

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет»

**Н. Е. Емец, И. В. Белова, Л. В. Михалко, С. А. Маркова**

## **ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ**

### **Часть 2**

Утверждено в качестве учебного пособия  
Ученым советом Федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего профессионального образования  
«Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет»

Под общей редакцией Н. Е. Емец

Комсомольск-на-Амуре  
2013

УДК 621.793:669.018.8(07)

ББК 34.55я7

Т384

***Рецензенты:***

Кафедра «Литейное производство и технология металлов»  
Тихоокеанского государственного университета,  
зав. кафедрой доктор технических наук, профессор Ри Хосен;  
С. Н. Химухин, доктор технических наук, профессор, зав. лабораторией  
«Конструкционные и инструментальные материалы»  
Института материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН

**Технология материалов и покрытий** : в 2 ч. : учеб. пособие /  
Т384 Н. Е. Емец, И. В. Белова, Л. В. Михалко, С. А. Маркова. – Комсо-  
мольск-на-Амуре : ФГБОУ ВПО «КНАГТУ».

ISBN 978-5-7765-0895-0

Ч. 2 / под общ. ред. Н. Е. Емец. – 2013. – 111 с.

ISBN 978-5-7765-1026-7

Учебное пособие представляет собой краткий курс лекций по одной из частей дисциплины «Технология материалов и покрытий», содержащий общие сведения по покрытиям на органической и неорганической основе, их составу и способам нанесения на детали и конструкции.

Учебное пособие предназначено для бакалавров и специалистов в области материаловедения в машиностроении при изучении дисциплины «Технология материалов и покрытий».

УДК 621.793:669.018.8(07)

ББК 34.55я7

ISBN 978-5-7765-1026-7 (Ч. 2)  
ISBN 978-5-7765-0895-0

© Федеральное государственное  
бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального  
образования «Комсомольский-на-Амуре  
государственный технический  
университет», 2013

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	6
1. ЦИНКОВАНИЕ .....	7
1.1. Горячее цинкование .....	7
1.2. Электролитическое цинкование .....	7
2. КАДМИРОВАНИЕ .....	9
2.1. Свойства, область применения и состав электролита.....	9
2.2. Последующая обработка кадмированных изделий.....	10
3. ЛУЖЕНИЕ .....	10
3.1. Общие сведения.....	10
3.2. Горячее лужение.....	11
3.3. Электролитическое лужение.....	12
3.4. Проблема замены олова в производстве консервной тары .....	13
4. СВИНЦЕВАНИЕ.....	14
4.1. Свойства свинцовых покрытий и области применения.....	14
4.2. Свинцевание погружением в расплавленный металл .....	15
4.3. Электролитическое осаждение свинца .....	16
4.4. Распыление свинца .....	17
5. АЛЮМИНИРОВАНИЕ .....	17
5.1. Свойства и область применения.....	17
5.2. Горячее алюминирование .....	18
5.3. Калоризация.....	20
5.4. Электролитическое алюминирование.....	22
6. МЕДНЕНИЕ.....	23
6.1. Свойства и область применения медных покрытий.....	23
6.2. Характеристика медных электролитов .....	25
6.3. Меднение в кислых электролитах .....	26
6.4. Меднение в щелочных (цианистых) электролитах .....	29
6.5. Меднение в пирофосфатных электролитах.....	31
6.6. Латунирование .....	32
6.7. Электролитическое осаждение сплава медь – олово .....	35
7. НИКЕЛИРОВАНИЕ.....	39
7.1. Свойства и область применения никелевых покрытий .....	39
7.2. Влияние кислотности на работу никелевых электролитов .....	40
7.3. Структура и механические свойства никелевых осадков.....	44
7.4. Защита от коррозии и механического износа .....	44
7.5. Гальванопластика.....	45
7.6. Вредные примеси .....	45
7.7. Блестящее никелирование.....	46
7.8. Двухслойные никелевые покрытия.....	47
7.9. Толстые никелевые покрытия.....	48

7.10. Покрытие «черным никелем» .....	50
7.11. Химическое никелирование .....	50
8. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КОБАЛЬТА И ЕГО СПЛАВОВ .....	51
9. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА .....	52
9.1. Сульфатные электролиты железнения .....	52
9.2. Хлористые электролиты .....	53
9.3. Фторборатные электролиты .....	53
10. ХРОМИРОВАНИЕ .....	54
10.1. Общие сведения .....	54
10.2. Некоторые особенности электроосаждения хрома .....	55
10.3. Состав хромового электролита и его режим .....	56
10.4. Влияние концентрации посторонних анионов .....	58
10.5. Влияние железа и других примесей .....	59
10.6. Влияние температуры и плотности тока .....	59
10.7. Структура и свойства электроосажденного хрома .....	61
10.8. Пористое хромирование .....	67
10.9. Защитно-декоративное и комбинированное хромирование .....	71
11. СЕРЕБРЕНИЕ .....	73
11.1. Свойства и области применения серебряных покрытий .....	73
11.2. Основные компоненты электролитов серебрения .....	74
11.3. Добавочные агенты .....	74
11.4. Серебрение стальных изделий для антифрикционных целей .....	75
11.5. Аноды .....	76
11.6. Обработка серебряных изделий до блеска .....	76
12. ЗОЛОЧЕНИЕ .....	76
12.1. Свойства и области применения золотых покрытий .....	76
12.2. Основные компоненты электролитов .....	77
12.3. Рабочие условия .....	78
12.4. Аноды .....	79
12.5. Подготовка поверхности перед золочением .....	80
12.6. Толщина золотых покрытий .....	80
13. ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ПОКРЫТИЕ ЛЕГКИХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ .....	81
13.1. Гальваническое покрытие алюминия и его сплавов .....	81
13.2. Гальваническое покрытие магниевых сплавов .....	85
14. ХИМИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ (ОКРАШИВАНИЕ) МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ .....	87
14.1. Электрохимическое оксидирование алюминия и его сплавов .....	87
14.2. Электролитическое оксидирование в серной кислоте .....	87
14.3. Основные свойства окисных покрытий на алюминии .....	91
14.4. Электролитическое оксидирование в хромовокислом электролите .....	92

14.5. Электрохимическое оксидирование в щавелевокислом электролите .....	93
14.6. Электрохимическое оксидирование в электролите на основе салициловой кислоты .....	94
14.7. Глубокое анодирование.....	95
14.8. Окрашивание оксидированного алюминия.....	96
14.9. Оксидирование магниевых сплавов.....	97
15. ФОСФАТИРОВАНИЕ .....	99
15.1. Свойства и области применения фосфатных покрытий .....	99
15.2. Химическое фосфатирование углеродистой стали .....	101
15.3. Ускоренное фосфатирование .....	102
15.4. Технология фосфатирования .....	103
16. ПЛАЗМЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ .....	103
16.1. Преимущества плазменной технологии получения покрытий ...	103
16.2. Получение плазменной струи. Плазмообразующие газы.....	104
16.3. Технологическое оборудование для нанесения плазменных покрытий .....	105
16.4. Формирование плазменных покрытий .....	105
16.5. Свойства плазменных покрытий и области их применения .....	106
16.6. Особые случаи применения плазменного напыления .....	107
17. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ .....	109
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	109
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	110

## ВВЕДЕНИЕ

В общей системе мероприятий по защите металлических изделий, конструкций и сооружений от атмосферной коррозии видное место занимают защитные покрытия.

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

В предлагаемом пособии рассмотрены покрытия на неорганической основе – металлические, оксидные, солевые, причем наиболее подробно освещены металлические покрытия, которые имеют наиболее широкое применение.

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.

Широкое распространение имеют износостойкие покрытия.

Покрытия из металлов и сплавов сообщают поверхности изделий определенные оптические, магнитные, антифрикционные и другие свойства. Покрытия из драгоценных металлов в больших количествах применяют в электронной промышленности.

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 покрытий.

Большое распространение имеет **горячий метод** нанесения покрытий, 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 ниже температуры плавления основного металла.

**Электролитический метод** имеет преимущества при нанесении покрытий со сравнительно высокой температурой плавления.

**Диффузионные методы** нанесения покрытий, распыление расплавленного металла и напыление металла методом испарения в вакууме имеют более ограниченное применение.

В зависимости от назначения защитных покрытий к ним предъявляются различные требования.

# **1. ЦИНКОВАНИЕ**

## **1.1. Горячее цинкование**

Осуществляется горячее цинкование методом погружения в расплавленный металл.

Скорость образования покрытия при погружении в расплавленный металл несравненно больше, чем при других методах. 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.

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.

## **1.2. 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 реко-

мендуется 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 — цианистые, точнее щелочноцианистые. Реже применяют кислые хлористые и фторборатные цинковые электролиты.

В *кислых электролитах* цинкуют различного рода железоскобяные 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.

Стальная проволока на современных установках цинкуется на толщину от 12,5 до 125 мкм, диаметр проволоки колеблется от 0,225 до 4,8 мм.

*Хлористые кислые электролиты* применяют для цинкования листовой и полосовой стали.

Состав электролита легко поддается контролю; допускается изменение концентрации отдельных его компонентов.

Для полосы, движущейся с умеренной скоростью, рекомендуется плотность тока 50 А/дм<sup>2</sup>. Электропроводность такого электролита достаточно высокая и при температуре 40-60 °С можно поддерживать высокую плотность тока.

*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.

*Фторборатные электролиты* могут быть использованы для цинкования как на подвесках, так и в барабанных ваннах. Электролит готовят на основе 48%-й фтористоводородной кислоты.

*Щелочно-цианистые электролиты* применяют для цинкования готовых изделий сложной формы. В них получают 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. Щелочно-цианистые электролиты для цинкования содержат, по крайней мере, четыре компонента:  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ ,  $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$ ,  $\text{NaCN}$  и  $\text{NaOH}$ .

## 2. КАДМИРОВАНИЕ

### 2.1. Свойства, область применения и состав электролита

Кадмирование в отличие от цинкования нельзя осуществлять методом погружения в расплавленный металл вследствие летучести кадмия при температуре  $400\text{ }^\circ\text{C}$  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. Кадмированию 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.

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  $\text{NaCd}(\text{CN})_3$  или  $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$ .

Электролит можно готовить путем растворения в цианистом натрии окиси кадмия с таким расчетом, чтобы было достаточно свободного цианистого натрия, с добавлением необходимых добавок.

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.

## **2.2. 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.

## **3. ЛУЖЕНИЕ**

### **3.1. 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.

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. Наруж-

ная же поверхность банки, без дополнительной защиты лаком, будет подвергаться коррозии.

Олово имеет низкую температуру плавления ( $\sim 232\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и образует с железом и медью интерметаллиды. Следовательно, налицо благоприятные условия для нанесения оловянных покрытий методом погружения в расплавленный металл.

### 3.2. Горячее лужение

Процесс горячего лужения с момента его создания не претерпел существенных изменений. Современная ванна для горячего лужения жести показана на рис. 3.1. После травления и промывки жечь 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  $200\text{-}250\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

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 масляном отсеке протекают важные реакции формирования оловянного покрытия. При этом масло выполняет следующие функции:

- уменьшает поверхностное натяжение жидкого олова и способствует его равномерному растеканию по поверхности жести;
- создает минимальный температурный переход между выходящей вверх жостью ( $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и температурой кристаллизации олова ( $232\text{ }^{\circ}\text{C}$ );
- предохраняет жидкое олово полуды от окисления и, растворяя в себе окислы, способствует получению чистого оловянного покрытия;
- 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.

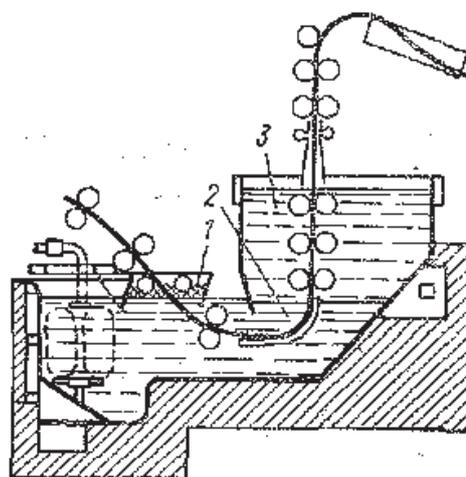


Рис. 3.1. Ванна для горячего лужения листов

Поток олова на поверхности вала 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 жести 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.

### 3.3. 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.

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 электроли-

тах, 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.

*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, ленты 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.

### **3.4. 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, 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 покрытий, таких как: полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид. Получающиеся таким способом материалы обладают высокими коррозионными свойствами в разнообразных условиях.

На одном из уральских заводов в опытном порядке была произведена тысяча тонн хромированной лакированной жести.

За рубежом раньше других стран в промышленном масштабе хромированную на толщину 0,02-0,05 мкм жечь с последующим лакированием начала производить Япония. Различные фирмы применяют свою технологию, в результате которой получают покрытия с различными защитными свойствами. Так, *по одной технологии* на поверхность стали химическим путем наносится пассивная пленка, состоящая из окислов хрома и железа. Жечь, 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.

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.

## **4. СВИНЦЕВАНИЕ**

### **4.1. 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 большую 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 по-

вышенных 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 (или покрытия из сплавов на свинцовой основе) наносятся методом *погружения в расплавленный металл, электроосаждением и распылением*. 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.

#### **4.2. Свинцевание погружением в расплавленный металл**

В отличие от цинка и олова свинец не образует интерметаллических сплавов с железом (а также с медью и латуной), и *при погружении подобных изделий в расплавленный свинец* не происходит никакого сцепления между металлами; при выгрузке из ванны изделий свинец стекает с их по-

верхности 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 и также легко сплавляется с железом, образуя интерметаллиды.

Широкое промышленное применение находят покрытия из свинцово-оловянных сплавов. 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.

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 чего 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 блески в горячем цинковом покрытии.

В качестве кровельного материала высококачественными считаются листы со свинцово-оловянным покрытием толщиной 15-25 мкм, окрашенные.

Горячие свинцовые покрытия обычно имеют поры; последующая механическая обработка, и в частности полировка, существенно улучшает их качество.

### **4.3. Электролитическое осаждение свинца**

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.

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. 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.

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.

#### **4.4. Распыление свинца**

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.

### **5. АЛЮМИНИРОВАНИЕ**

#### **5.1. Свойства и область 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 алюминийорганических соединений;*
- *распыление;*
- *электроосаждение из органических электролитов;*
- *вакуумное напыление;*
- *погружение в расплавленный металл;*
- *электрофорез.*

Из всех этих методов погружение в расплавленный металл получило в США промышленное применение в 30-е гг. прошлого 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.

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 количество 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<sup>2</sup>.

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.

## 5.2. Горячее алюминирование

Непрерывные линии 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 пе-

чи, 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%-й HCl. Остатки кислоты отжимают гуммированными вальками 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 изготавливают 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 окисления; он хорошо отражает и задерживает тепло.

Покрытие Fe-Al (50 мкм) без легирующих компонентов используют для защиты от атмосферной коррозии. Из такого материала изготавливают 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%-м 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 горячелюминированное железо обладает десятикратной стойкостью, в приморской – еще больше, чем горячео-

цинкованное 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 мелкокрапленными 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  $Fe_3Al_7$  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.

Алюминированная сталь отличается рядом ценных свойств, в том числе хорошей адгезией лакокрасочных покрытий (после хромирования). 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.

### 5.3. Калоризация

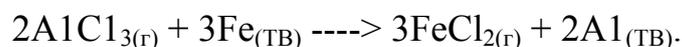
Калоризация – способ насыщения алюминием поверхности стали и в некоторых случаях медных сплавов с целью защиты от окисления при повышенной температуре. Глубина проникновения алюминия колеблется от 0,125 до 1 мм, железоалюминиевый сплав содержит 25-35 % Al.

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 пре-

дупреждению от соединения между собой алюминиевых частиц, поскольку поддерживаемая температура значительно превышает температуру плавления алюминия. Расход металлического и хлористого алюминия необходимо время от времени пополнять.

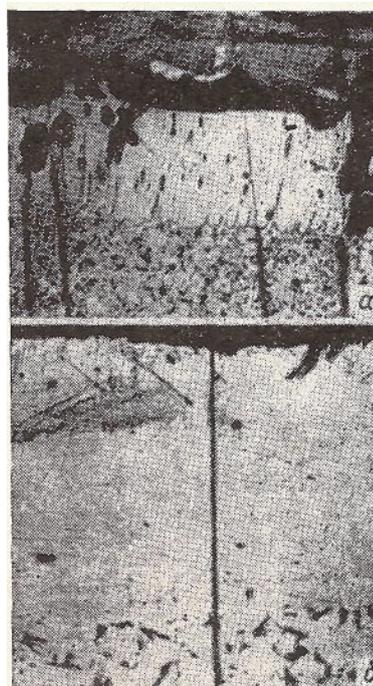
Процесс калоризации может быть представлен следующей реакцией:



Получающееся при этом покрытие обладает необходимой структурой и свойствами.

Осаждаемый в процессе калоризации алюминий сплавляется с основным металлом. Наружный твердый, грубый и пористый слой с большим содержанием алюминия примерного состава  $\text{FeAl}_3$  не защищает сколько-нибудь серьезно основной металл. Ниже наружного слоя расположена область твердого раствора алюминия в основном металле (рис. 5.1).

Рис. 5.1. Структура алюминиевого покрытия по стали; травление в спиртовом растворе азотной кислоты. х100:  
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



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%-е 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.

#### 5.4. 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. Например, при попадании объемом  $40 \text{ см}^3$   $0,25 \text{ см}^3$  влаги на катоде в электролит никакого осадка обнаружить не удалось.

Плотность тока не должна превышать  $0,5 \text{ А/дм}^2$ , 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  $0,2-0,5 \text{ А/дм}^2$  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 градусов превышает температуру его плавления. Чем больше молекулярное отношение  $\text{AlCl}_3:\text{NaCl}$ , 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 %  $\text{PbCl}_2$  по отношению к  $\text{AlCl}_3$  позволило получить более толстые осадки (толщиной до 0,05 мм) при полезном выходе по току 80-85 %. Однако благоприятное действие  $\text{PbCl}_2$  сказывается недолго: его необходимо вводить через день-два работы ванны. По мере улетучивания  $\text{AlCl}_3$  благоприятная роль повторной добавки  $\text{PbCl}_2$  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.

Алюминий постепенно вытесняет цинк для защиты от коррозии и тем больше шансов на замену олова алюминием в производстве белой жести.

## **6. МЕДНЕНИЕ**

### **6.1. 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  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ; 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 получают мелкокристаллическими и продолжения структуры основного металла не наблюдается (рис. 6.1).

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 удастся получить гладкую, блестящую поверхность, на которую легко наносить блестящие никелевые покрытия. При нанесении относительно тонких слоев из цианистых или пирофосфатных электролитов на стальные или цинковые детали удастся получить блестящие или полублестящие медные покрытия, поверх которых после промывки можно наносить блестящие никелевые покрытия.

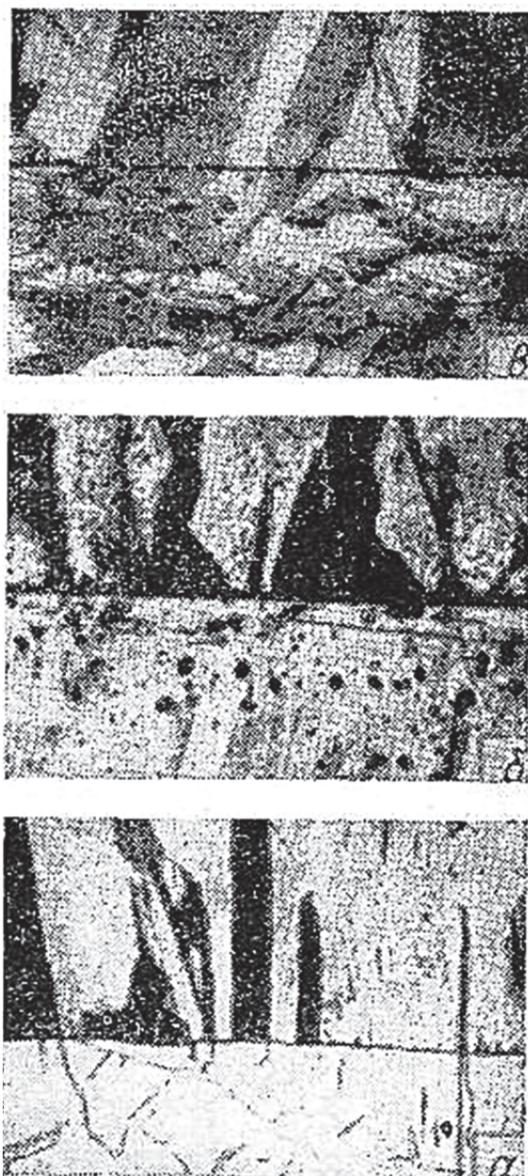


Рис. 6.1. Продолжение структуры основного металла электроосажденной меди (снизу вверх): а – серебра; б – никеля (нет продолжения); в – катаной меди

## 6.2. 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, 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 обуславливает 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 пиро-фосфатные медные электролиты.

### 6.3. Меднение в кислых электролитах

Оно может производиться в сернокислых электролитах, фторборатных и пирофосфатных электролитах.

**Сернокислый медный электролит** в простейшем случае состоит из двух компонентов: **сернокислой меди и серной кислоты**. Он 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.

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 50-0 г/л  $H_2SO_4$ , а концентрация меди в растворе при 25 °С не может превышать 285-304 г/л  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ .

Низкие концентрации меди неприемлемы, так как они позволяют применять весьма ограниченную плотность тока.

Серная кислота в медном электролите 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.

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/дм<sup>2</sup>. Таким образом, помимо значительного снижения расхода электроэнергии, присутствующая в электролите свободная серная кислота дает возможность применять более высокие плотности тока.

Необходимо учесть, что растворимость сернокислой меди падает с увеличением кислотности, поэтому выбирают не ту кислотность, которая соответствует максимальной 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 получают мелкокристаллические осадки.

Для получения блестящих медных покрытий непосредственно из электролита в последнее время предложено вводить блескообразователи и выравнивающие добавки.

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:

а) **ванны, работающие** при плотности тока 3-5 А/дм<sup>2</sup> и интенсивном перемешивании, должны иметь следующий состав, г/л: 250CuSO<sub>4</sub>\*5H<sub>2</sub>O, 75 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. При меднении изделий правильной формы и интенсивном перемешивании плотность тока может быть повышена до 30 А/дм<sup>2</sup> и выше;

б) *ванны, работающие* без перемешивания при плотности тока 1-2 А/дм<sup>2</sup>, г/л: 200CuSO<sub>4</sub>\*5H<sub>2</sub>O, 50H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Помимо общих условий, которые должны быть соблюдены во всяком гальваностегическом процессе (надлежащая подготовка поверхности), необходимо заботиться о физической чистоте медного электролита, защищать катодную поверхность от взвешенного шлама или других загрязнений. Так как в перемешиваемом 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 наблюдаются увеличение концентрации меди и уменьшение концентрации кислоты.

*Борфтористоводородные электролиты* исследованы при нанесении 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 у 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.

Так же, как и в сернокислых электролитах, в борфтористоводородных электролитах непосредственно осаждают медь на железо нельзя; необходим никелевый или медный подслои, осажденный из цианистых электролитов.

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 рН; для корректирования добавляют углекислую медь или углекислый натрий (если надо повысить рН) или борфтористоводородную кислоту (если надо понизить рН).

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<sup>2</sup>.

С повышением температуры и интенсивности перемешивания повышается допустимая плотность тока при осаждении покрытий во всех испытанных электролитах.

Водородный показатель, обычно определяемый колориметрически, является существенной характеристикой электролита – он должен быть значительно ниже в концентрированных электролитах, позволяющих применять повышенные плотности тока.

#### 6.4. Меднение в щелочных (цианистых) электролитах

Условия электроосаждения меди из цианистых растворов существенно отличаются от тех, которые считаются наиболее благоприятными для кислых растворов. Прежде всего благодаря образованию прочных 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 в цианистых* электролитах в противоположность кислым резко смещается в сторону электроотрицательных значений, что определяет условия кристал-

лизации 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.

Катодная поляризация в сильной степени зависит также от концентрации медной соли в электролите, в то время как в кислых электролитах его 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 (анод 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.

*Основными компонентами щелочных электролитов* являются медноцианистая комплексная соль и свободный цианид, под которыми понимают избыток сверх того количества, которое необходимо для образования  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CN})_3$ . 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.

При недостатке щелочи разложение цианида сопровождается выделением синильной кислоты под действием  $\text{CO}_2$  воздуха.

### 6.5. Меднение в пирофосфатных электролитах

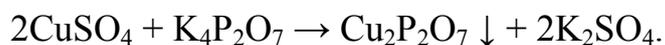
Из пирофосфатных электролитов получают медные осадки с тонкой структурой, что позволяет использовать их для защиты от цементации и азотизации. Для успешной защиты от азотизации при температуре  $520^\circ\text{C}$  в течение 72 ч достаточна толщина медного слоя 10 мкм.

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 электролитов** перед кислыми 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 получают мелкокристаллическими, хорошо полирующимися, без значительных внутренних напряжений.

**Приготовление пирофосфатных медных электролитов** не связано с особыми затруднениями. К водному раствору сернокислой меди при температуре  $30-40^\circ\text{C}$  постепенно добавляют теплый раствор пирофосфата калия из такого расчета, чтобы обеспечивалась реакция:



Выпавший осадок пирофосфата меди отфильтровывают и промывают до полного удаления ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ . К отмытому осадку добавляют нагретый до  $30-40^\circ\text{C}$  пирофосфат калия из такого расчета, чтобы образовалась растворимая комплексная медная соль и чтобы оставался нужный избыток пирофосфата в свободном виде.

**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.

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  $\text{CuCN}$ , 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.

## 6.6. Латунирование

Наибольшее распространение имеют покрытия из сплавов меди с цинком и оловом. Этот процесс преимущественно используют для обеспечения прочного сцепления между стальными и алюминиевыми изделиями с резиной при горячем прессовании.

Катодная поляризация меди в цианистых электролитах, особенно при низких плотностях тока, значительно превосходит катодную поляризацию цинка (рис. 6.2). Руководствуясь этим, можно с достаточным приближением регулировать состав латунных покрытий.

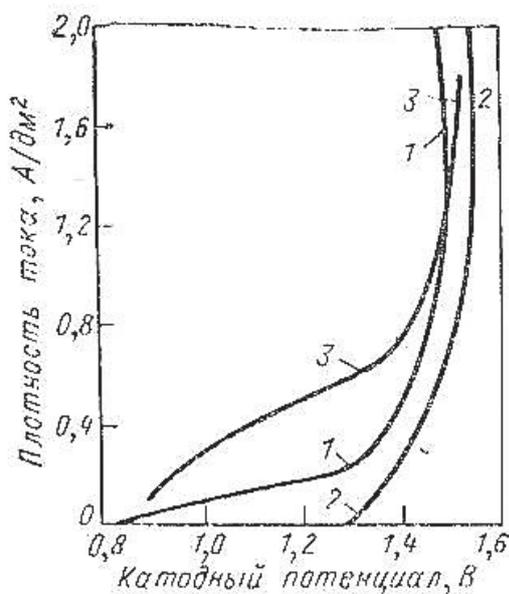


Рис. 6.2. Катодная поляризация при электроосаждении меди, цинка и медноцинкового сплава из цианистых электролитов при температуре  $30\text{ }^\circ\text{C}$ : 1 – 30 г/л  $\text{Cu}$ , 10 г/л  $\text{NaCN}_{\text{своб}}$ ; 2 – 30 г/л  $\text{Zn}$ , 10 г/л  $\text{NaCN}$ ; 3 – 30 г/л  $\text{Cu}$ , 30 г/л  $\text{Zn}$ , 10 г/л  $\text{NaCN}_{\text{своб}}$

На рис. 6.3 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.

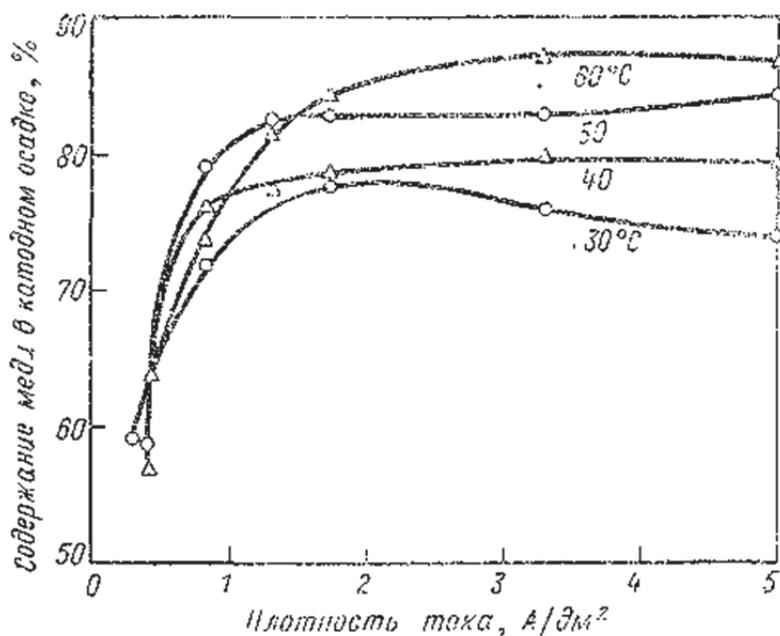


Рис. 6.3. Влияние плотности тока на содержание меди в латунном осадке при температуре 30, 40, 50 и 60 °С

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 и соответственно выше содержание цинка. Это можно объяснить тем, что с повышением содержания свободного цианида катодная поляризация меди возрастает в несравненно большей степени, чем катодная поляризация цинка.

**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. при увеличении поверхности анодов.

**С повышением плотности тока** резко снижается выход по току. Чаще поддерживают плотность тока в пределах 0,3-0,5 А/дм².

**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 (табл. 6.1).

Таблица 6.1

## Влияние состава покрытия на прочность сцепления основы с резиной

Состав покрытий, %		Разрушающая нагрузка поверхности покрытия, МПа	Внешний вид покрытий
медь	цинк		
87,3	12,7	0	Медно-розовый
81,5	18,5	20,5	Светло-розовый
73,7	26,3	200,8	Лимонно-жёлтый
68,4	31,6	190,4	То же
66,7	33,3	180,9	Соломенно-жёлтый
62,0	38,0	30,0	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. 6.1 следует, что по внешнему виду не всегда можно судить о составе латунных покрытий и прочности сцепления с ними резины. Необходимо стремиться к получению  $\alpha$ -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.

В табл. 6.2 представлены составы некоторых электролитов.

Таблица 6.2

## 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) <sub>2</sub>	11,3	30,0	13,8	4,4 – 13,9
Cu : Zn	2,9	2,3	4,0	10,0 – 20,0
NaCN <sub>общ</sub>	45	90	75,0	90 – 135
NaCN <sub>своб</sub>	7,5	7,5	7,5	4 – 19
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	30	15	-
NaOH	-	-	-	45 – 75
NH <sub>4</sub> OH	-	5,3 – 13	12,5 – 23	-
NaHCO <sub>3</sub>	-	-	15	-
Na <sub>2</sub> S	-	-	-	-
Сегнетовая соль	-	-	-	-
KNaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> *4H <sub>2</sub> O рН	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/дм <sup>2</sup>	1,0	0,5 – 38	0,5 – 1,6	2,7 – 16,3
Содержание Cu в анодах, %	75	70	80	75

Поверхность латунных анодов должна быть в 2-3 раза больше поверхности катодов.

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.

### **6.7. 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 меднооловянные покрытия, содержащие 10-12 и 40-45 % Sn.

Покрытия с относительно малым содержанием олова успешно применяют при частичном азотировании стали.

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 получают 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.

Меднооловянные 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 ком-плексообразователей, 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 стannиты*. 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  $4,5 \text{ А/дм}^2$  из них за час осаждается слой толщиной 63,5 мкм, т.е. примерно 1 мкм/мин. 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, от содержания свободного цианида и щелочи в электролите, от температуры и плотности тока.

Для повышения содержания олова в катодном осадке необходимо повысить концентрацию оловянной соли в электролите (рис. 6.4).

С увеличением концентрации свободного цианида в электролите потенциал выделения меди смещается в сторону электроотрицательных значений, так как повышается прочность медного комплексного иона. На потенциал 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 (рис. 6.5).

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.

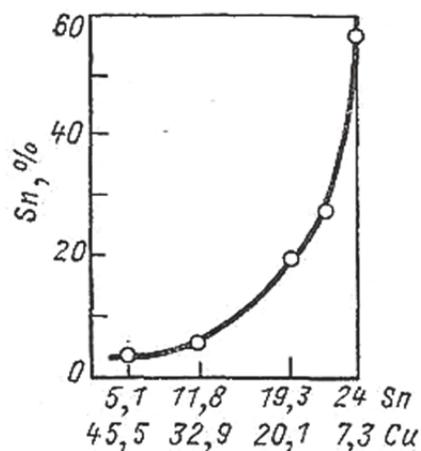


Рис. 6.4. Зависимость состава катодного осадка от концентрации меди и олова в электролите

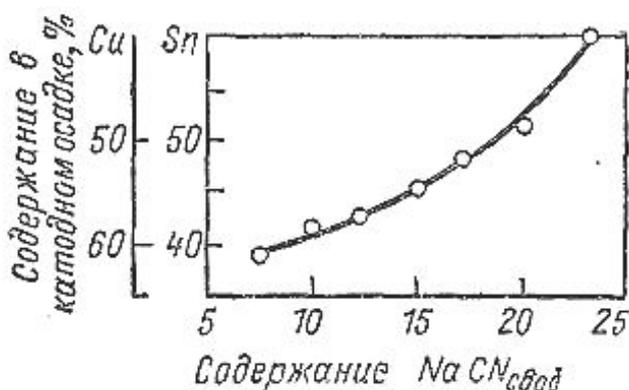


Рис. 6.5. Влияние концентрации свободного цианида на состав катодного осадка (в электролите 12 г/л Cu, 36 г/л Sn, 7,5 г/л NaOH<sub>своб</sub>) при температуре 65 °С и плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup>

Состав меднооловянного 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 покры-

тий, 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. 6.6).

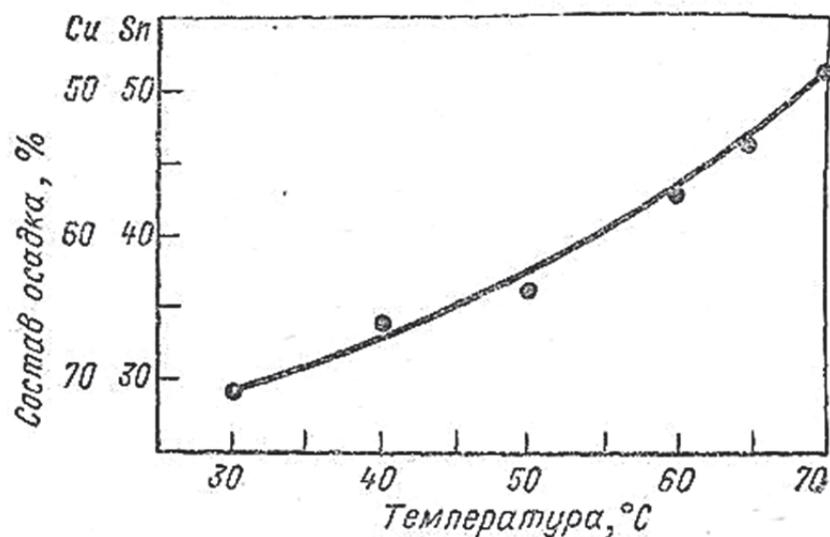


Рис. 6.6. Влияние температуры на состав катодного осадка (в электролите состава, г/л; 15 Cu, 45 Sn, 15 NaCN<sub>своб</sub>, 7,5 NaOH<sub>своб</sub>), плотность тока 2 А/дм<sup>2</sup>

Повышение плотности тока меньше влияет на состав катодного осадка, чем температура, причем содержание олова в катодном осадке с повышением плотности тока понижается.

Щелочноцианистые меднооловянные электролиты сочетают в себе все свойства, обуславливающие хорошую рассеивающую способность: большую катодную поляризацию, хорошую электропроводность и уменьшение выхода по току по мере повышения его плотности.

При электроосаждении бронзы с содержанием олова до 10-12 % можно применять растворимые аноды. Анодную плотность тока поддерживают около 3 А/дм<sup>2</sup>. Корректирование электролита осуществляется по данным периодических анализов на основные компоненты.

Электроосаждение высокооловянистых сплавов типа белой бронзы (45 % Sn и 55 % Cu) осуществляется с отдельными медными и оловянными анодами. На оловянных анодах предварительно создают золотистую пленку путем анодной обработки. Плотность тока на медных и оловянных анодах регулируют таким образом, чтобы в электролите поддерживать за-

данное отношение между ионами этих металлов. Схема включения отдельных анодов приведена на рис. 6.7.

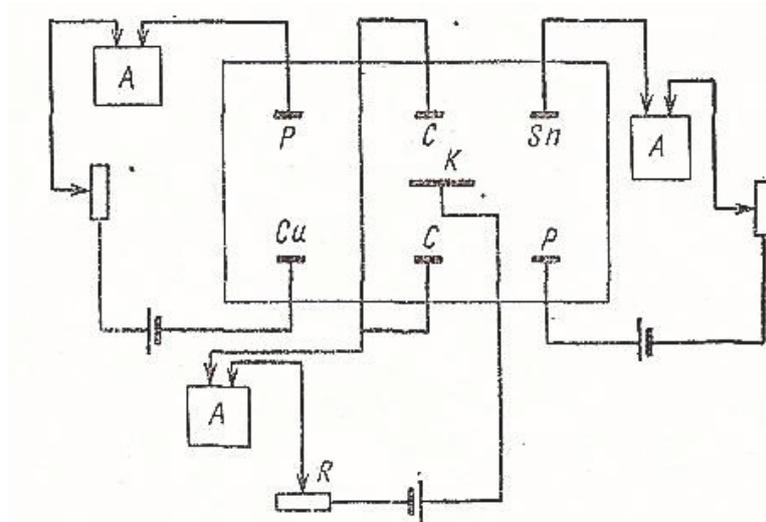


Рис. 6.7. Схема включения отдельных анодов: А – амперметр; R – реостат; Cu – медный анод; Sn – оловянный анод; С – угольный анод; К – катод; Р – дополнительный контрольный катод

По своему внешнему виду покрытие из белой бронзы занимает 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, покрытия 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.

## 7. НИКЕЛИРОВАНИЕ

### 7.1. 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. Затем начал широко применяться 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. Никель является 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.

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.

Первые электролиты для никелирования готовили на основе двойной соли  $\text{NiSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Они допускают плотность тока, не превышающую 0,3-0,4 А/дм<sup>2</sup>. 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.

К настоящему времени в патентной и журнальной литературе предложено большое разнообразие электролитов и режимов для никелирования больше, чем по какому-либо другому процессу электроосаждения металлов. Эти электролиты состоят из трех основных компонентов: сульфата никеля, хлорида никеля и борной кислоты.

## **7.2. 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 рН 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 значения рН, повышенная температура и перемешивание электролита. 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 рН и температуры, показаны на рис. 7.1. В более концентрированных электролитах так же, как и при увеличении интенсивности перемешивания, кривые предельно допустимых значений плотности тока сдвигаются вправо.

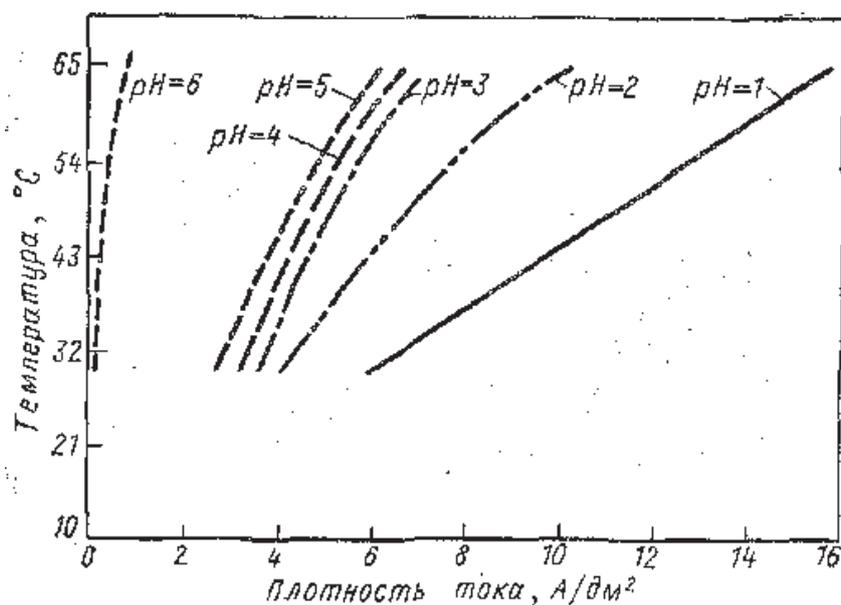


Рис. 7.1. Влияние рН и температуры электролита на предельно допустимую плотность тока в никелевых электролитах

На участках, расположенных правее приведенных на рис. 7.1 кривых при данном режиме и значениях рН, покрытия толщиной в 12 мкм получают загорелыми, склонными к отслаиванию; на участках, расположенных левее соответствующих кривых, получают хорошие покрытия.

При низких значениях рН расширяется интервал допустимых плотностей тока, при которых получают удовлетворительные по качеству покрытия. Однако недостатком таких электролитов является плохая рассеивающая способность. В пределах значений рН = 1,5-2 иногда получают предварительное тонкое покрытие с последующим осаждением более толстого хорошо сцепленного покрытия.

В качестве существенного *недостатка* электролитов с низким значением рН необходимо отметить сильную зависимость выхода по току от плотности тока в отличие от электролитов с высоким значением рН. По этой причине для никелирования изделий сложного профиля следует отдать предпочтение электролитам с высоким значением рН – в них более равномерно распределяется металл.

Зависимость выхода по току от плотности тока в различных электролитах приведена на рис. 7.2.

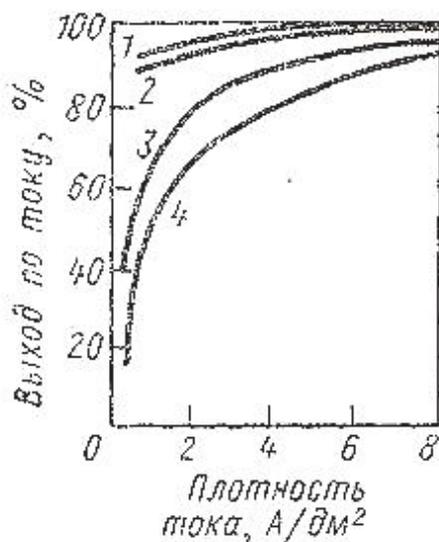


Рис. 7.2. Зависимость выхода никеля по току от плотности тока в различных электролитах:

- 1 –  $t = 52\text{ }^{\circ}\text{C}$ , рН = 5,3;
- 2 –  $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , рН = 5,3;
- 3 –  $t = 52\text{ }^{\circ}\text{C}$ , рН = 1,9;
- 4 –  $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , рН = 1,9

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.

Наблюдается резкое повышение твердости при уменьшении кислотности.

Влияние кислотности на твердость никелевых покрытий в электролитах различного состава показано на рис. 7.3.

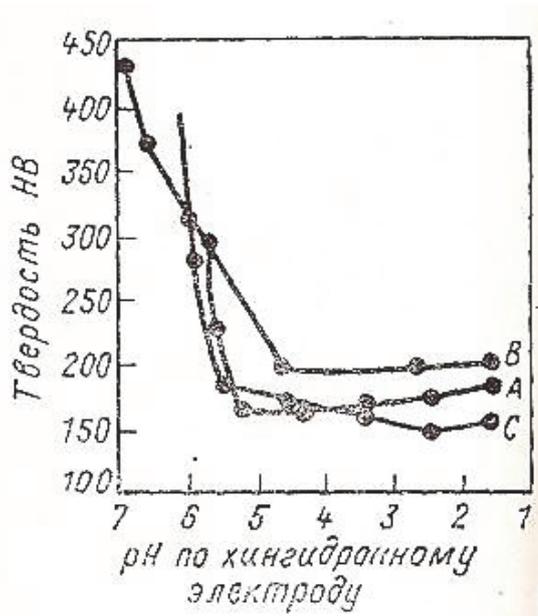


Рис. 7.3. Влияние pH электролита на твердость никелевых покрытий

В растворе **B** для различных значений pH при постоянной плотности тока ( $1,2 \text{ А/дм}^2$ ) и температуре  $35 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  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 кислотностью 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. 7.3).

Микроисследования соответствующих образцов дали следующие результаты: осадок, у которого твердость по HV 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. Не-

трудно 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 рН 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 рН, при котором начинаются резкие изменения твердости осадков: для электролита *С* НВ = 6,6, для *А* – 5,3, для *В* – 4,7.

После отжига твердость никелевых осадков, полученных из разных электролитов, колеблется в узких пределах.

### **7.3. Структура и механические свойства никелевых осадков**

Осадки, полученные из ванны при рН = 2 и температуре 55 °С, имеют волокнистую или коническую структуру, которая укрупняется с толщиной. Ограничение зерен становится более четким по мере повышения рН 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.

Плотность тока в пределах 1-5 А/дм<sup>2</sup> оказывает незначительное влияние на механические свойства осадков при низких значениях рН, но при рН = 5 наблюдается некоторое понижение твердости и сопротивления разрыву по мере повышения плотности тока в этом интервале.

### **7.4. 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.

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 газولين, 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.

### 7.5. Гальванопластика

Электроосаждение никеля с целью получения готовых изделий применяется в производстве как очень малых по своему размеру игол шприцев для подкожного впрыскивания, 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.

Никелевая гальванопластика широко применяется в производстве матриц для штамповки изделий из пластмасс, а также изготовления различного рода произведений искусства.

### 7.6. Вредные примеси

Процесс никелирования весьма чувствителен к неорганическим и органическим примесям. Наиболее распространенной и в то же время вредной примесью, 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.

Поведение железа в никелевом электролите в значительной степени зависит от водородного показателя.

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 35-25 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 присутствии больших количеств цинка никелевые покрытия часто получают испещренными черными полосами и точечными изъязвлениями.

К вредным металлическим примесям следует отнести также *свинец*, который способствует отслаиванию и растрескиванию покрытий.

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.

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.

### 7.7. 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 кругах, 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.

Многочисленные блескообразователи 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 2-го класса** вводят в небольших концентрациях; они обуславливают получение блестящих, но сильно напряженных и хрупких осадков. Блескообразователи 2-го класса достаточно эффективны при применении их в комбинации с блескообразователями первого класса.

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.

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.

**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.

## 7.8. Двухслойные никелевые покрытия

Присущая блестящим покрытиям, полученным из электролитов с серосодержащими 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, но в один из них добавляют органические соединения, не содержащие серу, а в другие – соли кобальта. Для получения полублестящих покрытий требуются значительно меньшие затраты на рабочую силу и материалы, необходимые для полировки, чем для получения матовых покрытий.

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, серосодержащие 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.

Повышенная коррозионная стойкость двухслойных никелевых покрытий объясняется двумя факторами:

- меньшей пористостью, так как поры в разных слоях никелевого покрытия не совпадают;

- коррозия начинается всегда в блестящем (верхнем), содержащем серу, слое комбинированного никелевого 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.

## **7.9. 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 электролитиче-

ски получать такие изделия из никеля, которые не удастся получить другими (обычными методами). Толщина изделия может колебаться в пределах от 75 мкм до 4-10 см.

Исходя из назначения и требований, которые предъявляют к электроосажденному никелю, выбирают тип электролита, его состав и режим электролиза.

Для толстого никелирования используют следующие электролиты:

1) **Хлористые.** Покрытия из этих электролитов получают гладкими, мелкокристаллическими. Твердость таких покрытий при определенных условиях равна 400 по Виккерсу, но напряжения в них столь велики, что внезапно в покрытиях появляются трещины. Все хлористые электролиты имеют высокую электропроводность. В этих электролитах допускается высокая плотность тока, анодный и катодный выходы по току имеют высокие значения.

2) **Хлоридно-сульфатные.** Помимо применения для получения декоративных покрытий в присутствии определенных добавок их также используют для защиты от износа некоторых деталей машин.

3) **Хлоридно-ацетатные.** Они обладают низким электросопротивлением, и получающиеся в них покрытия имеют умеренную твердость и большую прочность на разрыв.

4) **Никель-кобальтовые.** Покрытия из таких электролитов имеют разнообразное техническое применение. Осадки отличаются твердостью и достаточной пластичностью, чтобы противостоять разрушительному действию различного рода деформации. Электролит содержит сульфаты никеля и кобальта в присутствии хлоридов при  $\text{pH} \approx 3$  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.

5) **Фторборатные.** Основное достоинство фторборатных никелевых электролитов по сравнению с серноокислыми заключается в возможности интенсификации процесса: можно применить ток более высокой плотности, при этом избежать образования загара, дендритов и обеспечить достаточно высокий выход по току.

Борная кислота делает электролит более устойчивым, менее агрессивным.

Никелевые покрытия, полученные из фторборатных электролитов, отличаются хорошим сцеплением. При толщине 30 мкм и выше покрытия не имеют пор и обладают меньшими внутренними напряжениями.

6) **Сульфаматные.** Главным достоинством никелевых осадков, полученных из сульфаминовых электролитов, являются незначительные или, по крайней мере, меньшие, чем из других электролитов, внутренние напряжения.

## 7.10. Покрытие «черным никелем»

В некоторых случаях никелированные изделия должны иметь черный цвет. «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.

Черный никель состоит в основном из никеля, цинка и серы. Лучшие результаты получаются в присутствии роданистых солей: 60 г/л  $\text{NiSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 7,5 г/л  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; 15 г/л  $\text{NaCNS}$ .

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<sup>2</sup>.

## 7.11. Химическое никелирование

Наряду с широко применяемым электролитическим никелированием большое внимание уделяется химическому никелированию, осуществляемому без электрического тока – при помощи химического восстановителя. 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.

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.

Твердость химически восстановленного никеля повышается после 10-15 мин нагрева при температуре 400 °С до 800 кгс/мм<sup>2</sup>. Нагрев до более высокой температуры 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. 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 двуххлористого олова представляется возможным химическим методом покрывать никелем неметаллические изделия из кварца, ультрафарфора, пьезокерамики, германия, кремния, текстолита и др.

## **8. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КОБАЛЬТА И ЕГО СПЛАВОВ**

Для электроосаждения кобальта применимы те же электролиты, что и для никелирования – сульфатные, хлоридные, фторборатные, сульфатные.

Необходимо отметить, что покрытия из сплавов кобальта имеют более широкое применение, чем чисто кобальтовые покрытия, что объясняется в значительной степени техническими и экономическими соображениями. 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.

Промышленное применение получил богатый кобальтом сплав с вольфрамом и фосфором, поскольку такие сплавы сохраняют свою твердость при высокой температуре.

### ***Блестящие кобальтовые покрытия.***

Зеркально-блестящие покрытия можно получать при добавлении в сульфатаммониевокобальтовые электролиты блескообразователи.

Периодическое изменение направления тока обеспечивает получение блестящих покрытий в отсутствие блескообразователей.

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 электроосаждении 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.

Ферромагнитные свойства никелькобальтовых сплавов находятся в соответствии с их структурой. Магнитные свойства и, в частности, коэрцитивная сила никель-кобальтовых сплавов зависят от их состава.

## **9. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА**

Хотя технология электроосаждения железа была разработана свыше 100 лет назад 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.

Сравнительно широкое применение находит электролитическое производство железного порошка для металлургических целей.

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.

Для железнения применяются такие электролиты, как сульфатные, хлористые и фторборатные.

### **9.1. Сульфатные электролиты железнения**

Из сульфатных электролитов обычно получают гладкие, светло-серые 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.

## 9.2. Хлористые электролиты

Главным характерным отличием хлористых электролитов является пластичность осадков, полученных при температуре, превышающей 85 °С. Наибольшее распространение имеет электролит, состоящий из хлористых солей железа и кальция. При 25 °С из такого электролита получают 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<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O). При повышенной температуре и кислотности получают хорошие осадки при плотности тока 30 А/дм<sup>2</sup>.

Вместо хлористого кальция в электролит можно вводить хлориды щелочных и щелочноземельных металлов. Роль двуххлористого марганца в электролитах железнения 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<sub>3</sub>, BeCl<sub>2</sub> или CrCl<sub>2</sub> способствует получению более мягких и пластичных осадков.

## 9.3. Фторборатные электролиты

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.

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.

## 10. ХРОМИРОВАНИЕ

### 10.1. Общие сведения

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 распространения, являются высокая химическая стойкость и сопротивление механическому износу.

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 – сотысячных 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.

**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 блестящие части автомобилей, велосипедов, трамвайных и железнодорожных вагонов, различные измерительные приборы, водо- и паропроводную арматуру, 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. Хромирование такого инструмента, как сверла, метчики, развертки, дает вполне удовлетворительные результаты.

## **10.2. Некоторые особенности электроосаждения хрома**

По сравнению с другими гальваностегическими процессами хромирование имеет ряд существенных особенностей:

- в большинстве электролитов, применяемых в гальванотехнике, главным компонентом является соль осаждающегося металла; при промышленном хромировании главным компонентом электролита является хромовая кислота (точнее ее ангидрид);

- наряду с основным компонентом в электролите должны присутствовать в определенном соотношении посторонние анионы;

- 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.);

- 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;

- 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.

### **10.3. Состав хромового электролита и его режим**

Наиболее широкое применение для хромирования получил так называемый стандартный электролит, который готовят путем растворения в воде 250 г/л  $\text{CrO}_3$  и 2,5 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

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 предусмотрены другие электролиты на основе хромовой кислоты, в которые вместо сульфат-иона вводят фториды, сульфаты наряду с кремнефторидами, щелочь вместе с восстановителями. Хотя эти модифицированные электролиты 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. Зависимость удельной электропроводности, плотности и рН раствора от концентрации хромовой кислоты показана на рис. 10.1.

При 25 °С максимум электропроводности соответствует концентрации хромовой кислоты 375 г/л, а при 45 °С – 450 г/л. Отметим, что с повышением температуры электропроводность хромовых ванн растет по прямой линии.

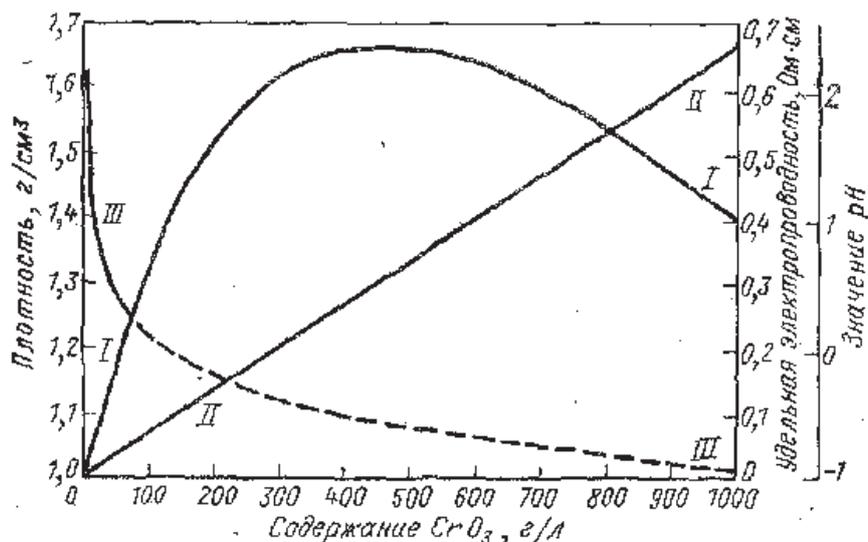


Рис. 10.1. Зависимость удельной электропроводности (I), плотности (II) и значений pH (III) раствора хромовой кислоты при концентрации от 0 до 1000 г/л при 25 °С

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. Однако повышение концентрации хромовой кислоты имеет и ряд отрицательных моментов: с увеличением концентрации хромовой кислоты при прочих постоянных условиях – содержание сульфатов, плотность тока и температура – выход по току падает.

Механические потери электролита в результате распыления выделяющимися на электродах газами и уноса выгружаемыми изделиями более ощутимы в концентрированных электролитах, чем в разбавленных.

Рассеивающая способность электролита с повышением концентрации хромовой кислоты при соблюдении постоянства соотношения концентраций ее и сульфатов уменьшается. Это происходит от того, что в более разбавленных растворах выход по току больше и меньше изменяется с изменением плотности тока.

На рис. 10.2 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.

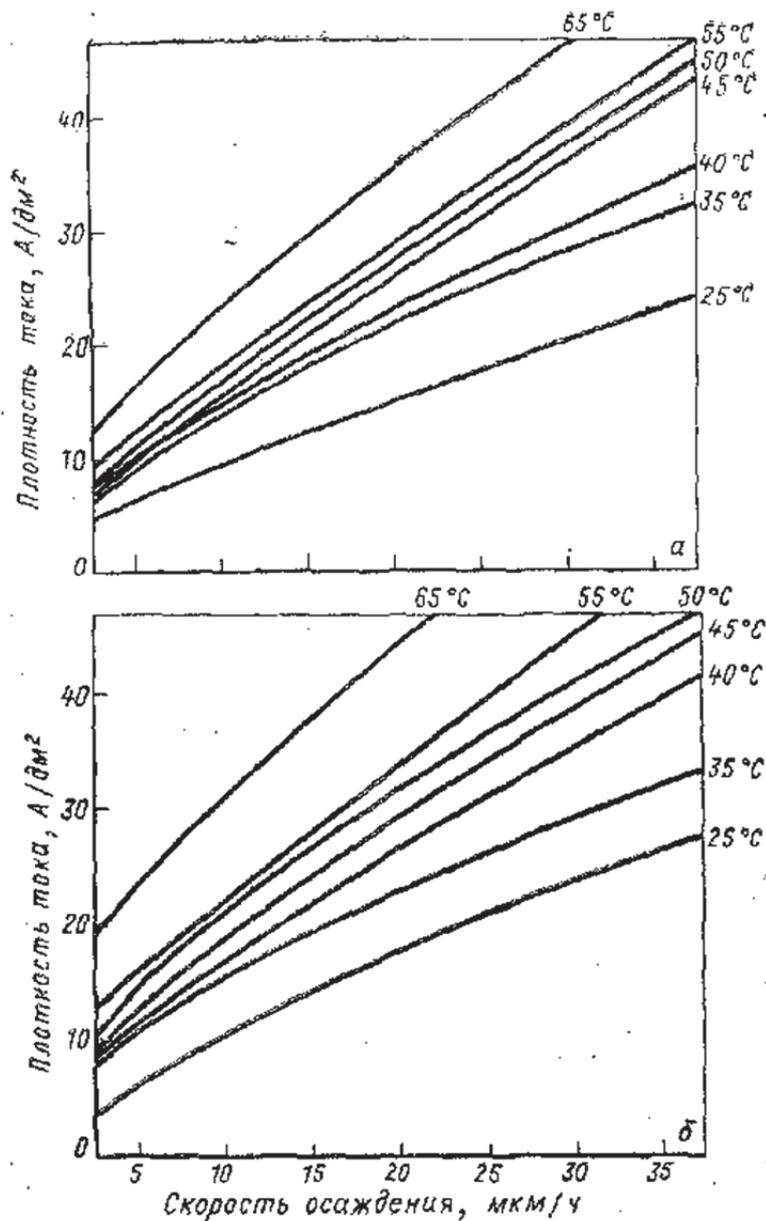


Рис. 10.2. Скорость осаждения хрома в зависимости от плотности тока и температуры (мкм/ч): а – в электролите состава 250 г/л  $\text{CrO}_3$ ; 2,5 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{CrO}_3 : \text{SO}_4 = 100 : 1$ ; б – в электролите состава 400 г/л  $\text{CrO}_3$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 4,0$  г/л;  $\text{CrO}_3 : \text{SO}_4 = 100 : 1$

#### 10.4. Влияние концентрации посторонних анионов

Существенную роль играет не абсолютное содержание сульфатов в хромовом электролите, а лишь отношение концентрации хромовой кислоты к сульфату и природа применяемых сульфатов заметно не сказывается. Так как разница между молекулярной массой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{SO}_4$  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. Для получения наилучшего выхода по току, расширения рабочего интервала, наилучшей рассеивающей и кроющей способности отношение  $\text{CrO}_3/\text{SO}_4$  должно быть в пределах 100-200.

В отношении кроющей способности получается незначительная разница в пределах изменения отношения  $\text{CrO}_3/\text{SO}_4$  от 200 до 100 и сильное ухудшение при  $\text{CrO}_3/\text{SO}_4 = 50$ .

### **10.5. 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.

Значительная концентрация железа суживает интервал получения блестящих осадков и влияет на рассеивающую способность. Сопротивление электролита увеличивается с повышением концентрации железа (следовательно, повышается необходимое напряжение).

Таким образом, присутствие железа в хромовом электролите нежелательно. Необходимо подчеркнуть еще то обстоятельство, что освободиться 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.

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.

### **10.6. Влияние температуры и плотности тока**

Ни в одном гальваниостегическом процессе температура и плотность тока не играют такой большой роли, как при электроосаждении хрома из растворов хромовой кислоты.

Влияние температуры на выход по току можно показать на таком примере: при плотности тока  $10 \text{ А/дм}^2$  выход по току при  $-6 \text{ }^\circ\text{С}$  равен  $60 \%$ , при  $0 \text{ }^\circ\text{С}$  –  $40 \%$ , при  $8 \text{ }^\circ\text{С}$  –  $30 \%$ , при  $60 \text{ }^\circ\text{С}$  –  $7 \%$ .

Внешний вид хромового осадка настолько чувствителен к температуре, при которой он получается, что колебания ее для установленного режима допускаются в пределах  $\pm 1-2 \text{ }^\circ\text{С}$ .

Особенно приходится считаться с этим обстоятельством при хромировании для декоративных целей, т.е. при получении блестящих слоев хрома. При несоблюдении этого условия получают матовые осадки хрома, которые с трудом поддаются полировке, а эта операция весьма удорожает хромирование.

Наиболее часто при хромировании применяют температуру  $45-50 \text{ }^\circ\text{С}$ . Эта температура считается наиболее приемлемой потому, что ей соответствует относительно широкий рабочий интервал и ее практически легко поддерживать постоянной при соответствующих плотностях тока (около  $10 \text{ А/дм}^2$ ). 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), 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. 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 матовым. 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.

## 10.7. 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 получают 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 Брииеля 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.

Содержание водорода в электролитическом хrome 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 нагреве. 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  $8 \cdot 10^{-7}$ - $14 \cdot 10^{-7}$  см. Высокая степень дисперсности блестящего хрома облегчает диффузию водорода и частичное внедрение его в кристаллическую решетку, вследствие чего расширяется параметр решетки.

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 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 объясняется своеобразными условиями кристаллизации. 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 соматоидов, сопровождающаяся объемными изменениями, которые и обуславливают 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.

Исследователями установлено, что, помимо устойчивой пространственно-центрированной кубической решетки, электролитический хром может иметь неустойчивую плотно упакованную гексагональную решетку и решетку типа  $\alpha$ -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  $\alpha$  -Mn через 230 дней после осаждения. Обе неустойчивые модифика-

ции 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 той или иной структурой определяется условиями электролиза. Эти условия в основном определяются температурой и плотностью тока, при которых электроосажден хром.

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.

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 температурная область соответствует молочным осадкам хрома (рис. 10.3 – 10.5).

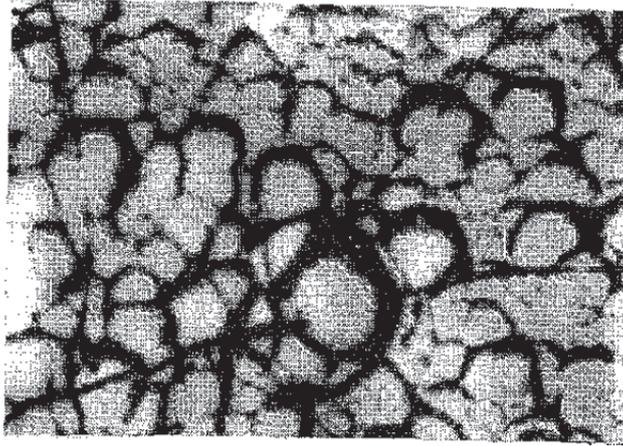


Рис. 10.3. Полублестящее твердое хромовое покрытие. x1000



Рис. 10.4. Толстое блестящее хромовое покрытие. x1000

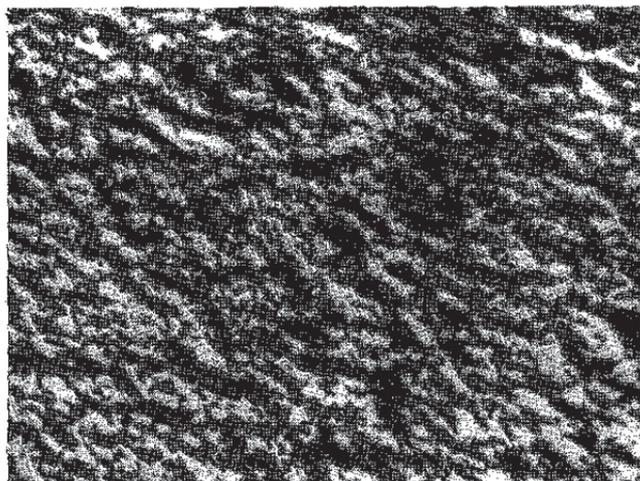


Рис. 10.5. «Молочное» без трещин хромовое покрытие, полученное при пониженной плотности тока и повышенной температуре. x1000

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%-м 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 трещины выходят на поверхность покрытия и, следовательно, рассматривая под микроскопом хромированную поверхность, нельзя получить полное представление о количестве трещин в покрытии.

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.

Между показателями твердости и износостойкости хромовых осадков однозначной взаимосвязи нет. В значительной степени это объясняется различными методами испытания твердости и износостойкости.

Было установлено, что твердость хромовых осадков, полученных из разбавленного электролита (150 г/л CrO<sub>3</sub>), существенно превышает твердость осадков из ванн средней концентрации (250 г/л CrO<sub>3</sub>) 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.

В стандартной ванне (250 г/л CrO<sub>3</sub>) область температур и плотностей тока для получения осадков высокой твердости (>1000 кгс/мм<sup>2</sup>) уже, чем в разбавленной ванне (150 г/л CrO<sub>3</sub>), и лежит при более низких температурах. Максимальная твердость покрытий из ванны средней концентрации достигается хромированием при 20 А/дм<sup>2</sup> и 35 °С (1138 кгс/мм<sup>2</sup>), а при 60 А/дм<sup>2</sup> и 45 °С она составляет 1176 кгс/мм<sup>2</sup>. При работе с разбавленной ванной область наиболее твердых покрытий (1000 кгс/мм<sup>2</sup>) расширяется, захватывая зону более высоких температур (55 °С). Максимальная твер-

дость покрытий из разбавленной ванны: при 10 А/дм<sup>2</sup> и 35 °С составляет 1206 кгс/мм<sup>2</sup>; при 30 А/дм<sup>2</sup> и 55 °С – 1186 кгс/мм<sup>2</sup>.

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<sup>2</sup>.

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 превышает 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.

Исследование показало, что все покрытия с высокими показателями износостойкости (50 мм<sup>-3</sup>) при истирании сверхтвердым сплавом со смачиванием поля износа 0,5%-м раствором K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> и скорости скольжения около 1,6 м/с характеризуются твердостями в интервале 650-925 кгс/мм<sup>2</sup>. При этом у осадков с твердостью в пределах 650-925 кгс/мм<sup>2</sup> 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.

## 10.8. Пористое хромирование

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.

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.

*Механический 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 преимущественно 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, вследствие чего происходит их расширение и углубление.

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.

При температуре электролита 55 °С плотность тока почти не оказывает влияния на структуру хромовых осадков (рис. 10.6).

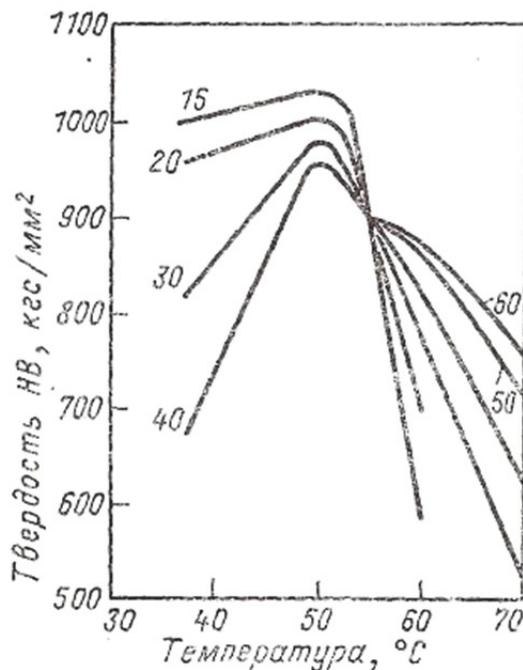


Рис. 10.6. Влияние температуры и плотности тока на твердость хромовых покрытий. Цифры на кривых указывают плотность тока в А/дм<sup>2</sup>

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.

Решающее значение при анодном травлении имеет количество электричества, отнесенное к единице поверхности, условно названное интенсивностью травления. На рис. 10.7 показаны поверхность и поперечное сечение хрома после различного анодного травления (температура хромирования 60 °С, плотность тока при хромировании 50 А/дм<sup>2</sup>, при анодном травлении 32 А/дм<sup>2</sup>). Количество растворенного хрома при анодном травлении пропорционально продолжительности (интенсивности) травления.

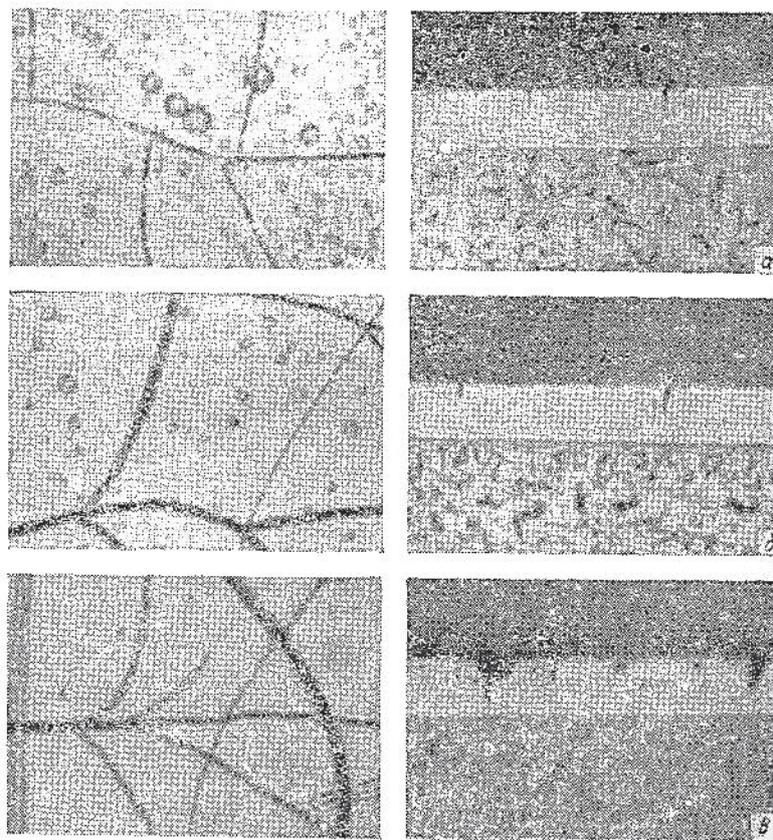


Рис. 10.7. Влияние интенсивности анодного травления на структуру поверхности и поперечное сечение хрома, электроосажденного при 60 °С (x125): а – 96 А\*мин/дм<sup>2</sup>; б – 160 А\*мин/дм<sup>2</sup>; в – 320 А\*мин/дм<sup>2</sup>

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, подповерхностных, сравнительно узких каналов.

Наиболее вероятной причиной предпочтительного растворения хрома в трещинах является меньшая анодная стойкость наиболее деформированных участков хрома – они обладают наиболее электроотрицательным потенциалом. Чем больше поверхность хрома в трещинах, приходящаяся на 1 см<sup>2</sup> 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<sup>VI</sup> составляет 106-108 %.

На конечный результат анодной обработки хромированных изделий решающую роль играет режим хромирования, главным образом, температура электролита (рис. 10.8).

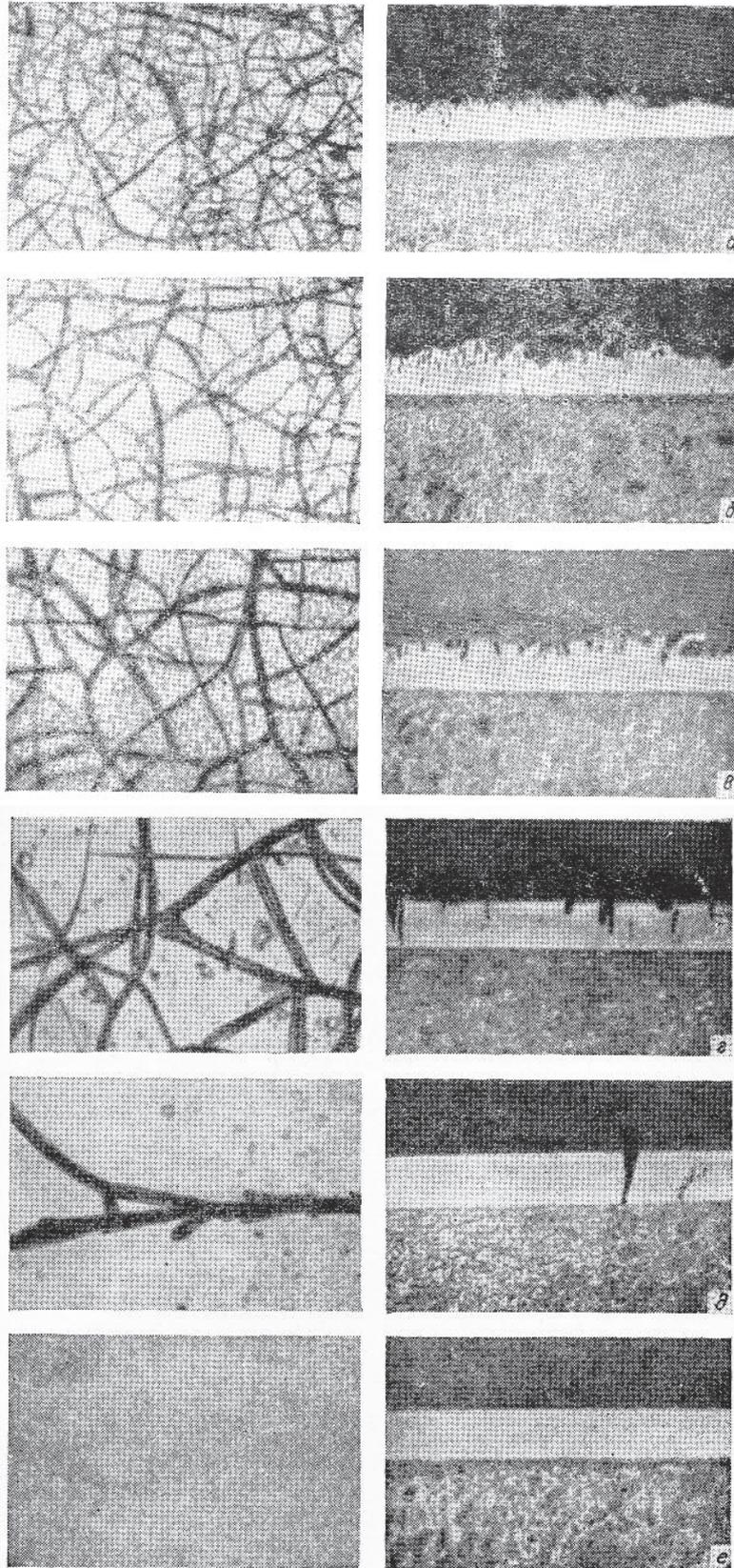


Рис. 10.8. Влияние температуры хромирования на структуру пористого хрома (x125): а – 45 °С; б – 50 °С; в – 55 °С; г – 60°С; д – 65 °С; е – 70 °С

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 мкм.

### **10.9. Защитно-декоративное и комбинированное хромирование**

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 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 от возможности воздействия на него окружающей среды.

**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  $\text{CrO}_3$  при весовом отношении  $\text{CrO}_3 : \text{SO}_4 = 100-300$ . Коррозионная стойкость хромовых покрытий определяется по количеству коррозионных центров, приходящихся на  $1 \text{ см}^2$  поверхности.

Испытания проводят в коррозионной камере при распылении 3%-го раствора хлористого натрия и путем переменного погружения в водопроводную воду.

Самой незначительной коррозионной стойкостью обладают осадки, полученные при повышенной плотности тока – порядка  $50 \text{ А/дм}^2$ .

Наиболее коррозионностойкие покрытия получаются при повышенной температуре ( $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и низкой плотности тока ( $30 \text{ А/дм}^2$ ).

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.

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  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  и плотности тока  $30 \text{ А/дм}^2$ , толщина осадка не менее 20 мкм;

б) *блестящего осадка хрома* при 50-55 °С и плотности тока 45-55 А/дм<sup>2</sup>; 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<sup>2</sup> 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.

*Комбинированное хромирование* применяют 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.

## **11. СЕРЕБРЕНИЕ**

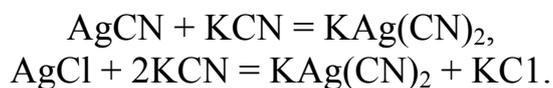
### **11.1. Свойства и области применения серебряных покрытий**

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 недавнего времени серебрение преимущественно применяли для декоративной отделки столовых приборов, предметов искусства и в ювелирном деле. Позднее процесс получил разнообразное и всевозрастающее 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.

## 11.2. 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:



Как следует из этих уравнений, при растворении хлористого серебра в цианиде в электролите образуется эквивалентное серебру количество хлористого калия. К некоторым достоинствам электролитов, содержащих хлористый калий, можно отнести их большую электропроводность (примерно в 1,8 раза больше чисто цианистых, т.е. не содержащих хлоридов). Можно рассчитывать, что такие электролиты обладают несколько лучшей рассеивающей способностью.

Для приготовления электролитов серебрения 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.

## 11.3. 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 обуславливает полосатые или точечные покрытия. Прозрачный раствор, полученный декантацией, используют из расчета 0,3 мл/л электролита серебрения. Осадки с зеркальным блеском при этом не получают, 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.

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.

При температуре 25-30 °С в рабочей ванне рекомендуется поддерживать плотность тока 0,5 А/дм<sup>2</sup>, при более высокой температуре и перемешивании можно плотность тока повысить до 1 А/дм<sup>2</sup>. По сравнению с натриевыми солями калиевые соли позволяют применять повышенную плотность тока: при этом структура покрытий не ухудшается.

#### **11.4. Серебрение стальных изделий для антифрикционных целей**

В годы второй мировой войны и в послевоенные годы серебро начали 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.

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 поверхности смазывающие свойства. Так как для электроосаждения толстых слоев требуется продолжительное время, то его осуществляют при высокой плотности тока вплоть до 150 А/дм<sup>2</sup>, 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/дм<sup>2</sup>. Перемешивание осуществляют путем вращения покрываемых изделий: чистота покрытия в значительной степе-

ни обеспечивается непрерывной фильтрацией и выбором подходящего блес-кообразователя.

### **11.5. 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.

### **11.6. Обработка серебряных изделий до блеска**

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 – серебряные 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<sup>2</sup>, катодная плотность тока 2 А/дм<sup>2</sup>, продолжительность обработки 2 мин.

При этих условиях удаляется с покрытых изделия 2,5 мкм серебра. Обработываемое покрытие должно быть мелкокристаллическим; грубокристаллические или загорелые покрытия после такой обработки не становятся блестящими.

## **12. ЗОЛОЧЕНИЕ**

### **12.1. Свойства и области применения золотых покрытий**

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 обуславливает 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.

Золочение 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:

- сопротивление тускнению и коррозионному воздействию различных химических агентов;
- низкое значение и постоянство переходного электросопротивления;
- сопротивление окислению при высоких температурах;
- 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.

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 паяемости. Поэтому при легировании золотых покрытий необходимо сохранить минимально необходимое содержание золота.

## 12.2. Основные компоненты электролитов

Чаще применяются калиевые (реже натриевые) цианистые комплексы с определенным содержанием свободного цианида. Золото находится обычно в виде дицианоаурата  $\text{KAu}(\text{CN})_2$ .

Также применяются так называемые кислые цианистые электролиты, в которых отсутствует свободный цианид и так называемые щелочные электролиты, содержащие 15-30 г/л свободного цианида. Щелочные электролиты 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.

### 12.3. Рабочие условия

В ваннах цианистого золочения допускается очень ограниченная плотность тока, порядка одной десятой, или нескольких десятых ампер на 1 дм<sup>2</sup>. 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<sup>2</sup>) или наносятся не очень тонкие покрытия (не меньше 0,5 мкм). Колебания значений рН должны быть в пределах ±0,5.

В некоторых случаях прибегают к периодическому изменению направления тока с целью более равномерного распределения толщины покрытия по поверхности.

Как щелочные, так и кислые электролиты весьма чувствительны к температуре.

Высокая стоимость золота обуславливает 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.

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 свинца, мышьяка или сурьмы могут быть причиной ухудшения качества покрытий – потемнение цвета, образование губчатых или рыхлых покрытий. Золотые покрытия, содержащие больше 2 % никеля 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.

#### **12.4. Аноды**

Примерно 80 % анодов при золочении в щелочных цианистых электролитах нерастворимы и 4/5 из них изготавливают 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 электролитах 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 %.

## 12.5. 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%-ю (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 хлористой ванне, после чего наносят предварительный слой золота и, наконец, подвергают золочению в более концентрированной ванне до нужной толщины.

Бериллиевая, теллуристая и свинцовистая бронза очень чувствительна 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.

После каждой химической или электрохимической обработки требуется весьма тщательная промывка в проточной воде.

## 12.6. Толщина золотых покрытий

При электролизе выбирают различную толщину покрытий в зависимости от условий эксплуатации и назначения покрываемых объектов:

- 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;
- для малонагруженных контактов может быть достаточно 2,5-5,0 мкм золота;
- для контактов, которые должны обладать большим сопротивлением механическому износу и коррозии, должны иметь толщину золотого покрытия в пределах 7,5-20 мкм.

## **13. 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.

### **13.1. Гальваническое покрытие алюминия и его сплавов**

Цель гальванических покрытий алюминия и его сплавов – сочетать ряд цепных 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 выполняют 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:

- цинкатный;
- анодирование в фосфорной кислоте;
- 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), предупреждающей поверхность от повторного окисления.

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 селитровой соли, а также азотнокислого натрия.

Двукратное цинкование методом погружения часто обеспечивает лучшее сцепление между алюминиевой основой и гальваническим покрытием. После 10-15 с 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.

**Анодирование в фосфорной кислоте** применяют 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 тока 1,0-2,0 А/дм<sup>2</sup>, 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. 13.1).



Рис. 13.1. Микрофотография алюминиевого образца, подвергнутого анодированию в фосфорной кислоте и последующему меднению и никелированию

Металл на оксидированном в фосфорной кислоте алюминии начинает осаждаться в порах в виде тонкодисперсных волокон, которые потом срастаются между собой, перебрасывая мостки через пленку. То обстоятельство, что сама окисная пленка прочно сцеплена с основой, обеспечивает также прочное сцепление с гальваническим покрытием.

*При предварительном нанесении на алюминиевые изделия тончайших цинковых и латунных покрытий* обезжиренные изделия после промывки травят в течение 5 с в 5%-й HF и осветляют в HNO<sub>3</sub> (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 электроосаждения, чрезвычайно тонки и на них необходимо наносить первый слой металла из такого электролита и при таком режиме, чтобы их не повредить.

При защитно-декоративном хромировании изделия после меднения покрывают никелем и хромом по общепринятой технологии – либо с про-

межуточной полировкой со всеми вспомогательными операциями, либо без них, если покрытие осуществляется в ваннах с блеекообразователями. Вместо меднения в цианистом электролите можно при защитно-декоративном хромировании начинать с латунирования.

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. 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<sub>3</sub> в отношении 1 : 5. Хромирование осуществляют в обычном электролите при температуре 60±2 °С по режиму: первые 5 мин при плотности тока 35-45 А/дм<sup>2</sup>, вторые 5 мин 45-65 А/дм<sup>2</sup>, остальное время 65-80 А/дм<sup>2</sup>.

**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.

Помимо основных компонентов, в рабочий электролит вводят блеекообразователь. 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 серебруют 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  $1,5-2 \text{ А/дм}^2$ . В этих ваннах выход металла по току небольшой и наблюдается интенсивное выделение водорода. В третьей ванне поддерживается плотность тока  $0,5 \text{ А/дм}^2$  и процесс длится до получения слоя серебра заданной толщины.

Для легких условий эксплуатации можно ограничиться толщиной серебряного слоя 12,5 мкм, для средних условий эксплуатации – 25 мкм, а для жестких условий – 50 мкм.

**Покрывание 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 при температуре  $65-70 \text{ }^\circ\text{C}$  и плотности тока  $0,3-0,5 \text{ А/дм}^2$ .

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.

Промышленное применение получило **лужение алюминиевых поршней** (для целей притирки) методом погружения их в раствор станната натрия или калия.

### **13.2. Гальваническое покрытие магниевых сплавов**

Малая плотность, высокая удельная прочность, хорошая обрабатываемость резанием и большие сырьевые ресурсы служат основанием к всё большему применению магния и его сплавов в различных областях народного хозяйства.

Применение магниевых сплавов в качестве конструкционного материала позволяет существенно сократить массу изготавливаемых деталей. Так, при замене алюминиевых сплавов она сокращается на 20-30 %, а стали и чугуна – на 50-75 %. С этой точки зрения целесообразно изготавливать из магниевых сплавов такие элементы конструкций, как картеры, масло-сборники, корпуса 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 подвер-

гаться значительной пластической деформации. Это свойство магниевых сплавов особенно ценно при эксплуатации различных колес, шкивов, поршней, движущихся кареток и т.п.

Наиболее существенной причиной, сильно ограничивающей область применения магния и его сплавов, является плохое сопротивление коррозии.

Наиболее распространенный метод защиты от коррозии магниевых сплавов сводится к химическому или электрохимическому оксидированию, чаще с дополнительной окраской и смазкой.

**Подготовка поверхности магниевых сплавов** сводится к необходимости предварительного удаления окисной пленки и нанесения тонкого промежуточного слоя цинка методом погружения в раствор пиррофосфата 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 нанесении 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.

**Травление.** После обезжиривания образцы тщательно промывают в проточной воде и травят для удаления окисной пленки.

**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.

**Контактное цинкование.** При определенном значении рН окислы и гидроокись растворяются в пиррофосфате натрия, а при нахождении в растворе пиррофосфата 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. По контактно вытесненному цинковому слою толщиной около 3 мкм наносят, если нужно, слои никеля и хрома.

После меднения и никелирования образцы полируют и из обычного электролита наносят слой хрома толщиной 1-2 мкм.

## **14. ХИМИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ (ОКРАШИВАНИЕ) МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ**

### **14.1. Электрохимическое оксидирование алюминия и его сплавов**

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 получили 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.

### **14.2. 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.

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.

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. 14.1).

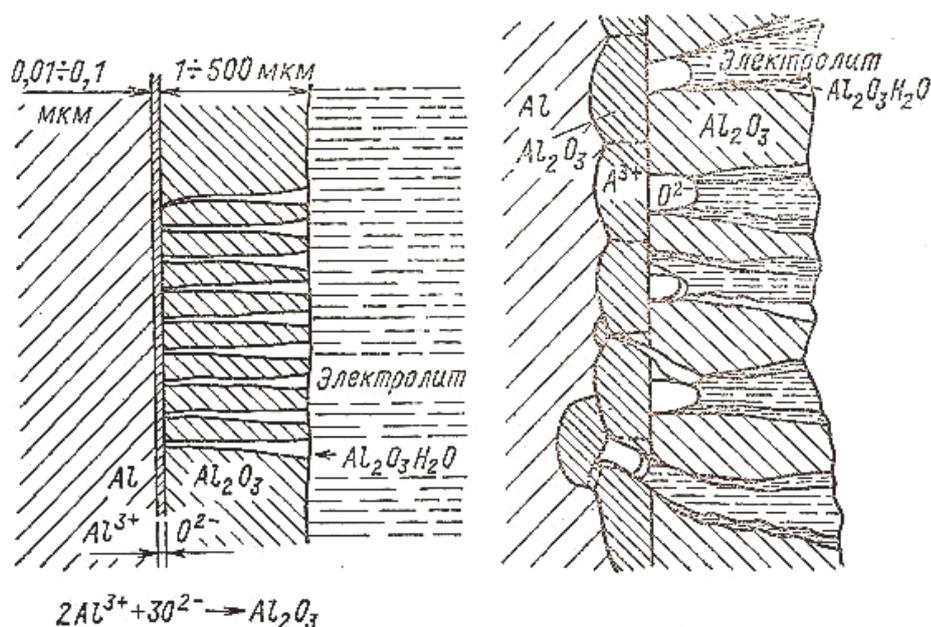


Рис. 14.1. Схема строения окисной пленки на алюминии, полученной при анодировании в серной кислоте

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  $Al(OH)$  и  $AlO(OH)$ . Эти компоненты анодной пленки на алюминии получают 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 погружение 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 рН наполнителя. Оптимальные защитные свойства имеют пленки после наполнения их в хроматном растворе с рН в пределах 6-7.

На процесс оксидирования оказывают влияние следующие факторы:

1) **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%-я  $H_2SO_4$ .

2) **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<sup>2</sup>, напряжение увеличивается весьма незначительно. Это дает основание считать, что при более высокой плотности тока получают 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.

3) **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 получения пленки определенной толщины с повышением температуры плотность тока должна быть повышена.

На рис. 14.2 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/дм<sup>2</sup>, а при 21°С и том же напряжении плотность тока повышается до 1,7 А/дм<sup>2</sup>. Ускоренный процесс анодирова-

ния проводится при 30 °С и плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup>. Чаще применяют комнатную температуру и плотность тока 1-2 А/дм<sup>2</sup>.

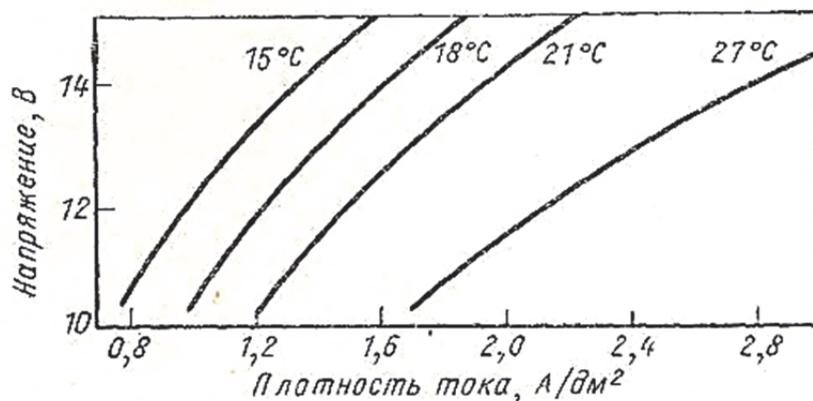


Рис. 14.2. Зависимость между напряжением и плотностью тока при сернокислотном анодировании чистого алюминия в пределах 15-27 °С

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.

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 свойства). 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 электропро-

водность, 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 силу тока. Устанавливаемое при этом напряжение поддерживают в дальнейшем для оксидирования изделий различной формы. При этом необходимо учесть влияние температуры электролита на устанавливаемое 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.

### 14.3. Основные свойства окисных покрытий на алюминии

К основным свойствам окисных покрытий относятся:

1) **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. 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.

2) **Твердость.** 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/дм<sup>2</sup> или серной кислоте при

14 °С и 2,5 А/дм<sup>2</sup> твердость, по Виккерсу, составляет в среднем 770 кгс/мм<sup>2</sup>, 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/см<sup>2</sup>. С повышением содержания в алюминиевых сплавах, например меди и кремния, твердость при прочих условиях понижается. Однако решающую роль играет технология процесса.

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.

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 такой температурой и скоростью, чтобы поддерживать температуру деталей в пределах 4-5 °С.

#### **14.4. Электролитическое оксидирование в хромовокислом электролите**

Для оксидирования алюминия и его сплавов применяют 50-55 г/л разбавленные и концентрированные растворы хромовой кислоты. 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/дм<sup>2</sup>. 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 однородных сплавов ведут при плотности тока 0,3-0,5 А/дм<sup>2</sup> и температуре 36±2 °С, обработку гетерогенных сплавов – при плотности тока 0,4-2,5 А/дм<sup>2</sup> 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/дм<sup>2</sup>. 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. Сравни-

тельные коррозионные испытания такого типа изделий, оксидированных в серноокислом, щавелевоокислом и хромовоокислом электролитах, показали, что только в последнем случае не наблюдается коррозии на участке сварки и прочность сварного шва почти не изменяется. В образцах, анодированных в серноокислом и щавелевоокислом электролитах, прочность сварного шва после коррозионных испытаний снизилась.

В качестве катодов при оксидировании используют алюминий марки А000, нержавеющей сталь типа 1Х18Н9Т или графит.

В процессе оксидирования в электролите уменьшается концентрация свободной хромовой кислоты, что приводит к ухудшению качества окисной пленки. Контроль содержания хромовой кислоты может быть осуществлен либо химическим анализом, либо определением электропроводности раствора.

#### **14.5. Электрохимическое оксидирование в щавелевоокислом электролите**

Обычно применяют 2-10%-й раствор щавелевой кислоты, в который иногда добавляют органические вещества (янтарную, уксусную кислоты) или окислители (перманганат, хромат, хромовый ангидрид). Декоративное оксидирование ведут при плотности тока 1-3 А/дм<sup>2</sup>, напряжении на ванне 50-90 В и температуре электролита 30±3 °С в течение 30-40 мин. При этих условиях можно обрабатывать алюминиевые сплавы, содержащие около 6 % Сu 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%-м растворе щавелевой кислоты при температуре 20-30 °С и начальной плотности тока 3 А/дм<sup>2</sup>. 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 рН = 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 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.

#### **14.6. 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<sup>2</sup> 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<sup>2</sup> получать на сплаве АМг пленки черного цвета, АМц – серого и на Д1Т – серо-голубого цвета.

Микротвердость пленок толщиной 30-90 мкм, полученных на техническом алюминии АД1 при 20 °С и плотности тока 3 А/дм<sup>2</sup>, достигает 460 кгс/мм<sup>2</sup>, на сплаве АМг – около 500 кгс/мм<sup>2</sup>, на сплаве В95 – около 200-250 кгс/мм<sup>2</sup>. С понижением температуры электролита микротвердость увеличивается.

Электролит корректируют, добавляя сульфосалициловую и щавелевую кислоты. Серная кислота при электролизе почти не расходуется.

#### 14.7. 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 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.

Исследован и разработан процесс глубокого анодирования при пониженной температуре электролита и обрабатываемых деталей. Электролиз ведут в 20%-м 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<sup>2</sup>, в случае интенсивного охлаждения ее можно повысить до 5-10 А/дм<sup>2</sup>. Напряжение на ванне по мере увеличения толщины 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 хладагенты или воду, предварительно охлажденную до  $-3 \pm 0$  °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 большую толщину и твердость, чем на других деформированных сплавах. Микротвердость ( $\text{кгс}/\text{мм}^2$ ) 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 два-три раза ниже, чем на деформируемых сплавах АВ, АК4, В95, АМг-5ВМ. Износостойкость деформируемых сплавов также относительно ниже.

Электроизоляционные окисные пленки получают в 15-20%-м растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при температуре от  $-5$  до  $+2$  °С и анодной плотности тока  $5 \text{ А}/\text{дм}^2$ . Электрический режим процесса устанавливают с учетом материала, из которого изготовлены обрабатываемые детали.

#### **14.8. 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 про-

мыть 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.

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 адюминиевомагниевого 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. После чего их промывают в проточной холодной воде. Анодирование осуществляют в 15-20%-й серной кислоте при плотности тока 0,7-1 А/дм<sup>2</sup> и температуре 20-25 °С в течение 15-20 мин.

Свежеоксидированные и тщательно промытые в холодной воде изделия погружают в водный раствор красителя.

Окрашенные детали промывают холодной проточной водой. Неудачную цветную пленку можно удалить путем кратковременного погружения в 50%-ю HNO<sub>3</sub> 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 удастся получить с помощью органических красителей.

#### **14.9. 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 несколько 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. Большого 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<sup>2</sup>, продолжительность 20-45 мин; толщина получаемой пленки от 5 до 25 мкм.

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<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 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<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и 60 г/л MgSO<sub>4</sub>\*7H<sub>2</sub>O. Получающаяся на поверхности пленка имеет толщину 3-5 мкм и темно-коричневую до черной окраску. На холоде 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 получают пленки очень мягкие. Это объясняется свойствами природных минералов

## 15. ФОСФАТИРОВАНИЕ

### 15.1. 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). Примерный состав соли МАЖЕФ: 18-20 % Mn, 0,14-0,15 % Fe<sup>2+</sup>, 2,0-2,5 % Fe<sup>3+</sup>, 60-70 % PO<sup>3-</sup>, 1 % SO<sub>4</sub>, следы Ca, 1-2 % вода.

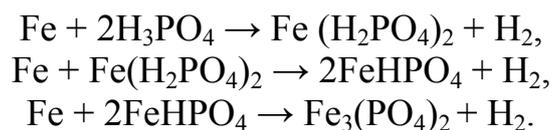
Водный раствор этой соли подвергается гидролизу



При нагревании до температуры кипения гидролиз идет дальше



Как известно, при взаимодействии железа с фосфорной кислотой образуются одно-, двух- и трехзамещенные фосфаты и выделяется водород:



Параллельно может идти диссоциация



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 получают 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.

## 15.2. 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 прекращению 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<sup>2</sup> поверхности металла составляет 120-140 г. Как было указано, в этом растворе не удастся 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

$$A \text{ (кг)} = (30 - n) * V / 1000,$$

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. 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%-м растворе соляной кислоты или в 15-20%-м горячем растворе NaOH. При повторном фосфатировании получаются более крупнокристаллические пленки с пониженной защитной способностью.

### **15.3. Ускоренное фосфатирование**

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%-й 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. По-

сле второго фосфатирования детали погружают на 2-3 мин в горячий мыльно-содовый раствор, затем пленку сушат и пропитывают минеральным маслом.

#### **15.4. 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. Для повышения стойкости стальных деталей против коррозии их обрабатывают в течение 5-15 мин в 5-10%-м 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%-й 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.

### **16. ПЛАЗМЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ**

#### **16.1. Преимущества плазменной технологии получения покрытий**

К первой группе преимуществ можно отнести следующие:

- универсальность плазменного метода;
- легкость управления процессом получения покрытия: энергетические характеристики плазмы можно менять в зависимости от требований технологии в процессе получения покрытия;
- возможность нанесения покрытий на большие и малые поверхности, на изделия сложной формы;
- в процессе напыления покрываемая поверхность нагревается до сравнительно небольших температур, что позволяет сохранять особенности структуры и свойства материала основы.

Ко второй группе преимуществ относятся следующие:

- в плазменных горелках используются, как правило, газы, не содержащие кислорода, что уменьшает окисление напыляемого материала и материала основы;

- плазменная струя имеет значительно более высокую температуру, чем пламя, образующееся в результате сгорания ацетилена;
- плазменные покрытия имеют более высокую плотность и лучшее сцепление с основой.

## **16.2. Получение плазменной струи. Плазмообразующие газы**

Для получения плазменной струи используют электрическую дугу постоянного тока. Строение дугового разряда довольно сложное, однако в первом приближении его можно представить состоящим из трех областей: катодной, анодной и области плазмы.

Устройство для получения плазменной струи называют плазмотроном, которое, как правило, состоит из трех основных частей: водоохлаждаемых медного анода, вольфрамового катода и расположенного между ними изолятора. Схемы плазмотронов и их конструктивные особенности широко описаны в литературе. Эти схемы можно классифицировать следующим образом:

- по способу стабилизации дугового разряда (одно- и двухатомные газы, вода);
- по способу подачи газа в дуговой промежуток (тангенциальный, радиальный);
- по типу электрической дуги – плазменная струя и плазменная дуга (дуга между электродом горелки и обрабатываемым изделием);
- по способу подачи распыляемого материала (порошок, проволока, керамические прутки, керамическая проволока).

Характеристики плазменной струи в значительной мере определяются выбором плазмообразующего газа. В технологии нанесения покрытий наиболее распространенными плазмообразующими газами являются аргон, азот, водород, гелий.

Основными характеристиками плазменной струи являются средне-массовые мощность, температура и скорость плазменного потока.

Нагрев газа плазменной струи происходит главным образом за счет энергии, выделяющейся в столбе дуги.

При увеличении тока дуги температура и мощность газа возрастают, а КПД не меняется. Расход газа приводит к увеличению среднемассовой температуры и возрастанию мощности струи и КПД нагрева. С увеличением длины дуги температура и мощность газа возрастают, стремясь к некоторому пределу, а КПД нагрева имеет максимум.

### 16.3. Технологическое оборудование для нанесения плазменных покрытий

Плазменные покрытия наносят обычно на воздухе в специальном шкафу с вытяжной вентиляцией или в герметичной камере с контролируемой атмосферой, чаще всего с нейтральной.

Для напыления плазменных покрытий необходим комплекс оборудования, которое удобно расположить в трех отделениях – подготовительном, технологическом, контроля и исследования покрытий.

**В подготовительном** располагают пескоструйный аппарат, предназначенный для предварительной подготовки поверхности основы, сушильный шкаф для удаления влаги в исходных порошковых материалах, установку для фракционного рассева порошковых материалов с набором сит, устройство для смешивания исходных порошковых материалов, вспомогательное оборудование и т.д.

**В технологическом отделении** размещают источник питания постоянного тока или сварочный преобразователь, пульт управления и контроля процессом напыления, плазменные горелки, шкаф с вытяжной вентиляцией, где находится покрываемое изделие и происходит процесс нанесения покрытия, герметичная камера с вакуумной станцией для предварительной откачки и подготовки нужной для напыления атмосферы.

В отделении контроля и исследования покрытий находится оборудование, позволяющее определять характеристики покрытий.

### 16.4. Формирование плазменных покрытий

Процесс формирования плазменных покрытий складывается из ряда стадий, которые в дальнейшем определяют их свойства:

- **транспортировка распыляемого материала в плазменную струю.** В случае порошкового варианта определенная порция порошка с помощью дозатора подается в плазменную струю. В случае проволочного (пруткового) варианта материал с определенной скоростью специальным механизмом подается в плазменную струю;

- **взаимодействие распыляемого материала с плазменной струей и окружающей атмосферой.** В случае порошкового варианта частицы разгоняются струей плазмы до высокой скорости и одновременно нагреваются до температуры их плавления или размягчения. В случае проволочного варианта на этой стадии конец прутка, введенный в струю плазмы, разогревается и плавится, после чего распыляется струей плазмообразующего газа. Результатами взаимодействия распыляемого материала с окружающей атмосферой являются изменение его химического состава и газонасыщение;

- *соударение разогретых частиц с подложкой (основой)*, в результате чего частицы расплющиваются, сцепляются с поверхностью основы, далее друг с другом, образуя покрытие.

## **16.5. Свойства плазменных покрытий и области их применения**

*Плотность плазменных покрытий* меньше теоретической плотности напыляемого материала. Причинами появления пористости в напыленном слое являются неоднородность потока частиц (их различная степень разогрева), возможность упругой деформации при ударе о поверхность, недостаточная пластичность частиц в момент удара и т.д.

*Изменение химического состава материалов при напылении.* Если при напылении металлических плазменных покрытий происходит насыщение их активными газами, то при напылении карбидов, боридов, нитридов изменяется содержание в них углерода, бора, азота.

*Прочность и теплопроводность плазменных покрытий.* Прочность покрытия и его сцепление с основой зависят от многих факторов, одним из которых является толщина самого покрытия. По мере роста толщины покрытия в нем накапливаются остаточные напряжения и вследствие этого падает прочность. Изменяя режим напыления, можно регулировать прочность покрытия. По мере роста толщины покрытия его теплопроводность понижается, температура в контакте увеличивается и прочность самого покрытия растет.

Перенос тепла в плазменных покрытиях осуществляется следующим образом:

- электронами по телу самих металлических частиц, составляющих покрытие, а также на участках сцепления (приваривания), где образовались прочные металлические связи между частицами при напылении;
- решеточной или фононной теплопроводностью в частицах, что имеет существенное значение для неметаллических покрытий, особенно окисных, и по химическим связям между частицами;
- фотонами излучения, в порах покрытия, если оно нагрето до высокой температуры;
- теплопроводностью газа, заключенного в порах покрытия.

*Напряжения в плазменных покрытиях.* Процесс формирования плазменных покрытий сводится к постепенному наслаиванию отдельных частиц, нагретых до температуры плавления, на практически холодную или предварительно незначительно нагретую основу. В результате этого в напыленном покрытии возникают остаточные напряжения сжатия и растяжения. Они могут привести к растрескиванию покрытия, отслоению его от материала основы или в случае нанесения покрытия на тонкостенную основу привести к деформации последней.

Возникновение сложного поля остаточных напряжений зависит от неравномерного распределения наносимого материала в струе и неравномерного нагрева детали вследствие местного характера действия источника напыления. Кроме того, на него влияют особенности формы и размеры самой защищаемой детали. Остаточные напряжения рассчитывают на основании распределения температурных полей в детали в момент времени, соответствующий нулевым напряжениям в покрытии, т.е. во время его образования.

Плазменные покрытия получили распространение в самых различных отраслях техники. Кроме ракетной техники и машиностроения, где плазменные покрытия впервые нашли свое применение, их стали использовать в атомной энергетике, металлургии, в микро- и радиоэлектронике, авиастроении, технологии производства композиционных материалов.

### **16.6. Особые случаи применения плазменного напыления**

**Получение композиционных материалов.** Плазменная технология позволяет создавать принципиально новые материалы, композиционные свойства которых могут более чем на порядок превосходить свойства известных и широко применяемых материалов. К основным преимуществам плазменного получения волокнистых композиционных материалов следует отнести ограниченную длительность термического и механического воздействия матрицы на армирующие волокна ( $10^{-2}$ - $10^{-4}$  с), возможность равномерного распределения волокон и их четкую ориентацию. Кратковременность воздействия позволяет ограничивать развитие процессов рекристаллизации, диффузионного массопереноса и образования зародышей новых фаз, что ведет к дроблению волокна при нагружении и разупрочняет композиционный материал.

#### ***Напыление твердых неплавящихся в плазменной струе материалов.***

Практически вопрос о распылении твердых частиц типа алмаза встал при изготовлении абразивного инструмента плазменной технологией. При перегреве материалов, подобно алмазу, необратимо теряются его свойства. Традиционная плазменная технология предполагает, что распыляемые частицы находятся в жидком или высокопластичном состоянии, для рассматриваемого случая они должны быть в твердом состоянии. Поэтому при нанесении и закреплении таких материалов имеется ряд особенностей, к которым прежде всего относятся энергетические условия образования сцепления между твердыми частицами и более пластичной подложки.

Деформация подложки и частицы в момент удара вызывает генерацию и выход новых дислокаций на поверхность контакта. В условиях плазменного напыления в результате высокоскоростной ударной деформации приконтактных поверхностей происходит активация атомов, доста-

точная для образования связи частицы с подложкой. Однако экспериментально показано, что все твердые частицы отскакивают от поверхности подложки, так как энергия образовавшихся связей намного меньше энергии упругой отдачи, поэтому для закрепления твердых частиц на подложке необходимо стремиться к уменьшению энергии упругой отдачи. Этого достигают путем плакирования твердых частиц металлической оболочкой. Оболочка, расплавляясь в плазменной струе, при ударе частицы о подложку будет способствовать сведению коэффициента восстановления к минимуму. В качестве такой оболочки можно использовать никель, кобальт, хром и материалы на их основе.

**Формование изделий напылением.** Сравнительно высокий уровень свойств у материалов, напыляемых плазменной струей, позволил использовать ее для формования напылением сложных деталей и заготовок для дальнейшей обработки.

Только плазменное напыление дало возможность наносить тугоплавкие материалы в виде толстых слоев. Тугоплавкие металлы, карбиды и окислы с трудом поддаются формованию в изделия сложной конфигурации. Создание таких изделий методом напыления позволяет воспроизводить сложные конструктивные элементы, при этом используют два типа оправок (шаблонов) для напыления – разовые и многократного пользования.

В качестве разовых оправок используют шаблоны из материалов, которые после напыления либо растворяются химически (например, алюминий в щелочи, медь в азотной кислоте), либо выплавляются в вакууме (обычно алюминий), либо удаляются механически (например, графит).

Для многократного использования на оправки наносят слой, предотвращающий взаимодействие между напыленным слоем и шаблоном. Например, для напыления вольфрама рекомендуется оправку изготавливать из графита с напыленным слоем  $Al_2O_3$ .

Непосредственно после напыления материал изделия хрупок и имеет характерную для напыления слоистую структуру. Только после соответствующей термообработки (обычно отжиг в вакууме, инертной атмосфере или водороде) материал приобретает тонкозернистую структуру и механические свойства, позволяющие подвергать его дальнейшей обработке и использовать в конструкциях. Выбор режима термообработки зависит от материала будущего изделия.

## 17. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1) Как осуществляется горячее цинкование?
- 2) Какие электролиты применяют для электролитического цинкования?
- 3) В каком состоянии находится цинк в кислых электролитах?
- 4) В каком состоянии находится цинк в щелочных электролитах?
- 5) Какие электролиты применяют для цинкования листовой и полосовой стали?
- 6) Почему кадмирование в отличие от цинкования нельзя осуществлять методом погружения в расплавленный металл?
- 7) С какой целью применяют кадмиевые покрытия?
- 8) Что такое лужение?
- 9) Какие виды лужения Вы знаете?
- 10) Где применяются свинцовые покрытия?
- 11) Какими методами наносят свинцовые покрытия?
- 12) Назовите методы нанесения алюминиевых покрытий на сталь.
- 13) Что такое калоризация?
- 14) Где применяется калоризация?
- 15) Какие покрытия из сплавов меди имеют наибольшее распространение?
- 16) С какой целью применяют никелирование?
- 17) Какое влияние оказывают примеси железа в никелевых осадках?
- 18) Почему такие химические элементы, как рутений, иридий и осмий, не имеют практического применения в гальванотехнике?
- 19) Что такое фосфатирование?
- 20) Как проводится подготовка поверхности к фосфатированию?

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Чистое железо и низколегированные стали неустойчивы против коррозии в атмосфере, в воде и во многих средах, так как образующаяся пленка окислов недостаточно плотна и не изолирует металл от химического воздействия среды. Некоторые элементы повышают устойчивость стали против коррозии, и таким образом можно создать сплав, практически не подвергающийся коррозии в данной среде либо нанести на металл покрытия, обеспечивающие защиту поверхности металла от коррозии, повышение износостойкости и твердости. К таким покрытиям относятся металлические и неметаллические коррозионно-стойкие покрытия, которые являются распространенным средством повышения долговечности изделий при работе в коррозионной среде.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фетисов, Г. П. материаловедение. Технология конструкционных материалов : учеб. пособие / Г. П. Фетисов, В. М. Матюнин, А. С. Басин. – М. : Омега-Л, 2007. – 752 с.
2. Полевой, Г. В. Газопламенная обработка металлов : учеб. для вузов / Г. В. Полевой, Г. К. Сухинин. – М. : Академия, 2005. – 336 с.
3. Арзамасов, Б. Н. Материаловедение : учеб. для вузов / Б. Н. Арзамасов, В. И. Макарова [и др.]. – М. : Изд-во МГТУ им. Н.Э Баумана, 2002. - 648 с.
4. Фетисов, Г. П. Материаловедение и технология металлов : учеб. для вузов / Г. П. Фетисов, М. Г. Карпман [и др.]. – М. : Высш. шк., 2002. – 638 с.
5. Фетисов, Г. П. Материаловедение и технология металлов : учеб. для вузов / Г. П. Фетисов, М. Г. Карпман [и др.]. – 4-е изд., испр. – М. : Высш. шк., 2006. – 862 с.

*Учебное издание*

**Емец Наталья Евгеньевна**  
**Белова Инна Валерьевна**  
**Михалко Людмила Васильевна**  
**Маркова Светлана Анатольевна**

## **ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ**

**Часть 2**

**Учебное пособие**

Под общей редакцией Н. Е. Емец

Редактор Ю. Н. Осинцева

Подписано в печать 20.09.2013.

Формат 60 × 84 1/16. Бумага 65 г/м<sup>2</sup>. Ризограф EZ570E.  
Усл. печ. л. 6,74. Уч.-изд. л. 6,45. Тираж 65 экз. Заказ 25777.

Редакционно-издательский отдел  
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения  
высшего профессионального образования  
«Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет»  
681013, Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27.

Полиграфическая лаборатория  
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения  
высшего профессионального образования  
«Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет»  
681013, Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27.