до 70—100 г/л и пропускают через ионный обменник; при этом большая часть нежелательных ионов остается в обменнике, а к хромовой кислоте добавляют ионы водорода. Очищенный таким образом раствор хромовой кислоты выпаривают, в результате чего он концентрируется и вновь становится пригодным к употреблению.

На предприятиях, работающих по регенерации хромовой кислоты с помощью катионного обмена, не рекомендуется накапливать больших количеств посторонних металлов в хромовой кислоте, а лучше проводить регенерацию при сравнительно низком их содержании. Это позволяет делать обменник меньше и эксплуатация его обходится дешевле; кроме того, меньшее количество накапливаемых примесей позволяет поддерживать относительно постоянный состав и получать воспроизводимые результаты.

После накопления в ионном обменнике посторонних металлов его промывают 10%-ной серной или соляной кислотой со значительным избытком по отношению к имеющимся посторонним ионам. Стекающую кислоту с прореагировавшими с ней металлами несколько раз используют для регенерации. Если с ее помощью не удается больше извлекать металлы, то ее направляют в травильные установки. Присутствующие соли трехвалентного хрома при этом весьма полезны, так как они тормозят разрушение железа.

Анионный обменник. Из сильно разбавленных (промывных) хромовокислых сточных вод можно регенерировать хромовую кислоту с помощью анионного обменника. Известные до сих пор анионные обменники устойчивы против хроматов, но не против свободной хромовой кислоты. Поэтому промывные воды, содержащие хромовую кислоту, сначала нейтрализуют щелочью до pH=8,5. Нейтрализованные сточные воды пропускают через анионный обменник, в котором связывается хромовая кислота; для этого с водой добавляют гидроксильные ионы. Образующийся едкий натр пропускают через второй ионный обменник, на этот раз через катионный, который отнимает ионы натрия, а при добавлении ионов водорода происходит полная нейтрализация

воды, которая по качеству не отличается от дистиллированной, и поэтому ее можно вновь использовать в собственном производстве.

Непроточную воду из первой промывной ванны, в которой постепенно накапливается хромовая кислота и посторонние металлы, имеет смысл очищать с помощью катионного обменника. Остающуюся после этого чистую хромовую кислоту, чаще после предварительного выпаривания и концентрирования, можно использовать для пополнения рабочей ванны. Если разбавленные промывные воды, кроме хромовой кислоты, содержат посторонние металлы, то их удаляют с помощью катионного обменника перед регенерацией хромовой кислоты. Анионный обменник, обогащенный хромовой кислотой, промывают 5—15%-ным раствором едкого натра. При этом хромовая кислота вначале получается в виде раствора хромата натрия, который пропускают через использованный катионный обменник для удаления металлов. При этом натрий замещается ионом водорода и полученный вновь раствор чистой хромовой кислоты после выпаривания можно снова использовать. Так как улавливаемая промывная хромовая кислота в итоге составляет значительно меньшую часть и к тому же ее можно успешно применять для травления, то вопрос о сточных водах, содержащих хромовую кислоту, можно считать в техническом отношении решенным. С экономической точки зрения эти способы не всегда рентабельны, и в каждом конкретном случае требуется индивидуальное решение.

Анионный обменник чувствителен к температуре, которая не должна превышать 40—60° С.

Регенерация различных цветных металлов таких, как медь, никель, цинк, олово посредством ионного обмена принципиально возможна, но при этом получаются сульфатные растворы с избытком серной кислоты.

Использование ионного обмена для обезвреживания цианистых сточных вод принципиально возможно, но на практике используют описанные выше методы. Таким образом, можно считать практически решенным вопрос регенерации и вторичного использования посредством ионного обмена хромовой кислоты из разбавленных промывных вод.

5. Обезвреживание радиоактивных сточных вод

В настоящее время известно около 450 радиоактивных веществ, которые находят применение в медицине и технике, в том числе C^{14}, P^{32} и I^{131}. В результате большого количества выполненных исследований накоплены данные, с помощью которых можно обезвредить радиоактивные сточные воды. Токсическое действие радиоактивных изотопов на организм определяется их концентрацией и периодом полураспада.

Радиоактивные отходы выпадают в твердом, жидком и газообразном виде. В процессе промывки они переходят в растворы и суспензии. При химической обработке отходов на предприятиях атомной энергии следует обратить особое внимание на изотопы, приведенные в табл. 55.

Таблица 55

Период полураспада некоторых радиоизотопов

Радиоизотопы	Порядковый номер	Период полураспада, дни	Радиоизотопы	Порядковый номер	Период полураспада, дни
Цезий-137	55	33,0 года	Церий-144	58—59	280
Стронций-90	38	19,9 лет	Иттрий-91	39	61
Стронций-89	38	53	Барий-140	56	12,8
Йод-131	53	8,1	Цирконий-95	40	65
Ниобий-95	41	35			

Для стронция 90, период полураспада которого 19,9 лет, требуется по крайней мере 600 лет для того, чтобы концентрация отходов в питьевой воде имела допустимую радиоактивность.

Особенно большое количество сточных вод образуется при использовании их для охлаждения. Большая часть охлаждающей воды собирается в бетонированные резервуары. Вода хранится в них до тех пор, пока не пройдет период полураспада изотопов водорода и кислорода, и спускается в сток лишь после того, как ее радиоактивность станет допустимой. Организм человека по разному абсорбирует радиоизотопы, которые по этому признаку могут быть разделены на четыре группы:

1. Элементы, которые не абсорбируются легкими и

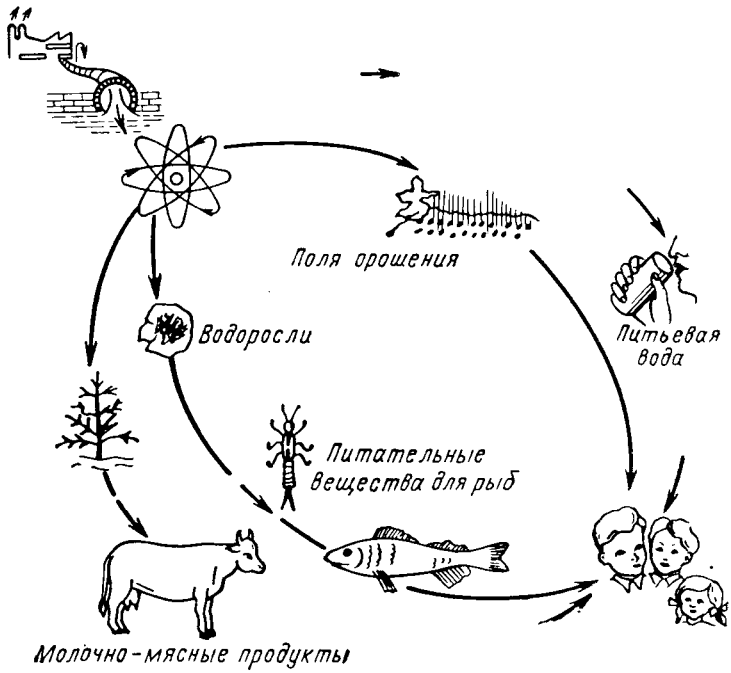


Рис. 129. Пути угрожающего действия на людей радиоактивных сточных вод

пищеварительным трактом, ввиду чего они оказывают незначительное влияние. Сюда относятся изотопы алюминия и кремния.

2. Элементы, абсорбируемые жидкостью организма, но вскоре выделяемые. Вредное влияние этой группы, к которой относятся натрий и хлор, несколько сильнее предыдущей, хотя накапливание их в организме не наблюдается.

3. Элементы, которые входят в состав организма — это кальций и фосфор. При радиоактивном распаде их они становятся весьма опасными и ядовитыми. Период полураспада этих веществ очень короткий. Так, у изотопа P^{32} период полураспада равен 14,3 дня.

4. Элементы, не входящие в человеческий организм, но которые абсорбируются им. Сюда относится свинец и другие тяжелые металлы. Эти элементы имеют очень большой период полураспада, долго остаются в организме и вредное влияние их постепенно нарастает. Плутоний абсорбируется легкими и пищеварительным трактом. Обладая периодом полураспада, равным 24 000 лет,

все время действует как яд на человеческий организм. Максимальное содержание плутония, которое переносит организм, составляет 0,001 мг.

На основании изучения с помощью счетчика Гейгера — Мюллера радиоактивного влияния на почву установлено, что большое значение имеет направление потока грунтовых вод и степень их разбавления. Установлено, что вследствие основного обмена во многих почвах радиоактивные свойства не распространяются на большие участки.

Особенную осторожность надо проявлять при спуске радиоактивных сточных вод в канализацию. На рис. 129 видно, что радиоактивные сточные воды являются угрозой для людей, особенно учитывая различные периоды полураспада радиоактивных веществ. Как установлено после атомного испытания в Бикини, рыба, питающаяся планктоном, становится радиоактивной.

Приводится следующий способ обработки высокорадиоактивных сточных вод, возникающих при получении радиоизотопов и при опытных работах. Сточные воды собирают в подземные бетонные резервуары, затем как можно полнее осаждают радиоактивные вещества путем добавления 5%-ного раствора NaOH и доведения pH до 7,5—8,5; в результате четырехнедельной выдержки в бетонном резервуаре происходит распад изотопов, обладающих коротким временем жизни. Затем сточные воды после декантации постепенно разбавляют неактивной охлаждающей водой до 6000 м^3 и собирают в большом водохранилище до разбавления 1 : 500 000, после чего спускают в сток. Вода в стоке при этом имеет среднюю активность $1 \cdot 10^{-7}$ при нормальных условиях и $5 \cdot 10^{-7}$ микрокюри на 1 м^3 при выносе активного шлама из водохранилища.

Для обработки сточных вод с долгоживущими изотопами лучшим является способ, основанный на применении основного обменника. Естественные почвы, цеалиты, искусственные цеалиты, пластмассы ионообменных веществ можно применять для обработки радиоактивных сточных вод с молярной концентрацией до 10^{-12}.

Рекомендуется концентрировать радиоактивные осадки с помощью смол, обладающих высокой ионообменной емкостью. Из изотопов, получающихся при расширении атомов, только молибден, теллур и рутений трудно поддаются ионному обмену: так, например, тел-

лур вследствие равновесия положительной и отрицательной валентности частично осаждается в результате гидролиза на смоле в виде гидроокиси прежде, чем осуществляется регенерация. Анионный обмен молибдена, церия, вольфрама, мышьяка по сравнению с ними идет гораздо полнее. Для таких элементов, как цирконий, колумбий, которые склонны к образованию коллоидов, применяют адсорбирующие ионообменные смолы, причем десорбция осуществляется не солевыми растворами, а с помощью комплексообразующих веществ, таких, как щавелевая кислота. С помощью небольшого количества радиоактивных изотопов можно получить трудно определяемую остаточную концентрацию вытесненных ионов в процессе обмена. Если к обработке сточных вод предъявляются не очень жесткие требования, то достаточен катионный обмен; если имеются кислые сточные воды, их обрабатывают фосфатами и цитратами, образующими комплексные ионы, и спуск осуществляют, минуя нейтральные или щелочные растворы, которые должны осаждать или адсорбировать имеющиеся соединения. При более жестких требованиях необходимо двухступенчатое опреснение или обработка через смешанные смолы, которые обеспечивают неактивность спуска. Истощенные смолы в соответствующих печах превращаются в золу; в печи должны быть предусмотрены приспособления для обезвреживания отходящих газов. В результате активный осадок собирается в небольшом объеме.

Общепринятые способы осаждения, адсорбции, фильтрации и т. д. имеют особенно большое значение для сточных вод со средней или низкой активностью, причем для горячих растворов следует иметь в виду процесс выпаривания.

Для различных способов обработки воды с целью извлечения радиоактивного стронция установлено несколько средних значений эффективности, %:

Осаждение алюминием	53
Осаждение Fe^{3+}	68
Осаждение фосфатом	81
Содово-известковое умягчение жесткости воды	74
Фильтрация песком	31
Ионный обмен	95
Адсорбция каолином	до 50

Эти значения сильно зависят от pH и их надо рассматривать как ориентировочные.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. М., «Высшая школа», 1969. 509 с. с ил.

Левин А. И. Теоретические основы электрохимии». М., «Металлургия», 1972. 543 с. с ил.

Лайнер В. И., Кудрявцев Н. Т. Основы гальваностегии. М., Металлургиздат. Изд. III. т. I, 1953. 624 с. с ил; т. 2, 1957. 647 с с ил.

Каданер Л. И. Гальваностегия. Киев, «Техника», 1964. 354 с. с ил.

Лайнер В. И. Современная гальванотехника. М., «Металлургия», 1967. 384 с. с ил.

Ваграмян А. Т. Электроосаждение металлов. М., Изд-во АН СССР, 1950. 200 с. с ил.

Ваграмян А. Т., Соловьева З. А. Методы исследования процессов электроосаждения металлов. М., Изд-во АН СССР, 1955. 448 с. с ил.

Ваграмян А. Т., Жамагорцянц М. А. Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция. М., «Наука», 1969. 198 с. с ил.

Кабанов Б. Н. Электрохимия металлов и адсорбция. М., «Наука», 1966. 222 с. с ил.

«Блестящие электролитические покрытия». Под ред. Ю. Ю. Матулиса, Вильнюс, «Минтис», 1969. 613 с. с ил.

Виткин А. И., Тейндл И. И. Металлические покрытия листовой и полосовой стали. М., «Металлургия», 1971. 494 с. с ил.

Стендер В. В. Прикладная электрохимия. Изд. Харьковского университета, 1961. 540 с. с ил.

Прикладная электрохимия. М., «Химия», 1967. 600 с. с ил. Авт.: Н. П. Федотьев, А. Ф. Алабышев, А. Л. Ротинян и др.

Томашов Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов. М., Изд-во АН СССР, 1959. 590 с. с ил.

Жук Н. П. Курс коррозии. М., «Металлургия», 1969. 408 с. с ил.

Розенфельд И. Л. Атмосферная коррозия. М., Изд-во АН СССР, 1960. 372 с. с ил.

Труды IV совещания по электрохимии. М., Изд-во АН СССР, 1959. 868 с. с ил.

Burns R. M., Schuh A. E. Protective Coating for Metals. N. Y, 1939. 407 p.

Lowenheim Frederick A. Modern Electrolating N.—Y., 1963. 709 p.

Деттнер Х., Эльзе Д. Ж. Справочное руководство по гальванотехнике. Перев. с нем. Под ред. В. И. Лайнера. М., «Металлургия», 1969, ч. I. 414 с. с ил., ч. III. 423 с. с ил.

Gray—Dettner, Neuzeitliche galvanische Metallabscheidung Carl Hanser Verlag, München, 1957. 510 p.

Graham Kenneth Electroplating Engineering Handbook second edition, N.—Y., 1962. 774 p.

Лайнер В. И. Электролитическая полировка и травление металлов М., Машгиз, 1947. 243 с. с ил.

Жаке П. Электролитическое и химическое полирование. Перев. с англ. Под ред. В. И. Лайнера. М., Металлургиздат, 1959. 136 с с ил.

Тегарт В. Электролитическое и химическое полирование. Перев. с англ. Под ред. П. В. Щиголева. М., ИЛ, 1957. 180 с. с ил.

Шиголев П. В. Электролитическое и химическое полирование металлов. М., Изд-во АН СССР, 1969. 186 с. с ил.
Итоги науки. Электрохимия. под ред. С. С. Кругликова, ВИНИТИ, 1965. 229 с. с ил: под ред. М. М. Мельниковой, 1966. 146 с. с ил.
Вишомирксис Р. М. Кинетика электроосаждения металлов из комплексных электролитов. М., «Наука», 1969. 242 с. с ил.
Берукштис Г. К., Кларк Г. Б. Коррозионная устойчивость металлов и металлических покрытий в атмосферных условиях. М., «Наука», 1971. 160 с. с ил.
Коровин Н. В. Новые покрытия и электролиты в гальванотехнике. М., Металлургиздат, 1962. 135 с. с ил.
Федотьев Н. Б., Бибиков Н. Н., Вячеславов П. М., Грилихес С. Я. Электролитические сплавы. М., Машгиз, 1962. 216 с. с ил.
Электролитическое осаждение сплавов. М., Машгиз, 1961. 216 с с ил
Смирнов А. В. Горячее цинкование. М., Металлургиздат, 1953. 284 с. с ил.
Handbuch Feuer Verzinken Von einem Autorkollektiv Federführung Peter Maass und Peter Peissker, Leipzig, 1970, 487 S.
Кудрявцев Н. Т., Кругликов С. С., Бахчисарацьян Н. Г. Электроосаждение металлов и сплавов. Вып. 32. 1961 (МХТИ им. Д. И. Менделеева), 255—343 с. с ил.
Виткин А. И. Производство электролитически луженой жести. М., Металлургиздат, 1954. 309 с. с ил.
Мелков М. П. Твердое осталивание автотракторных деталей. М., Автотрансиздат, 1962. 270 с. с ил.
Теория и практика электролитического хромирования. Сб. докладов, под ред. А. Т. Ваграмяна, Н Т. Кудрявцева и М. А. Шлугера. М., Изд-во АН СССР, 1957. 232 с. с ил.
Вопросы теории хромирования. Материалы дискуссии в институте химии и химической технологии АН Литов. ССР, Вильнюс, 1959. 194 с. с ил.
Шлугер М. А. Ускорение и усовершенствование хромирования деталей машин. М., Машгиз, 1961. 138 с. с ил.
Перцовский М. Л. Пористое хромирование. М., Машгиз, 1949 146 с. с ил.
Вейнер Р. Гальваническое хромирование. Пер. с нем. Н. Б. Сцибаровской. М., «Машиностроение», 1964. 150 с. с ил.
Гальванотехника благородных и редких металлов. М., «Машиностроение», 1970. 248 с. с ил. Авт. П. М. Вячеславов, С. Я. Грилихес, Г. К. Буркат, Е. Г. Круглова.
Покрытия драгоценными и редкими металлами. Московский дом научно-технической пропаганды им. Ф. Э. Дзержинского, 1968. 224 с. с ил.
Лайнер В. И. Гальванические покрытия легких сплавов. М., Металлургиздат, 1959. 138 с. с ил.
Шрейдер А. В. Оксидирование алюминия и его сплавов. М., Металлургиздат, 1960. 220 с. с ил.
Голубев А. И. Анодное окисление алюминиевых сплавов. М., Изд-во АН СССР. 1961. 200 с. с ил.
Сцибаровская Н. Б. Оксидные и цинкофосфатные покрытия. М., Оборонгиз, 1964. 170 с. с ил.
Лапатухин В. С. Фосфатирование металлов. М., Машгиз, 1958. 264 с. с ил.

Грилихес С. Я. Оксидирование и фосфатирование металлов. Л., «Машиностроение», 1971. 120 с. с ил.
Вайнер Р. Сточные воды металлургической промышленности. Перев. с нем. М., Металлургиздат, 1962, 122 с. с ил.
Лайнер В. И. Вопросы обезвреживания сточных вод в металлургии. М., Металлургиздат, 1962. 66 с. с ил.

Владимир Ильич ЛАЙНЕР

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ МЕТАЛЛОВ

Редактор издательства О. М. Хиврич
Художественный редактор Д. В. Орлов
Технический редактор Г. М. Барановская
Корректоры Н. И. Шефтель, Ю. И. Королева
Переплет художника Б. Г. Дударева

Сдано в набор 28/VIII 1973 г. Подписано в печать 12/III 1974 г. Т-06047
Формат бумаги 84×108¼₃₂. Бумага типографская № 2 Усл. печ. л. 29,40
Уч.-изд. л. 30,43. Тираж 21 000 экз. Заказ 1004. Изд. № 2432. Цена 1 р. 23 к.

Издательство «Металлургия»
119034, Москва, Г-34, 2-й Обыденский пер., 14

Владимирская типография Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств,
полиграфии и книжной торговли
Гор. Владимир, ул. Победы, д. 18-б.

A 4
26882