

ББК 34.663.054
С38

Синдеев Ю. Г.

С38 Гальванические покрытия.—
Ростов н/Д: Феникс, 2000. — 256 с.

В книге собран большой практический материал по гальванотехнике. Описаны различные способы нанесения металлических покрытий гальваническим и химическим методами в условиях мелких предприятий и мастерских. Подробно описаны типы электролитов, оптимальные режимы осаждения и особенности их эксплуатации. Описано анодирование и окрашивание алюминиевых сплавов, а также окрашивание сталей, сплавов меди, серебра и цинка. Материал в книге изложен таким образом, чтобы им мог пользоваться широкий круг читателей, знакомых только с основами химии и физики.

Отдельная глава посвящена гальванопластике. В ней изложены вопросы, связанные с изготовлением форм для гальванопластики, подготовкой поверхностей этих форм и другими технологическими операциями.

Книга предназначена для предпринимателей, занимающихся производственной деятельностью в небольших масштабах, а также для тех людей, которые все любят делать своими руками.

ISBN 5-222-01399-5

ББК 34.663.054

© Синдеев Ю.Г., 2000

© Оформление: издательство «Феникс», 2000



Предисловие

Гальванотехника — это область прикладной электротехники, посвященная процессам нанесения металлических покрытий на поверхность металлических или неметаллических изделий при прохождении постоянного электрического тока через проводящие ток растворы. Гальванотехника делится на *гальваностегию* и *гальванопластику*.

Гальваностегия — это нанесение тонких покрытий (от долей мкм до десятков и в некоторых случаях сотен мкм), прочно сцепленных с покрываемыми изделиями и составляющих с ними как бы одно целое. Покрытия наносятся с целью защиты металлических изделий от коррозии, придания изделиям красивого, не тускнеющего вида, защиты поверхности трущихся деталей машин, механизмов и приборов от механического износа, сообщения поверхности изделий повышенной электропроводности, определенных оптических свойств, облегчения процесса пайки и др.

Гальванопластика — это получение точных, легко отделяемых металлических копий сравнительно значительной толщины (до нескольких мм) с различных неметаллических или металлических предметов, называемых матрицами или формами. Гальванопластика отличается от гальваностегии главным образом подготовкой поверхности.

В книге собран большой практический материал по гальванотехнике, даны советы и рекомендации по отдельным вопросам химического и электрохимического нанесения покрытий, по технологическим схемам и отдельным технологическим операциям. Материал в книге изложен таким образом, чтобы им мог пользоваться широкий круг читателей, знакомых только с основами химии и физики.

Описаны различные способы нанесения металлических и неметаллических неорганических покрытий гальваническим и химическим методами, причем в условиях мелких предприятий и мастерских. Рассмотрены процессы химической и электрохимической обработки поверхности металлоизделий из наиболее широко применяемых материалов. Много места уделено практике нанесения наиболее часто используемых покрытий: меди, никеля, хрома, цинка, кадмия, олова, серебра, золота, латуни и бронзы. Подробно описаны типы электролитов, оптимальные режимы осаждения и особенности их эксплуатации. Описано анодирование и окрашивание алюминиевых сплавов, а также окрашивание сталей, сплавов меди, серебра и цинка.

Отдельная глава посвящена гальванопластике. В ней изложены вопросы, связанные с изготовлением форм для гальванопластики, подготовкой поверхностей этих форм и другими технологическими операциями.

Большое внимание в книге уделено технике безопасности и гигиене труда в гальванических мастерских, что является весьма актуальным для не всегда достаточно оснащенных соответствующим оборудованием и материалами небольших производств.

Книга предназначена для предпринимателей, занимающихся производственной деятельностью в небольших масштабах, а также для тех людей, которые все любят делать своими руками.

Материал, помещенный в книгу, настолько обширен, что каждый читатель найдет что-нибудь полезное для себя. Книга, возможно, заинтересует не только мелких предпринимателей, но и широкий круг гальванотехников, занятых на больших предприятиях.

При написании этой книги автор пользовался как собственным опытом, так и информацией, содержащейся в специальных работах по гальванотехнике, указанных в библиографическом списке.



1.1. Электролиз

Проводники, в которых прохождение электрического тока сопровождается химическими явлениями, называются *электролитами*. Электролитами являются растворы многих солей, кислот и оснований, а также расплавы солей. Носителями тока в электролитах являются положительные (катионы) и отрицательные (анионы) ионы.

Возникновение ионов в электролитах обусловлено явлением *электролитической диссоциации*, т.е. распадом молекул растворенного вещества на ионы в результате взаимодействия с растворителем. *Отношение числа диссоциированных молекул к общему числу молекул растворенного вещества называется степенью диссоциации.*

Для того чтобы через электролит проходил электрический ток, необходимо погрузить в него металлические электроды — проводники, соединенные с источником тока. Образуется замкнутая цепь, состоящая из раствора электролита с ионной проводимостью и металлических проводников с электронной проводимостью. На границе ионного и электронного проводников должно происходить превращение носителей тока. На аноде (положительно заряженный электрод) анионы должны отдавать свои лишние электроны аноду и превращаться в нейтральные атомы или группы атомов. На катоде (отрицательно заряженный электрод) катионы должны получать добавочные электроны и также превращаться в нейтральные атомы. Только при таком превращении суммарный ток в электролите будет равен электронному току в металлической части цепи.

Таким образом, прохождение тока через цепь, содержащую электронные и ионные проводники, долж-

Глава 1

Общие сведения о гальванотехнике

Существуют различные способы защиты изделий от коррозии; к наиболее распространенным относятся защитные покрытия: металлические, химические, лакокрасочные и эмалевые.

В зависимости от способа нанесения металлические покрытия могут быть электролитические (гальванические), горячие, диффузионные и т. п.

Гальванические покрытия получают посредством выделения металлов из растворов их солей под действием электрического тока. Покрываемые детали служат катодами, а анодом — вспомогательный электрод, подключенный к положительному полюсу источника тока.

Химические покрытия представляют собой пленки определенного химического состава, которые образуются на металле в результате воздействия на него химических реагентов. Наиболее распространены оксидные и фосфатные пленки.



но сопровождаться химическим разложением электролита и выделением вещества из электролита на электродах. Это явление называется *электролизом*.

Количественные законы выделения вещества при электролизе были экспериментально установлены в 1833 г. Майклом Фарадеем. Согласно первому закону Фарадея, *масса вещества, выделившегося на электроде прямо пропорциональна электрическому заряду, прошедшему через электролит:*

$$m = kq$$

или, учитывая, что $q = It$,

$$m = kq = kIt,$$

где m — масса вещества, осажденного на катоде, г; I — сила протекающего через электролит тока, А; t — длительность протекания тока, ч; k — электрохимический эквивалент или масса вещества (в граммах), осажденного в течение 1 ч при силе тока 1 А. В табл. 1.1 приведены электрохимические эквиваленты для металлов, наиболее часто применяемых в гальванотехнике.

Второй закон Фарадея устанавливает связь электрохимического эквивалента с химическим эквивалентом вещества A/n , где A — молярная (или атомная) масса, n — валентность вещества.

Электрохимические эквиваленты веществ прямо пропорциональны их химическим эквивалентам:

$$k = A / Fn$$

Величина F называется *числом Фарадея*. Его значение $F = 96500$ Кл/моль.



Таблица 1.1. Электрохимические эквиваленты

Химический элемент	Валентность	Электрохимический эквивалент		Химический элемент	Валентность	Электрохимический эквивалент	
		мг/Кл	г/(А·ч)			мг/Кл	г/(А·ч)
Алюминий	3	0,093	0,335	Медь	1	0,659	2,372
Висмут	3	0,720	2,600	Никель	2	0,304	1,095
Водород	1	0,010	0,038	Олово	4	0,307	1,107
Железо	3	0,193	0,694	Олово	2	0,615	2,214
Железо	2	0,289	1,042	Платина	2	1,011	3,640
Золото	3	0,681	2,452	Родий	3	0,356	1,280
Золото	1	2,044	7,370	Свинец	2	1,074	3,865
Индий	3	0,399	1,429	Серебро	2	1,118	4,025
Кадмий	2	0,582	2,097	Сурьма	3	0,421	1,514
Кислород	2	0,083	0,298	Хлор	1	0,367	1,323
Кобальт	2	0,305	1,099	Хром	6	0,090	0,324
Марганец	2	0,285	1,025	Хром	3	0,180	0,648
Медь	2	0,330	1,186	Цинк	2	0,339	1,220

Объединяя первый и второй законы Фарадея, получим объединенный закон электролиза Фарадея:

$$m = Alt / Fn$$

или

$$m = Aq / Fn$$

Из этого закона следует, что *число Фарадея численно равно заряду, который нужно пропустить че-*



рез электролит для выделения на электроде массы вещества, равной в килограммах его химическому эквиваленту.

Электролиз лежит в основе гальванотехники, а также некоторых других технологических процессов (электрохимический метод получения чистых веществ и др.).

В гальванотехнике обычно оперируют плотностью тока $j = I/S$, которая численно равна току, протекающему через единицу площади проводника. Плотность тока в системе СИ измеряют в амперах на квадратный метр (в гальванотехнике чаще используют амперы на квадратный дециметр). Если площадь поверхности электрода равна 30 дм^2 , а через ванну протекает ток в 150 А , то плотность тока составит 5 А/дм^2 .

Часть тока, протекающего через электролит, расходуется на побочные процессы, к которым относятся: выделение водорода, восстановление металлов до более низкой валентности (Fe^{3+} до Fe^{2+}), а также восстановление органических веществ, попавших в электролит. В результате этого суммарное количество электричества, затрачиваемое на выделение вещества, превышает количество электричества, рассчитанное по закону Фарадея.

Для характеристики этого явления используют *выход по току*, который определяется отношением

$$\eta = (q_m / q_n) \cdot 100 \% = (m_{\text{ф}} / m_m) \cdot 100 \%$$

где q_m , q_n — количества электричества, теоретически (по закону Фарадея) и практически расходуемые на единицу продукта соответственно; $m_{\text{ф}}$, m_m — количества вещества, фактически и теоретически выделившиеся на электроде соответственно.

Таким образом, величина выхода по току определяется отношением количества металла, осажденно-



го на катоде (катодный выход по току) или растворившегося на аноде (анодный выход по току), к количеству металла, рассчитанному по закону Фарадея.

Выход по току зависит от состава электролита и параметров осаждения. Например, сульфатная ванна для кислого меднения характеризуется выходом по току 100% , а цианидная — меньшим значением. Особенно низкий катодный выход по току имеет ванна для хромирования. Так, например, в ванне, содержащей хромовый ангидрид 250 г/л , серную кислоту $2,5 \text{ г/л}$, катодный выход по току $\sim 20 \%$.

Следовательно, для применения в практической гальванотехнике закон Фарадея следует использовать в виде, учитывающем катодный выход по току:

$$m = kIt\eta.$$

Эта формула используется для расчетов, необходимых в каждодневной практике, но иногда используют таблицы, в которых указана толщина покрытия в зависимости от времени осаждения, плотности тока и катодного выхода по току.

Существует очень полезное правило, которое следует запомнить: масса (в граммах) металлического покрытия толщиной 1 мкм , нанесенного на поверхность 1 м^2 , численно равна плотности данного металла, г/см^3 . Например, для покрытия 1 м^2 поверхности слоем серебра толщиной 1 мкм , плотностью $10,5 \text{ г/см}^3$, требуется $10,5 \text{ г}$ этого металла. На 1 дм^2 пришлось бы $10,5 : 100 = 0,105 \text{ г}$ серебра. Подобным образом, зная плотность металла, мы можем проводить расчеты для каждого другого покрытия.



1.2. Расчеты при составлении растворов

В рецептуре гальванических ванн часто приводится содержание их компонентов в граммах на литр. Например, 250 г/л сульфата меди обозначает раствор, содержащий в 1 л 250 г сульфата меди. Это не означает, что в 1 л воды добавляют 250 г соли, так как образованный при этом раствор по объему будет значительно больше 1 л.

Для того чтобы получить 500 л раствора, содержащего хромовый ангидрид в количестве 350 г/л, вливают в ванну ~ 300 л воды и добавляют 175 кг хромового ангидрида. После полного растворения введенного вещества ванну доливают водой до объема в 500 л.

Иногда концентрацию выражают в массовых или объемных процентах: так, например, выражение 2 %-ный раствор соляной кислоты означает, что в 100 г раствора содержится 2 г соляной кислоты, это — массовая концентрация.

Для водных растворов жидких веществ часто приводят их объемную концентрацию: так, например, в 1 л 20 %-ного раствора спирта содержится 20 см³ спирта.

Растворы часто характеризуют плотностью. Если плотность раствора равна, например, 1,25 г/см³, это означает, что масса одного литра этого раствора 1,25 кг.

Определенную трудность составляет подготовка растворов кислот с заданным процентным содержанием, так как их расчет сложен. Для этого можно воспользоваться данными в табл. 1.2



Таблица 1.2. Плотность и концентрация водных растворов кислот при 20 °С

ρ, г/см ³	Концентрация, %, кислоты					
	соляной	азотной	серной	фосфорной	плавиковой	щавелевой
1,00	0,36	1,33	0,26	0,30	0,35	1,20
1,01	2,36	2,16	1,73	2,15	3,0	8,14
1,02	4,39	3,98	3,24	4,00	5,2	15,40
1,03	6,43	5,78	4,75	5,84	8,0	23,10
1,04	8,49	7,53	6,24	7,64	10,1	31,06
1,05	10,52	9,26	7,70	9,43	14,8	40,20
1,06	12,51	10,97	9,13	11,19	17,6	53,40
1,07	14,50	12,65	10,56	12,12	20,0	80,0
1,08	16,47	14,31	12,00	14,60	22,9	
1,09	18,30	15,95	13,36	16,26	25,0	
1,10	20,40	17,60	14,70	17,87	30,0	
1,11	22,33	19,19	16,08	19,46	33,2	
1,12	24,25	20,80	17,43	21,03	36,0	
1,14	28,18	23,94	20,13	24,07	43,0	
	32,14	27,00	22,60	27,05		
1,18	36,23	30,00	25,20	30,00		
1,19	38,32	31,47	26,50	31,35		
1,20		32,94	27,70	33,75		
1,25		40,58	33,82	39,49		
1,30		48,42	39,70	45,88		
1,40		67,60	50,50	57,54		
1,45		79,43	55,45	62,98		
1,50		96,73	60,17	68,10		
1,60			69,09	77,60		
1,70			77,63	86,38		
1,80			87,70	94,57		

• *Пример 1.* Имеем соляную кислоту плотности 1,19 г/см³ и хотим приготовить 20 %-ный раствор соляной



кислоты. В колонке таблицы для соляной кислоты находим процентное содержание 20,4 при плотности 1,10 г/см³. Следовательно, разбавляем кислоту водой до этой плотности.

• *Пример 2.* Имеем азотную кислоту плотности 1,16 или 27 %-ную, а требуется 40 %-ная кислота.

Добавляем концентрированную кислоту, например, плотности 1,40, до получения 40 %-ной кислоты, т. е. до момента, когда на ареометре получим отсчет 1,25.

Иногда в технологических инструкциях встречаются рекомендации, чтобы объемное отношение одной жидкости к другой было равно, например, 1 : 3. Это означает, что на 1 л первой жидкости необходимо взять 3 л другой жидкости.

Отметим, что разлив и добавление кислот требует большой осторожности. Необходимо использовать защитную одежду, кислотоупорные рукавицы, резиновые боты, защитные очки и резиновый фартук.

Все работы должны производиться в вытяжном шкафу с хорошей вытяжкой. Следует помнить, что растворы серной кислоты сильно нагреваются, и придерживаясь правила, при котором необходимо доливать кислоту в воду, а не наоборот.

В процессе приготовления растворов азотной и серной кислот выделяющееся тепло может приводить к разрушению стеклянных сосудов или деформации емкостей из винипласта.

1.3. Расчеты при катодном осаждении металлов

В соответствии с законом Фарадея расчет толщины δ , мкм, осаждаемого металлического покрытия про-



изводят по формуле

$$\delta = 3,6 J_k k \eta T / \rho$$

где J_k — рекомендованная для данного электролита и его температуры катодная плотность тока, А/дм²; k — электрохимический эквивалент, мг/Кл; η — выход по току, %; T — продолжительность процесса электролиза, ч; ρ — плотность металла, г/см³.

По этой формуле также можно рассчитать время, необходимое для осаждения покрытия заданной толщины δ .

Для приближенного определения времени выдержи удобно пользоваться данными табл. 1.3, где представлена скорость осаждения покрытий для различных электролитов.

Таблица 1.3. Скорость осаждения покрытий при плотности тока 1 А/дм²

Металл	Тип электролита	Выход по току, %	Скорость осаждения, мкм/ч
Цинк	Кислый	96	17
Цинк	Цианистый	80	14
Кадмий	Кислый	95	23
Кадмий	Цианистый	90	22
Олово	Кислый	90	27
Олово	Щелочной	65	8
Медь	Кислый	100	13
Медь	Цианистый	60	16
Никель	Кислый	98	12
Хром	Кислый	13	0,6
Свинец	Кислый	100	33
Серебро	Цианистый	100	37
Золото	Цианистый	70	13
Палладий	Аммиачный	90	15



Сила тока в ванне устанавливается по формуле $I = jS$, где S — площадь поверхности покрываемых деталей с учетом площади поверхности приспособлений для подвески деталей, составляющей 5–10% от суммарной площади поверхности деталей, дм^2 .

Напряжение на ванне определяется по формуле

$$U = (1 + \beta)[\varphi_a - \varphi_k + (1 + \alpha)IR],$$

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

Напряжение на ванне рассчитывается применительно к столбу электролита сечением 1 дм^2 и длиной l , равной расстоянию между анодом и катодом.

В этом случае вместо силы тока I принимается средняя плотность тока j_{cp} , которая вычисляется как среднеквадратичная из значений анодной и катодной плотностей тока. Напряжение на единицу площади будет иметь размерность В/дм².

Сопротивление электролита R , Ом, определяется из соотношения

$$R = l / S\lambda = l / 100\lambda,$$

где l — расстояние катод-анод, см; S — площадь сечением в 1 дм^2 ; λ — удельная электропроводность электролита, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.

В табл. 1.4 приведены необходимые данные для производства подобных вычислений.



Таблица 1.4. Основные параметры гальванических ванн

Электролит	Плотность тока, А/дм ²		Потенциал, В		Удельная электропроводность, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	Кoeffициенты	
	I_k	I_a	φ_k	φ_a		α	β
Хромирования	27,0	10,0	-0,80	+1,80	0,60	0,20	0,10
Никелирования	1,0	0,5	-0,68	+0,30	0,40	0,01	0,05
Цинкования:							
цианистый	1,0	1,0	-1,70	-1,20	0,20	0,10	0,04
цинкатный	2,0	1,0	-1,45	-1,50	0,30	0,02	0,04
аммиакатный	1,0	1,0	-1,40	-0,90	0,11	0,02	0,04
кислый	1,0	1,0	-0,78	-0,60	0,10	0,01	0,04
Кадмирования:							
цианистый	1,0	1,0	-1,60	-1,20	0,15	0,10	0,04
кислый	1,0	1,0	-0,48	-0,30	0,08	0,02	0,04
Меднения:							
кислый	1,0	1,0	+0,25	+0,35	0,50	0,00	0,02
цианистый	1,0	0,5	-1,50	-0,30	0,15	0,10	0,04
Серебрения:							
цианистый	0,5	0,5	-0,70	+0,10	0,05	0,01	0,02
роданисто-синеродистый	0,5	0,5	-0,60	+0,80	0,17	0,01	0,02
Золочения:							
цианистый	0,3	0,3	-1,40	+0,08	0,06	0,10	0,05
лимоннокислый	0,2	0,3	-0,90	+1,00	—	—	—
Лужения:							
кислый	1,0	1,0	-0,50	+0,15	0,20	0,01	0,03
щелочной	1,0	2,0	-1,50	-0,80	0,18	0,15	0,05

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



1.4. Определение pH электролита

К параметрам, характеризующим гальванические ванны, кроме химического состава, температуры и плотности тока относится еще и показатель водородных ионов, обозначаемый как pH.

Считается, что растворы с $\text{pH} = 7$ нейтральны, а с $\text{pH} < 7$ — кислые, с $\text{pH} > 7$ — щелочные.

Растворы никелирования имеют $\text{pH} = 3\text{--}5$, а следовательно, они кислые или, по крайней мере, слабокислые. Несоблюдение заданной величины pH может вызвать заметные затруднения в производстве.

Для измерения pH служат специальные приборы, известные как pH-метры, которые являются штатным оборудованием заводских лабораторий. В условиях мастерских необходимо пользоваться значительно более простыми методами измерения, основанными на применении индикаторных бумажек.

Широко распространенные универсальные индикаторные бумажки с цветной шкалой в пределах pH от 1 до 10 дают общую ориентацию в отношении кислотности или щелочности раствора, однако для корректировки таких ванн, как никелевые, необходимы индикаторные бумажки с зауженными пределами, например, с цветной шкалой в пределах $\text{pH} = 3\text{--}5$.

Глава 2

Механическая и химическая подготовка поверхности

Изделия, предназначенные для гальванической обработки, обычно загрязнены смазками в результате механической обработки, покрыты оксидами после термической обработки или в результате атмосферного воздействия.

Гальваническому покрытию всегда предшествует подготовка поверхности (удаление с поверхности покрываемых изделий жировых загрязнений и окислов), которая является составной частью всего процесса. Тщательная очистка поверхности — непременное условие проведения дальнейших гальванических операций.

Назначение подготовительных операций заключается в удалении с поверхности покрываемых деталей всевозможных жировых загрязнений, окалина, ржавчины и окислов, а также в устранении царапин, риск, забоин и других неровностей поверхности. Подготови-



тельные операции выполняются механическими или химическими способами.

К механическим способам относятся: обработка абразивными порошками, галтовка, шлифование, полирование и крацевание.

К химическим способам относятся: обезжиривание, травление, активация (декапирование), промывки, а также изоляция участков поверхности, не подлежащих покрытию.

2.1. Механическая обработка поверхности

Обработка абразивными порошками и галтовка — это способы, применяемые в заводских условиях.

Установка для обработки абразивными порошками состоит из стального резервуара, снабженного мешалкой или центробежным насосом и наполненного либо сухим абразивным порошком, либо суспензией абразивного порошка с водой. Требуемый напор осуществляется сжатым воздухом. Установка имеет решетчатый стол для укладки деталей и нижний сборник с насосом для подачи смеси абразивного порошка и воды снова в резервуар. Давление воздуха для очистки деталей должно составлять от 50 до 500 кПа, в зависимости от толщины стенок деталей.

Детали, обработанные суспензией абразива, подвергают мойке в ваннах с горячей или холодной водой и сушке в сушильных шкафах при температуре 85–100 °С или обдувке сжатым воздухом. Детали, обработанные сухим абразивным порошком, подвергают обдувке сжатым воздухом.

Галтовка заключается в обработке мелких деталей насыпью во вращающихся металлических барабанах. Галтовочные барабаны имеют шестигранное сечение



и снабжены плотно закрывающейся крышкой. Корпус барабана изготовляют обычно из листовой стали. Для улучшения перемешивания деталей на внутренних стенках барабанов приваривают продольные полосы углового железа. С этой же целью оси вращения барабана с каждой стороны закрепляют эксцентрично, вследствие чего создается дополнительное боковое покачивание.

Размеры барабанов колеблются в пределах 600–1000 мм по длине и 300–700 мм по сечению. Частота вращения барабана для крупных деталей 10–15 об/мин, для мелких — 40–60 об/мин.

В качестве наполнителя служит обычно используется речной песок или абразивные материалы, которые вместе с деталями должны занимать одну треть часть объема барабана. Галтовка производится сухим или мокрым способом.

Продолжительность обработки зависит от состояния поверхности деталей, материала деталей и их конфигурации и поэтому колеблется в широких пределах — от 2–3 до 40–50 ч. Очистку песком иногда совмещают с обезжириванием или травлением. В первом случае в барабаны добавляют 2–3%-ный раствор едкого натра или тринатрийфосфата, во втором случае вводят 3–5%-ный раствор серной кислоты.

Более простыми способами предварительной обработки деталей, не требующими сложного оборудования, являются *шлифование*, *полирование* и *крацевание*.

Шлифование применяют для устранения царапин, забоин, рисок и других дефектов поверхности, а также для получения гладкой поверхности, необходимой при нанесении защитно-декоративных покрытий, имеющих зеркальный, блестящий вид. В зависимости от состоя-



тельные операции выполняются механическими или химическими способами.

К механическим способам относятся: обработка абразивными порошками, галтовка, шлифование, полирование и крацевание.

К химическим способам относятся: обезжиривание, травление, активация (декапирование), промывки, а также изоляция участков поверхности, не подлежащих покрытию.

2.1. Механическая обработка поверхности

Обработка абразивными порошками и галтовка — это способы, применяемые в заводских условиях.

Установка для обработки абразивными порошками состоит из стального резервуара, снабженного мешалкой или центробежным насосом и наполненного либо сухим абразивным порошком, либо суспензией абразивного порошка с водой. Требуемый напор осуществляется сжатым воздухом. Установка имеет решетчатый стол для укладки деталей и нижний сборник с насосом для подачи смеси абразивного порошка и воды снова в резервуар. Давление воздуха для очистки деталей должно составлять от 50 до 500 кПа, в зависимости от толщины стенок деталей.

Детали, обработанные суспензией абразива, подвергают мойке в ваннах с горячей или холодной водой и сушке в сушильных шкафах при температуре 85–100 °С или обдувке сжатым воздухом. Детали, обработанные сухим абразивным порошком, подвергают обдувке сжатым воздухом.

Галтовка заключается в обработке мелких деталей насыпью во вращающихся металлических барабанах. Галтовочные барабаны имеют шестигранное сечение



и снабжены плотно закрывающейся крышкой. Корпус барабана изготовляют обычно из листовой стали. Для улучшения перемешивания деталей на внутренних стенках барабанов приваривают продольные полосы углового железа. С этой же целью оси вращения барабана с каждой стороны закрепляют эксцентрично, вследствие чего создается дополнительное боковое покачивание.

Размеры барабанов колеблются в пределах 600–1000 мм по длине и 300–700 мм по сечению. Частота вращения барабана для крупных деталей 10–15 об/мин, для мелких — 40–60 об/мин.

В качестве наполнителя служит обычно используется речной песок или абразивные материалы, которые вместе с деталями должны занимать одну треть часть объема барабана. Галтовка производится сухим или мокрым способом.

Продолжительность обработки зависит от состояния поверхности деталей, материала деталей и их конфигурации и поэтому колеблется в широких пределах — от 2–3 до 40–50 ч. Очистку песком иногда совмещают с обезжириванием или травлением. В первом случае в барабаны добавляют 2–3%-ный раствор едкого натра или тринатрийфосфата, во втором случае вводят 3–5%-ный раствор серной кислоты.

Более простыми способами предварительной обработки деталей, не требующими сложного оборудования, являются *шлифование*, *полирование* и *крацевание*.

Шлифование применяют для устранения царапин, забоин, рисок и других дефектов поверхности, а также для получения гладкой поверхности, необходимой при нанесении защитно-декоративных покрытий, имеющих зеркальный, блестящий вид. В зависимости от состоя-



ния поверхности детали шлифование производят в несколько переходов с постепенным уменьшением размера зерна абразива.

В качестве обрабатывающего инструмента применяют войлочный круг с наклеенным на его рабочую поверхность абразивным порошком (электрокорундом, наждаком) различной зернистости.

Зернистость абразивных материалов и последовательность их применения определяются исходным состоянием поверхности и материалом детали.

На войлочный или кожаный круг абразивный материал можно нанести следующим способом.

Если круг старый и используется длительное время, с него сначала необходимо удалить старый слой абразивного материала и клея. Поверхность войлочного круга просто обдирается при вращении твердым бруском или обломком старого шлифовального круга (например, из карборунда с керамическим связующим). Кожаный круг для удаления старого клея нужно сначала натереть глиной, смешанной с водой. После высыхания этой смеси клей (в большинстве случаев мездровый) размягчится, и его можно механически удалить.

После этого поверхность круга обезжиривается растворителем и делается шероховатой с помощью грубой наждачной шкурки и куска шлифовального круга.

На очищенную поверхность можно нанести абразивный порошок, смешанный с клеем. Чаще всего для этой цели используется мездровый клей, приготовленный следующим образом: 180 г сухого клея, разбитого на мелкие куски, погружают на одни сутки в 340 мл воды, где он размягчается и набухает. Можно добавить также 12–14 г глицерина. На другой день излишняя вода сливается, а размягченный клей расплавляется на горячей бане. В готовый горячий раствор добавля-



ется 480 г абразивного порошка, нагретого до 50–60 °С, чтобы излишне не охлаждать приготовленный клей. Количество абразивного материала зависит от его зернистости. Для больших зерен клей приготавливают более густым, чем указанный, для более мелких зерен — более жидкий (например, из 120 г сухого клея, 320 мл воды и 500 г абразивного порошка).

Клей тщательно перемешивают с абразивным материалом, а затем наносят на круг слегка подогретой щеткой в несколько слоев, давая высохнуть каждому слою. Для этой операции с успехом можно использовать и другие клеи, например эпоксидные. В этом случае нужно сначала смешать абразивный порошок со смолой и лишь затем добавить необходимое количество отвердителя.

При нанесении очень грубых шлифовальных материалов можно также сначала смазать круг выбранным клеем, дать ему слегка подсохнуть, а затем обвалить абразивным порошком, насыпанным в мелкую посуду. После полного высыхания операция повторяется.

Пасты, применяемые при шлифовании, имеют различные составы, и использование их связано с особенностями производства и накопленным опытом шлифования, поэтому трудно унифицировать их составы и дать единые рекомендации.

Вместо войлочного круга применяют также абразивные ленты, которые удобны при шлифовании фасонных поверхностей. Производительность процесса и шероховатость поверхности зависят от размера зерен абразива, наклеенного на ленту, и линейной скорости движения ленты.

В качестве абразивных лент используют склеенные полосы шлифовальной шкурки либо изготавливают



ленты самостоятельно путем нанесения шлифпорошка на полосы ткани, бесконечные ремни и т. п. с помощью клея.

По сравнению со шлифованием на войлочных кругах обработка абразивными лентами имеет следующие преимущества: во-первых, поверхность соприкосновения значительно больше, что способствует лучшему рассеиванию тепла, во-вторых, скорость движения ленты остается постоянной во все время шлифования.

В течение любой шлифовальной и полировальной операции обработки металлических поверхностей, кроме грубой обдирки, необходимо смазывать шлифовальные и полировальные круги специальными пастами, чтобы улучшить качество обрабатываемой поверхности и уменьшить трение при снятии частиц материала. Эти пасты не содержат абразивных материалов. Приведем несколько рецептов:

→ *Паста №1.* 780 г стеарина, 220 г масла для подшипников.

→ *Паста №2.* 220 г пчелиного воска, 30 г масла для подшипников, 750 г сала.

→ *Паста №3.* 200 г церезина, 180 г масла для подшипников, 80 г технического вазелина, 540 г сала.

Указанные составные части расплавить в эмалированной посуде и тщательно перемешать. Готовые пасты перелить в небольшие жестянки.

Полирование — это заключительная операция декоративной отделки, в результате которой достигаются 10–12-й класс шероховатости поверхности и зеркальный блеск. Полирование осуществляется с помощью кругов из фетра, войлока, бязи, сукна и других материалов, периодически смазываемых в процессе работы полировальными пастами.



В состав полировальных паст в качестве абразива вводятся тонкие абразивные порошки (M10–M28) или такие материалы, как венская известь, окись алюминия, крокус, окись хрома.

Полированию подвергают металлические покрытия медью, никелем, хромом или поверхность деталей из цветных металлов перед нанесением покрытия.

Для полирования различных металлов применяют различные пасты. Приведем несколько рецептов.

→ *Паста для полирования цветных металлов.*

Для полирования деталей из меди, латуни, бронзы и т.д. лучше всего приготовить следующую смесь: 260 г масла эмульсионного, 480 мл воды, 100 г пемзы молотой (самой тонкой) или земли инфузорной, 100 г мела отмученного, 60 мл аммиака водного концентрированного.

→ *Паста для полирования никеля.* В фарфоровой миске расплавить: 260 г стеарина, 80 г говяжьего сала. В расплавленную массу при постоянном перемешивании добавить 660 г венской извести. Горячая паста переливается в банки. В этой пасте говяжье сало можно заменить парафином, при этом рецептура изменяется на следующую: 220 г парафина, 120 г стеарина. Количество венской извести остается тем же.

→ *Паста для полирования нержавеющей стали.* В фарфоровой или эмалированной миске или широком тигле смешать и расплавить: 120 г стеарина, 300 г парафина. Расплавленную смесь хорошо перемешать и по частям добавить 580–610 г химически чистой окиси алюминия. После тщательного перемешивания готовый раствор перелить в баночки.

Полирование металлов можно осуществлять также химическим или электролитическим способами. Химический способ заключается в простом погруже-



нии в специальные ванны без применения электрического тока. При небольших масштабах для этих ванн используются лабораторные стеклянные или фарфоровые стаканы и ванночки. Большие ванны изготавливаются из специальных сталей.

→ *Полировальный раствор для химического полирования*: 920 г фосфорной кислоты концентрированной, 60 г азотной кислоты концентрированной, 20 г азотнокислого натрия, 1 г азотнокислой или сернокислой меди, 0,1 г смачивателя.

Рабочая температура ванны 90–100 °С. При полировании, которое протекает от 0,5 до 4 мин, выделяется большое количество удушливых и ядовитых паров. Поэтому ванна должна иметь эффективную вытяжную вентиляцию или же полирование должно производиться в вытяжном шкафу.

Очень хорошо металлические детали полируются электролитическим способом в специальной ванне с помощью электрического тока. Для этого используется постоянный ток; полируемые предметы подвешиваются в ванне как аноды.

→ *Универсальный раствор для электролитического полирования*. В этом электролите можно полировать кроме стальных и железных также хромовые, кадмиевые, свинцовые, кобальтовые, алюминиевые и другие предметы.

Для приготовления электролита 185 мл хлорной кислоты влить по частям при постоянном перемешивании и охлаждении в 765 мл уксусного ангидрида. Температура не должна превышать 30 °С, готовому раствору дать отстояться 24 ч.

Максимальная рабочая температура ванны 30 °С, плотность тока 4,5–12 А/дм² при напряжении 50 В. Полирование заканчивается через 10–12 мин. Рекомен-



дуется в свежей ванне отполировать сначала несколько предметов из алюминия, после частичного насыщения раствора алюминием можно уверенно полировать остальные металлы.

Раствор взрывоопасен, рекомендуется использовать его лишь в небольших количествах и ни в коем случае не в производственных помещениях.

→ *Раствор для электролитического полирования нержавеющей стали*. Для полирования деталей из нержавеющей стали очень хорошо зарекомендовал себя электролит, который имеет следующий состав: 370 мл фосфорной кислоты концентрированной, 560 мл глицерина, 70 мл воды.

Рабочая температура ванны 100–120 °С, плотность тока 80–160 А/дм². Полированная поверхность образуется в течение 5–10 мин. Катоды из нержавеющей стали, максимальное напряжение постоянного тока 15 В.

→ *Раствор для электролитического полирования меди и ее сплавов*: 1000 мл воды, 10 г серной кислоты концентрированной, 12,5 г уксусной кислоты, 12,5 г хромового ангидрида, 37,5 г двуххромовокислого натрия.

Рабочая температура электролита 60–75 °С, плотность тока 25–50 А/дм². Катоды из нержавеющей стали или титана, кратковременно можно использовать свинцовые или железные катоды.

Процесс крацевания заключается в обработке поверхности деталей вращающимися проволочными щетками. В результате воздействия концов проволок, из которых сплетена щетка, металл очищается от окислов и приобретает полублестящий вид чистой металлической поверхности. Крацевание производят до нанесения покрытий с целью подготовки поверхности или



после нанесения покрытий для уплотнения их (серебром, цинком, кадмием) и придания им декоративных качеств; крацованная поверхность, кроме того, приобретает невосприимчивость к "захватам" от рук рабочих при сборочных операциях. Для крацевания стальных деталей применяют щетки из стальной проволоки диаметром 0,15–0,25 мм. Для цветных металлов используют латунную проволоку диаметром 0,1–0,2 мм. Для крацевания серебряных покрытий диаметр проволоки берется в пределах 0,1–0,15 мм, а для крацевания золотых покрытий — в пределах 0,07–0,1 мм.

2.2. Химическая обработка поверхности

2.2.1. Обезжиривание

В условиях небольших мастерских не рекомендуется пользоваться любыми растворителями для обезжиривания деталей вследствие их пожароопасности и токсичности.

Для удаления консервирующего слоя густой смазки, например, пушечного сала, технического вазелина или солидола, детали укладывают в проволочные корзины и погружают на 10–15 мин в подогретое до температуры 80–90 °С веретенное масло. Подогрев масла лучше всего производить с помощью горячей воды или пара в бачках, имеющих двойную стенку. Оставшийся после этой операции на деталях тонкий слой веретенного масла удаляют в органических растворителях или щелочных растворах.

В последние годы все шире используются при обезжиривании галогенозамещенные углеводороды, известные под названием "фреоны". Это производные ме-



тана или этана, в которых атомы водорода замещаются атомами фтора или хлора.

Эти вещества (особенно с большим количеством атомов фтора в молекуле) резко отличаются по своим свойствам от обычных хлорированных углеводородов, что объясняется их химическим строением. Они имеют большую температурную и химическую стойкость, и эта стойкость тем больше, чем больше атомов фтора связано в молекуле, и повышается при условии, если связан также и хлор. С химической стойкостью связаны такие свойства, как негорючесть, некоррозийность, малая токсичность. Эти вещества стойки к окислению, кислотам, а если они содержат водород, то и к едким щелочам. У них отличные диэлектрические свойства и низкое поверхностное натяжение. Фторпроизводные являются хорошими растворителями жиров (неполярных веществ) и почти не смешиваются с водой.

Однако большинство фреонов при нормальной температуре существует только в газообразном состоянии и используется главным образом в холодильной технике в качестве хладагентов для турбокомпрессоров и кондиционеров.

Некоторые типы фреонов все же являются жидкими при нормальной температуре, и их можно использовать в качестве растворителей для обезжиривания различных деталей и целых устройств. Кроме хорошей растворяющей способности фреоны отличаются тем, что не действуют на пластмассы (как большинство хлорированных углеводородов), на лакокрасочные покрытия, шпатлевки, слоистые материалы и т. п.

Фреон-113 (трихлортрифторэтан) является самым лучшим обезжиривающим средством из группы фреонов. Это легкоподвижная прозрачная жидкость с низ-



кой температурой кипения (47,6 °С). Иногда фреон-113 смешивается с другими растворителями в виде азеатропных смесей (ацетоном, хлороформом, спиртом и т.д.).

Кроме фреона-113 можно использовать также фреон-112 (дифтортетрахлорэтан), который менее летуч благодаря более высокой температуре кипения (93 °С).

Более дешевым и простым способом очистки предметов перед гальванической обработкой является мытье в щелочных ваннах, в состав которых входят гидроксиды, карбонаты, фосфаты, полифосфаты, метасиликаты, поверхностно-активные вещества и детергенты.

Едкий натр имеет высокую моющую способность, но он агрессивен к сплавам меди, цинка и алюминия. Кроме того, он трудно смывается. Карбонат натрия является универсальным и менее агрессивным компонентом обезжиривающей ванны и, следовательно, пригодным для обработки цветных металлов. Тринатрийфосфат уменьшает жесткость воды и легко смывается с поверхности металла. Метасиликат натрия имеет хорошую смывающую способность и является умеренным средством, менее агрессивным по сравнению с едким натром и карбонатом натрия. Его не следует применять в качестве добавки для анодного электролитического обезжиривания из-за возможности образования кремнезема на очищаемых изделиях.

Моющие растворы, исходя из степени их щелочности, можно разделить на три группы:

а) сильно щелочные (рН = 12–14) для предварительной очистки стальных изделий;

б) среднещелочные (рН = 10–12) для очистки стальных изделий перед электролитическим обезжириванием;



в) слабощелочные (рН = 8–10) для обезжиривания цветных металлов.

Составы щелочных растворов для химического обезжиривания приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1. Составы щелочных растворов для обезжиривания.

Компоненты, г/л	Номер раствора					
	1	2	3	4	5	6
Едкий натр	200	–	35	–	–	–
Жидкое стекло	500	35	–	600	26	3–5
Фосфат натрия (кристаллический)	280	15	14	180	8	30–35
Углекислый натрий безводный	–	–	62	200	4	–
Смачиватель	30	2	6	20	–	30–35

→ *Раствор № 1* применяется для деталей из стали и чугуна. В 0,6 л воды растворить все компоненты и дополнить водой до объема 1 л. Полученный концентрированный раствор при практическом использовании разбавлять в отношении от 1 : 10 до 1 : 30.

→ *Раствор № 2* применяется для деталей из стали. В 0,6 л воды растворить все компоненты и дополнить водой до объема 1 л.

→ *Раствор № 3* применяется для деталей из меди и ее сплавов. В небольшом количестве воды растворить все компоненты и дополнить водой до объема 1 л.

→ *Раствор № 4* применяется для деталей из цветных и легких металлов. Для обезжиривания цветных



металлов применяется 5–8 %-ный раствор этого концентрированного состава, для обезжиривания легких металлов — 2–4 %-ный раствор.

→ *Раствор № 5* также предназначен для деталей из цветных и легких металлов. Все компоненты растворить в небольшом количестве воды и дополнить до объема 1 л.

→ *Раствор № 6* предназначен для обезжиривания деталей из алюминия и его сплавов, а также для полированных деталей из меди и ее сплавов.

Электрохимическое обезжиривание является более эффективным методом очистки поверхности, чем химическое обезжиривание, так как выделяющиеся на поверхности деталей пузырьки водорода или кислорода способствуют отрыву жировых частиц и других загрязнений.

Электрохимическое обезжиривание может быть катодным и анодным. Ванны для электрохимического обезжиривания часто оборудуют переключателем полюсов тока, что позволяет использовать одну и ту же ванну для катодного и анодного обезжиривания.

Во время катодного обезжиривания на поверхности деталей оседают металлы, содержащиеся в виде загрязнений в ванне, что проявляется в виде темного, трудно растворимого налета, а иногда и полностью нерастворимого в растворах кислот, применяемых для активирования поверхности после обезжиривания.

При анодном обезжиривании на поверхности выделяется кислород, вызывающий окисление поверхности, что может приводить к потемнению меди и латуни при очень длительном обезжиривании и слишком высокой температуре и большой плотности тока. Это потемнение очень легко устраняется даже в очень разбавленных кислотах.



Олово и хром не следует подвергать анодному обезжириванию, так как они растворяются под влиянием тока в щелочных растворах. На практике применяют анодное обезжиривание в течение нескольких секунд для активирования свинца и сплавов этого металла, поддерживая плотность тока в пределах, не превышающих 1 А/дм².

Нельзя применять анодное обезжиривание никелевых покрытий перед их хромированием, так как это приводит к пассивации поверхности, что сильно затрудняет декоративное хромирование.

Следующий водный раствор для электролитического обезжиривания металлов является универсальным. Его состав: 10–15 г/л едкого натра, 30–40 г/л углекислого натрия (сода кальцинированной), 40–55 г/л фосфата натрия кристаллического.

Рабочая температура 60–80 °С, плотность тока 3–10 А/дм² при напряжении 6–10 В. Изделия, подлежащие обезжириванию, подвешивают в ванну не более чем на 3 мин. Эту ванну можно использовать для обезжиривания стали, железа, чугуна, цветных металлов, которые подвешивают в ванне и включают в качестве анодов и катодов. Никель, олово и свинец включают только в качестве катодов и только на короткое время. Для цинка необходимо уменьшить плотность тока до 3 А/дм².

Для электролитического обезжиривания латуни используется следующий раствор: 15 г/л едкого натра, 10 г/л углекислого натрия безводного (сода кальцинированной), 5 г/л фосфата натрия двузамещенного, 2,2 г/л смачивателя, 0,3 г/л декстрина. Рабочая температура ванны 60–70 °С, плотность тока 6–7 А/дм².

Для электролитического обезжиривания магния и его сплавов используется следующий раствор: 25 г/л



фосфата натрия, 25 г/л углекислого натрия безводного (соды кальцинированной).

Ванна используется при температуре 95 °С, плотность тока 1–2 А/дм².

Для электролитического обезжиривания цинка и его сплавов используется следующий раствор: 8–12 г/л едкого натра, 8–12 г/л углекислого натрия безводного (соды кальцинированной), 4–6 г/л фосфата натрия, 25–30 г/л жидкого стекла.

Рабочая температура ванны 50–70 °С, плотность тока 1–2 А/дм². Длительность обезжиривания 30 с.

Для достижения хороших результатов при электролитическом обезжиривании необходимо соблюдать следующие правила:

- Не превышать рекомендованное время обезжиривания, так как это приводит к насыщению деталей водородом, потемнению поверхности и появлению хрупкости пружинных деталей.
- Пружины и стальные тонкостенные детали (до 1 мм) обрабатывать только на аноде.
- Детали из меди и ее сплавов обезжиривать только на катоде, так как при анодном процессе детали окисляются и темнеют.
- Подвески не должны содержать такие покрытия, как цинк, олово, свинец и хром, загрязняющие электролиты в результате их растворения. Перед обезжириванием их следует протравить.

2.2.2. Травление и декапирование

Обезжиривание является первым этапом очистки поверхности металла. Перед нанесением гальванических покрытий необходима еще дополнительная обработка, обеспечивающая полную активность поверхности.



Изделия, доставленные в гальваническую мастерскую после термической обработки или сварки, как правило, покрыты слоем окалины, которая удаляется обычно травлением.

Кроме травления в гальванотехнике используют операции, называемые декапированием и активированием. Это процессы, выполняемые перед нанесением гальванического покрытия с целью удаления оксидов, сульфидов и других налетов, препятствующих получению покрытия с хорошей сцепляемостью с подложкой.

Для травления обычных сталей применяется соляная или серная кислота. В соляной кислоте происходит растворение окалины, в то время как серная кислота подтравливает окалину, ослабляя ее адгезию со сталью. Обычные стали, уже обезжиренные, травят в 30%-ной соляной кислоте при комнатной температуре вплоть до полного удаления окалины и ржавчины. После промывки применяют анодное обезжиривание с целью удаления протравленного шлама при плотности тока 5–10 А/дм² в течение 1–2 мин. После промывки производят активацию поверхности в 10%-ном растворе серной кислоты при комнатной температуре в течение ~ 10 с.

На сталях некоторых марок, в особенности термически обработанных, невозможно устранить темный налет приведенными выше способами. Радикальным средством в таких случаях является анодное травление в растворе, содержащем серную кислоту ~ 500 г/л и безводный сульфат натрия 125 г/л, при плотности тока 10–40 А/дм². Время травления — от нескольких секунд до минуты при температуре ~ 30 °С.

Во время травления кислота действует не только на окалину, но и на стальную подложку, что сопро-



воздается выделением водорода, который может вызывать водородную хрупкость, в особенности в высокопрочных сталях. С целью предупреждения этого в кислоту добавляют так называемые ингибиторы травления, которые, однако, могут ослабить адгезию гальванических покрытий.

В промышленных условиях травление проводят преимущественно в более дешевой серной кислоте. При комнатной температуре серная кислота действует очень слабо, поэтому ее подогревают до 50–70 °С. В соляной кислоте нагрев не рекомендуется из-за агрессивных паров, оказывающих коррозионное воздействие на металлические установки, находящиеся в гальваническом цехе, а также вредно действующих на глаза и дыхательные пути. Ванна с соляной кислотой должна иметь хорошую вентиляцию. После травления в соляной или серной кислоте детали тщательно промывают и затем переносят в ванну для нанесения гальванического покрытия. Если по какой-то причине это невозможно, то по извлечении из ванны с кислотой и промывки в проточной воде подвеску с изделиями погружают в водный раствор, содержащий тринатрийфосфат — 10 г/л с целью нейтрализации возможных остатков кислоты. Пропуск этой операции может вызвать появление ржавчины, правда, едва видимой, но служащей препятствием при нанесении гальванического покрытия. После выемки из нейтрализующей ванны обязателен смыв щелочного раствора.

Для предварительной очистки поверхности коррозионностойкой стали применяют анодное обезжиривание, а для травления — раствор, содержащий концентрированную азотную кислоту 250 см³/л, и 40%-ную плавиковую кислоту 50 см³/л. Травление проводят при комнатной температуре в течение 5–15 мин. Если на по-



верхности имеется толстый слой окарины, то раствор следует нагреть до 40 °С. Эта ванна исключительно агрессивна и требует очень хорошей вентиляции. При составлении ванны следует соблюдать большую осторожность, так как обе кислоты вызывают плохо заживающие ожоги.

Так как коррозионностойкая сталь покрывается пассивной пленкой, делающей невозможным нанесение прочно сцепленных гальванических покрытий, то необходима обработка поверхности, состоящая в нанесении никелевого слоя, предупреждающего пассивацию.

С этой целью применяют сильноокислую никелевую ванну, содержащую хлорид никеля 240 г/л и концентрированную соляную кислоту — 120 см³/л. Анодами служат никелевые листы. Изделия подвергают 5-мин катодной обработке при комнатной температуре и плотности тока 2–3 А/дм². Таким образом подготовленные изделия переносят после ополаскивания в ванну, предназначенную для нанесения гальванического покрытия.

Для предварительного травления меди и ее сплавов применяют 10–30 %-ную серную кислоту, преимущественно при комнатной температуре; однако нагрев до 50 °С значительно ускоряет травление.

После такой обработки на некоторых сплавах образуются пятна, которые можно устранить в растворе, содержащем около 100 г/л серной кислоты и 50 г/л бихромата калия или натрия. Длительность травления достигает 1 мин при комнатной температуре. После такого травления поверхность становится пассивной и, следовательно, перед нанесением гальванического покрытия ее следует активизировать в 10%-ной серной кислоте при комнатной температуре в течение 1 мин.



Для применяющегося в течение многих лет травления имеются разные составы. В табл. 2.2 приведены некоторые типичные растворы для травления медных сплавов.

Таблица 2.2. Составы растворов и режимы для травления меди и ее сплавов

Компоненты, г/л	Номер раствора					
	1	2	3	4	5	6
Кислота серная	—	920	—	—	920	790–800
Кислота азотная	—	—	—	—	690	100–110
Кислота соляная	—	—	—	—	—	2–4
Натрий хлористый	—	—	—	—	5–10	—
Натрий азотнокислый	600–800	—	600–800	—	—	—
Кислота ортофосфорная	—	—	—	1650	—	—
Температура, °С	20–30	20–30	20–30	20–30	20–30	20–30
Продолжительность, с	10–30	10–30	10–30	10–30	До 10	5–10

Растворы № 1 и 2 (табл. 2.2) применяют для матового травления латунных деталей со слабоокисленной поверхностью; обработку производят последовательно в растворах № 1 и 2, не делая промежуточной промывки. Подобный метод травления называют дозированным травлением; он характеризуется минимальным расходом материалов и протекает с очень малым по объему выделением окислов азота. Растворы № 3 и 4 предназначены для матового травления деталей 1-, 2- и 3-го классов точности. Растворы также применяют последовательно без промежуточной промывки (дозированное травление). Раствор № 5 служит для блестящего травления деталей; раствор № 6 — для мато-



вого травления пружин, тонкостенных и резьбовых деталей.

При составлении растворов следует соблюдать большую осторожность. К холодной воде добавляют малыми порциями серную кислоту при постоянном перемешивании, не допуская чрезмерного перегрева. Когда раствор охладится до окружающей температуры, добавляют азотную кислоту и хлорид натрия. Для работы таких ванн необходима хорошо действующая вентиляция.

Ванны для травления в смеси азотной и серной кислот изготовляют из винипласта, вследствие чего при подготовке смесей кислот необходимо выполнить все операции осторожно, не допуская нагрева ванны выше 60 °С. В ванну сначала вливается азотная кислота, к которой малыми порциями добавляют серную кислоту при постоянном перемешивании. После охлаждения этой смеси в нее вводят остальные компоненты.

Серная кислота с добавкой пергидроля известна давно, как один из лучших растворов для травления сплавов меди. Такой раствор значительно менее агрессивен, чем раствор на основе азотной и соляной кислот и он, следовательно, не требует тщательного контроля за процессом травления. Недостатком этого раствора является его нейтральность, вызванная распадом пергидроля. В результате этого во время травления из раствора выходят едкие пары, особенно через два дня после составления травильного раствора. Ванна для травления должна иметь исправную вытяжную вентиляцию.

С целью повышения стойкости раствора к нему добавляют органические вещества, препятствующие разложению пергидроля (этиленгликоль, этиловый спирт, глицерин и гексаметилендиамин).



Основной раствор состоит из 10%-ной серной кислоты и пергидроля (50 см³/л). К нему добавляется стабилизирующее вещество (~ 10 г/л). Травление ведут при комнатной температуре в течение 30 с.

Сплавы свинца темнеют под воздействием серной или соляной кислоты. Наилучшим травителем является раствор борфтористоводородной кислоты, состоящий из 40%-ной борфтористоводородной кислоты и воды: на 1 л кислоты добавляют 3 л воды. Травление ведут при комнатной температуре в течение 15–30 с.

Вместо химического травления можно применять—с очень хорошим результатом—электрохимическое травление в борфтористоводородной кислоте указанного состава или в разбавленной водой в отношении 1 : 5. Анодное травление проводят в течение нескольких секунд при комнатной температуре и напряжении 6 В.

Травление сплавов свинца в серной кислоте с добавкой пергидроля приводит к сильному потемнению поверхности, что препятствует нанесению гальванических покрытий. Удалить этот осадок можно в растворе борфтористоводородной кислоты с применением анодной обработки, описанной выше.

Гальваническая обработка алюминиевых сплавов довольно сложна и требует специальных подготовительных операций. Алюминий столь склонен к окислению, что даже самый короткий перерыв между отдельными операциями достаточен для образования нового, очень тонкого, но плотного оксидного слоя.

Уже много лет применяют проверенный метод травления в сильно щелочном растворе, содержащем соединения цинка. Оксидный слой растворяется, а на поверхности алюминия осаждается тонкий слой металлического цинка, предохраняющий алюминий от дальнейшего окисления.



Типичная ванна для химического цинкования состоит из едкого натра (400–500 г/л) и оксида цинка (80–100 г/л). Температура не должна превышать 27 °С.

На практике применяют двукратную обработку в растворе для химического цинкования. Первый раз изделия погружают на 50 с, промывают в проточной воде и переносят в ванну с азотной кислотой, разбавленной водой в соотношении 1 : 2, где происходит полное растворение цинкового слоя. После промывки алюминиевые сплавы второй раз подвергают цинкованию в течение 25 с в том же растворе. После тщательной промывки на подготовленной таким образом поверхности электролитически осаждают медное покрытие из цианидной ванны, содержащей добавку натрия-калиевого тартрата.

Изделия погружают в ванну при начальной плотности тока ~ 2 А/дм². После 2 мин выдержки уменьшают плотность тока до 1 А/дм² и проводят 5-мин меднение при 35–40 °С. На омедненные таким образом изделия можно нанести и другие покрытия.

Кроме простой двухкомпонентной ванны для химического цинкования применяют и более сложные ванны, содержащие компоненты, повышающие качество цинкового слоя. Примером этого может быть ванна следующего состава: едкий натр 525 г/л, оксид цинка 100 г/л, натрий-калиевый тартрат 10 г/л и гидратированный хлорид железа 1 г/л. Температура раствора 20–25 °С, время обработки 30–60 с.

При составлении ванны обязательна следующая последовательность: в половине необходимого количества воды растворяют едкий натр и в теплый раствор добавляют кашку оксида цинка. В отдельной порции воды растворяют хлорид железа и тартрат. Оба раствора сливают вместе и перемешивают.



Гальваническая обработка цинка довольно трудоемка, так как этот металл подвергается воздействию большинства растворов, применяемых в гальванотехнике, что может приводить к повреждению подложки и загрязнению ванны.

С целью предупреждения коррозии и придания декоративного вида цинковые отливки покрывают многослойными — медьникельхромовыми — покрытиями.

Цинковые детали, отлитые под давлением, имеют многочисленные поверхностные дефекты, которые устраняются путем шлифовки и полировки. Остатки полировочной пасты и смазки удаляют в тетрахлорэтилене.

Поверхность можно обезжирить и электролитическим путем. При анодном обезжиривании поверхность изделий покрывается слоем оксида, который удаляют в слабом растворе кислоты. Чаще всего для этого применяют 1%-ную серную кислоту. Травление длится до начала газования, т. е. несколько десятков секунд.

Подготовленные изделия подвергают предварительному меднению в простой ванне без специальных добавок. Пример ванны: цианид меди (35 г/л), карбонат натрия (25 г/л) и свободный цианид (15 г/л). Рабочая температура 50 °С, плотность тока 1–2 А/дм².

Для предварительного меднения достаточен слой толщиной в несколько микрометров. Стандарт на многослойные покрытия на цинковых сплавах предусматривает минимальную толщину слоя меди 8 мкм.

Для травления магниевых сплавов применяют следующие растворы: азотной кислоты (плотность 1,43 г/см³) 60–70 мл/л, серной кислоты (плотность 1,84 г/см³) 2–4 мл/л, хромпика калиевого 4–6 г/л или фосфорной кислоты (плотность 1,6 г/см³) 30–40 мл/л,



хромового ангидрида 15–25 г/л. Температура раствора не выше 25 °С, время травления 20–30 с. Образующийся после травления серый налет (шлам) удаляется в растворе плавиковой кислоты 40–50 г/л.

→ *Электролитическое травление* применяют для ускорения процесса и сокращения расхода химикатов, так как операция производится в разбавленных растворах. Кроме того, электролитическое (анодное) травление стальных термообработанных деталей полностью исключает наводороживание металла, что неизбежно происходит при химическом травлении и выражается в виде “травильной хрупкости”.

Для анодного травления стальных деталей применяют электролит состава, г/л: серная кислота — 80–120, хлористый натрий — 10–20. Температура раствора 20–30 °С, анодная плотность тока 3–5 А/дм², время травления 3–5 мин. В качестве катодов применяют свинец.

Для удаления окалины, образующейся после горячей прокатки листов из нержавеющей стали, применяют электролитическое травление переменным током промышленной частоты напряжением 12–18 В при плотности тока 5–10 А/дм². Electroдами служат обрабатываемые листы стали.

Анодное травление используют для получения рельефного рисунка на поверхности плоских стальных деталей. Например, для нанесения рисок и делений на поверхности стального мерительного инструмента используют процесс анодного травления в электролите состава, г/л: хлористый аммоний — 60, железосаммиачные квасцы — 30. Температура электролита 20–30 °С, плотность тока 20–25 А/дм², время травления 1 мин и более в зависимости от заданной глубины рисок. Изоляцию поверхности производят асфальтовым лаком. Катоды свинцовые.



Операция декапирования (активации) производится непосредственно перед погружением деталей в гальваническую ванну с целью удаления тончайших окисных пленок, которые образуются на поверхности металла в результате даже кратковременного хранения.

В табл. 2.3 приведены составы растворов, применяемых в гальванотехнике для этой цели.

Таблица 2.3. Составы растворов и режимы для активации

Состав, г/л	Номер раствора								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Кислота серная	—	50-100	25-50	—	30-80	5-15	—	50-100	—
Кислота соляная	50-100	—	25-50	50-100	—	—	—	—	300
Калий цианистый	—	—	—	—	—	—	30-50	—	—
Уротропин	—	—	—	40-50	—	—	—	—	—
Продолжительность, с	15-45	15-60	5-10	15-60	10-15	3-5	5-15	30-60	30-60

Растворы № 1–3 применяют перед нанесением различных покрытий на детали, изготовленные из углеродистой стали и медных сплавов, а также для медных и никелевых покрытий. Раствор № 4 — для стальных термообработанных деталей, пружин и тонкостенных деталей. Раствор № 5 — для цинковых сплавов, а раствор № 6 — для цинковых и кадмиевых покрытий после обезводороживания перед нанесением хроматных пленок (пассивирование). Раствор № 7 — для деталей из медных сплавов, а также покрытий медью, латунью, серебром перед нанесением покрытий серебром и золотом в цианистых электролитах. Раствор № 8 — перед палладированием или родированием серебра-



ных покрытий. Раствор № 9 — перед палладированием или родированием никелевых покрытий.

После активации следует промывка в проточной холодной воде и загрузка в гальваническую ванну. Температура растворов активации 20–30 °С, продолжительность процесса 5–15 с.

2.3. Пассивирование поверхности металлов

Пассивирующие растворы создают химическим или электрохимическим способом на поверхности металлов защитный слой соединений (в большинстве случаев окислов или солей), устойчивый к действию окружающей среды и защищающий основной материал от дальнейшего повреждения. Кроме того, пассивирование может закрывать поры, имеющиеся в поверхностном слое металла.

Таблица 2.4. Составы растворов хроматирования

Компоненты, г/л	Сталь	Латунь	Цинк	Алюминий
Хромовый ангидрид	2	185	50	68
Серная кислота, конц.	—	30	—	36
Хлористый натрий	—	4,5	—	—
Ортофосфат натрия трехзамещенный	—	—	20	—
Серноокислый натрий	—	—	24	—
Рабочая температура, °С	90–95	25	25	60–70

→ Пассивирование хроматированием. Для хроматирования различных металлов используются растворы, приведенные в табл. 2.4.



Для хромирования кадмиевых поверхностей в 1000 г концентрированной серной кислоты растворить 80 г двуххромовокислого калия. Хромированные детали промыть водой и высушить теплым воздухом (не более 60 °С).

→ *Пассивирование фосфатированием.* Фосфатирование является одним из самых простых, экономичных и надежных способов массовой защиты от коррозии для деталей из черных металлов, главным образом для углеродистых и низколегированных марок стали и для чугуна. Высоколегированные стали, особенно хромовольфрамовые, хромованадиевые и стали, легированные медью, фосфатируются с трудом и образуют пленку низкого качества. Нержавеющие стали совсем не поддаются фосфатированию.

Фосфатирование следует рассматривать как химический процесс образования фосфорнокислых солей железа и марганца на поверхности черных металлов.

Для фосфатирования стали используется следующий раствор: 2 г/л фосфорной кислоты, 2 г/л хлорного железа. Рабочая температура 90–95 °С.

Более эффективен следующий раствор: 54 г/л азотной кислоты, 58 г/л фосфорной кислоты, 28 г/л окиси цинка, 0,08 г/л углекислого никеля. Рабочая температура ванны 95 °С, при более низких температурах фосфатная пленка может вообще не образоваться, или же будет очень низкого качества. Время фосфатирования 3–6 мин, дальнейшее пребывание в ванне не эффективно.

Наилучшая по качеству фосфатная пленка образуется при воздействии препарата "Мажеф". Этот препарат получил название по начальным буквам его составных частей — марганца, железа и фосфорной кисло-



ты. Фосфатная пленка на черных металлах состоит из солей этих металлов, имеет темно-серый цвет и пористую, мелкокристаллическую структуру.

Толщина фосфатной пленки колеблется от 7–8 до 40–50 мкм и зависит от вида механической обработки, способа подготовки поверхности к покрытию, а также от состава раствора и режима фосфатирования.

Общепринятая концентрация препарата "Мажеф" при фосфатировании равна 27–32 г/л. Растворение "Мажефа" сопровождается частичным его разложением с образованием нерастворимых соединений, осаждающихся на дне ванны. Полностью удалять этот осадок со дна ванны нельзя, так как он участвует в образовании фосфатной пленки.

При фосфатировании без добавок процесс ведут при рабочей температуре 90–95 °С. Для получения заданной температуры раствор доводят до кипения, после чего выключают нагревание и, дав осесть взмученному осадку, загружают детали. Для поддержания температуры подогревание раствора ведут непрерывно, не давая раствору вскипеть, так как взмученный осадок, поднимаясь со дна, осаждается на поверхности деталей, придавая им грязный серый вид и ухудшая качество фосфатной пленки.

Реакция препарата "Мажеф" с поверхностью деталей сопровождается бурным выделением водорода, которое постепенно снижается и заканчивается полностью, когда вся поверхность деталей покрывается без просветов нерастворимой пленкой. Для полной уверенности в окончании процесса детали выдерживают в ванне еще 5–10 мин, после чего выгружают, промывают и сушат.

Введение различных добавок в фосфатный раствор ускоряет процесс образования фосфатной пленки и



позволяет вести его при более низких температурах. Составы растворов ускоренного фосфатирования приведены в табл. 2.5.

Таблица 2.5. Фосфатирующие растворы с ускоренным режимом

	Покрываемый металл		
	Стали углеродистые низко- и среднелегированные	Стали углеродистые низко- и среднелегированные	То же, а также покрытия цинком и кадмием
Назначение покрытия	Защита от коррозии деталей 1-го и 2-го классов точности, пружин	Защита всех деталей, в том числе тонкостенных и пружин	Защита деталей, кроме тонкостенных, пружин, 1-го и 2-го классов точности
Компоненты, г/л			
Цинк азотнокислый	10–20	42–58	80–100
Монофосфат цинка	8–12	28–36	60–70
Барий азотнокислый	30–40	—	—
Кислота ортофосфорная	—	9,5–13,5	—
Натрий азотнокислый	—	—	0,2–1,0
Рабочая температура °С	75–85	85–95	15–30
Выдержка, мин	3–10	10–25	15–25

Фосфатирование в целях защиты от коррозии применяется и для цветных металлов — алюминия, цинка, магния и других металлов и гальванических покрытий, но основной областью применения является обработка черных металлов.

Фосфатирование алюминия и его сплавов широко используется в качестве грунтовки под окраску и может производиться как химически, так и электролити-



ческим путем. Алюминиевые детали после обычной подготовки к покрытию, т. е. после щелочного травления и осветления в азотной кислоте, фосфатируют в растворе следующего состава, г/л: ортофосфорная кислота — 10–15, азотнокислый цинк — 18–22, борфтористоводородный цинк — 10–15.

Рабочая температура 75–85 °С, выдержка 0,5–4 мин.

Изменение выдержки зависит от степени истощенности раствора. Фосфатированные детали промывают в холодной проточной воде, пассивируют в 3–5%-ном растворе хромовой кислоты, подогретом до температуры 70–80 °С и сушат.

Для фосфатирования меди применяется с хорошими результатами следующий простой состав раствора, г/л: препарат “Мажеф” — 60, азотнокислый цинк — 60, нитрит натрия — 3.

Рабочая температура 65–70 °С, выдержка 5 мин.

Этот раствор одноразового действия и применяется только в свежеприготовленном виде. Полученная фосфатная пленка бесцветна, имеет малую толщину, обладает электроизоляционными свойствами (ее пробивное напряжение достигает 30 В) и может служить грунтом для последующего нанесения лаков.

Фосфатирование магниевых сплавов проводят с предварительной подготовкой их поверхности в растворе следующего состава, г/л: препарат “Мажеф” — 27–32, фтористый натрий — 0,2–0,3. Рабочая температура 97–99 °С, выдержка 30–40 мин.

Фосфатная пленка имеет матовый цвет и, благодаря малой толщине, практически не сказывается на изменении их размеров.

В автомобильной промышленности получило распространение фосфатирование с использованием пе-



ременного тока для получения грунта под окраску. Для этой цели рекомендуется следующий состав, г/л: ортофосфорная кислота — 22, окись цинка — 9, тринатрийфосфат — 25.

Фосфатирование ведется при температуре 65–75 °С, плотности тока 2–3 А/дм². Выдержка 15–20 мин.

Для питания ванны применяют трехфазный переменный ток, понижаемый трансформатором до рабочего напряжения 15–20 В на шинах ванн. Детали завешивают на три шины без применения специальных электродов так, чтобы они не соприкасались между собой и со стенками ванны.

Для фосфатирования с использованием постоянно-го тока применяют раствор следующего состава, г/л: препарат "Мажеф" — 60–80, азотнокислый цинк — 50–100, окись цинка — 3–10, фтористый натрий — 2–10.

Фосфатирование ведется при температуре 20–30 °С, плотности тока 0,3–0,5 А/дм². Выдержка 10–15 мин. Детали завешивают в качестве катодов. Анодами служат пластины цинка. Напряжение на шинах ванны 10–15 В.

Глава 3

Химическое окрашивание и пати́рование металлов

Окрашивание и пати́рование металлов производится путем воздействия химических растворов на поверхность металлов. Металлические предметы окрашивают и пати́руют не только для придания им красивого декоративного вида, но для защиты от коррозии.

3.1. Окрашивание стали и железа.

→ *Раствор для получения синего и коричневого оттенков.* Оттенок легче всего получается на отшлифованных и полированных деталях. С этой целью обезжиренные детали помещаются в расплавленную смесь 450 г азотнокислого калия и 550 г азотнокислого натрия. Если нужно получить коричневый оттенок, то окрашивание производится при 240 °С, для синего оттенка нужна температура 300 °С. После равномерного



окрашивания деталь нужно промыть водой, высушить и законсервировать маслом или специальной смазкой, получаемой расплавлением и смешиванием 50 % озокерита и 50 % технического вазелина.

→ *Раствор для окрашивания в синий цвет* содержит 1000 мл воды, 100 г железосинеродистого калия и 100 г хлорного железа. При погружении стальных деталей в кипящую ванну сначала появляется седой цвет, затем синий (до темно-синего).

→ *Растворы для окрашивания в черный цвет.*

- *Раствор 1:* 1000 г едкого натра, 30 г азотно-кислого натрия, 1000 мл воды.

Рабочая температура ванны колеблется вблизи температуры кипения, т.е. около 140–150 °С. На стали, содержащей углерод, образование черного цвета длится 20–30 мин. Срок погружения деталей из облагороженных сталей необходимо увеличить до 1 ч.

- *Раствор 2:* 800 г едкого натра, 1000 мл воды, 15 г пирогаллола, 20 г азотнокислого аммония.

Рабочая температура ванны 130–140 °С. Детали погружаются в ванну на 10–20 мин. После окончания окрашивания изделия промывают водой и погружают в раствор 2,5 г винной или лимонной кислоты в 1000 мл воды. Повторно промывают водой, сушат и консервируют воском или маслом.

→ *Раствор для окрашивания в темно-коричневый цвет.* Этот оттенок получается погружением в раствор или протиранием тканью, смоченной в растворе, состоящем из: 75 г сернокислой меди, 150 г азотнокислой меди, 625 мл воды, 100 мл этилового спирта денатурированного.

Протирка повторяется несколько раз, образовавшиеся продукты реакции стираются с металлического изделия, и раствор наносится снова. По окончании изде-



лие промывается водой и консервируется маслом или воском.

→ *Раствор для окрашивания в серый цвет.* Серый цвет получается погружением в концентрированный раствор треххлористой сурьмы, затем деталь промывают горячей водой, сушат и консервируют.

→ *Раствор для окрашивания в серебристый цвет.* Цвет достигается протиранием горячей смесью, содержащей: 300 г треххлористой сурьмы, 600 г закиси-оксида железа, 75 г мышьяковистой кислоты. Смесью предварительно нагревают на водяной бане.

→ *Растворы для окрашивания в черно-синий цвет.*

Цвет достигается следующим путем: 100 г порошковой серы нагревают в широкой фарфоровой чашке с 900 г скипидара до тех пор, пока не растворится вся сера. Хорошо очищенные и высушенные стальные детали протирают этой смесью и осторожно нагревают над умеренным пламенем. Через короткое время появляется нужный цвет. После окончания процесса деталь осторожно протирают и при необходимости полируют и консервируют.

Для получения черно-синего цвета на железе или стали рекомендуется погружение деталей в раствор: 25 г хлористого аммония, 25 г хлорной ртути (сулемы) (ЯД!), 100 мл воды.

Погружение или протирание несколько раз повторяют, пока будет достигнут нужный оттенок. После этого деталь консервируют.

3.2. Окрашивание цинка.

→ *Растворы для окрашивания в черный цвет.* Цвет получается протиранием раствором 60 г азотно-кислого марганца в 1000 мл дистиллированной воды.



Деталь высушить на воздухе и резко нагреть над пламенем. Затем вычистить щеткой. Покрытие очень стойкое.

→ *Раствор 1:* 800 мл этилового спирта денатурированного, 90 г треххлористой сурьмы, 80 г соляной кислоты концентрированной. Предметы, предназначенные для чернения, протереть готовым раствором, высушить и отполировать.

→ *Раствор 2:* Сульфат меди (250 г/л), хлорат калия (20 г/л). При комнатной температуре получают в течение нескольких минут черный цвет.

→ *Раствор 3:* 20 г хлористой меди окисной в 800 мл воды. Цвет получается протиранием раствором. Если окраска получится неравномерной, весь процесс повторить.

→ *Раствор для окрашивания в густой черный цвет.* Пленку можно использовать для гравирования шкал, циферблатов и т. п. Она получится при помощи протирания или смачивания раствором: 180 г серноокислой меди, 80 г хлорноватистоокислого калия, 1000 мл воды.

Предметы необходимо предварительно хорошо обезжирить, обмыть разбавленной соляной кислотой и водой, а затем погрузить в раствор для чернения. Применяется только свежий раствор без осадка.

→ *Раствор для окрашивания в оливково-зеленый цвет.* Такая окраска и одновременно антикоррозийное покрытие достигаются погружением при 25 °С в следующий водный раствор: 20 г/л ортофосфата натрия трехзамещенного, 50 г/л хромового ангидрида, 24 г/л серноокислого натрия.

→ *Раствор для окрашивания в цвет бронзы.* Цвет достигается погружением в раствор 800 г серноокислой меди в 1000 мл воды. Как только появится пленка меди,



добавить в раствор 80 г молочнокислого аммония и нагреть.

→ *Раствор для радужного окрашивания.* Различные радужные оттенки можно получить на цинковых предметах погружением в раствор следующего состава: 60 г меди виннокислой, 80 г едкого натра, 1000 мл воды.

Цвет на поверхности изменяется в зависимости от длительности погружения.

→ *Раствор для окрашивания:* аммониево-никелевый сульфат 60 г/л, хлорид аммония 60 г/л. Раствор работает при комнатной температуре. Поверхность принимает цвет от желтого до черно-голубого.

3.3. Окрашивание олова.

→ *Раствор для окрашивания в бронзовый цвет.* Бронзовая окраска оловянных предметов достигается погружением в раствор или протиранием тканью, смоченной в растворе, состоящем из: 50 г серноокислой меди, 50 г серноокислого железа (закисного), 1000 мл воды.

После погружения в раствор детали нужно высушить, очистить щеткой, протереть и снова погрузить в раствор следующего состава: 200 г уксуснокислой меди, 800 г уксусной кислоты разбавленной (10 %-ной).

Детали высушить, при необходимости отполировать и законсервировать.

→ *Раствор, выявляющий рисунок кристаллов.* Рисунок кристаллов на оловянных покрытиях можно получить погружением и протиранием раствором: 300 г соляной кислоты концентрированной, 150 г азотной кислоты концентрированной, 450 мл воды.



Предмету дать просохнуть. Полученную поверхность нужно защитить прозрачным лаком.

3.4. Окрашивание меди и ее сплавов.

При окрашивании меди и ее сплавов основным условием является чистота поверхности изделий. Небольшие медные, латунные и бронзовые изделия обезжиривают электролитически, а большие изделия протирают венской известью. Затем их травят в растворе, состоящем из бихромата калия (50 г/л) и серной кислоты (30 см³/л), погружая на несколько секунд при комнатной температуре.

После промывки изделия переносят в 10%-ный раствор серной кислоты и оставляют на 1 мин при комнатной температуре. После промывки изделия готовы для окрашивания. Следует помнить, что обработка в серной кислоте необходима, так как после травления в бихромате поверхность становится пассивной.

→ *Растворы для окрашивания в черный цвет.*

Самый простой способ получения черной пленки на медных деталях состоит в протирке деталей раствором сернистого антимоноата (тиоортостебиата) натрия или свежей сернистой ртутью, которая получается в виде черного осадка при сливании растворов сернистой ртути и сернистого натрия.

- *Раствор 1:* 500 г азотнокислой меди (или марганца), 1000 мл воды. При погружении в раствор образуется стойкое черное покрытие. Предмет после извлечения из раствора высушить и слегка нагреть на пламени. К азотнокислой меди можно добавить 2 г азотнокислого серебра. Более стойкая пленка получается, если предмет перед окрашиванием протравить около 10 мин в разбавленной соляной кислоте.



- *Раствор 2:* 5 г едкого натра, 10 г персульфата калия, 1000 мл воды. Покрытие получается при погружении очищенных и обезжиренных деталей в раствор. Раствор используется при температуре 100 °С. Этот раствор пригоден для изготовления циферблатов, шкал и т. п. По мере истощения в раствор добавляют новые порции персульфата.

→ *Раствор для получения матового черного покрытия.* Покрытие образуется на медных и латунных деталях погружением в раствор: 200 г хлористой платины, 1000 мл воды.

Предметы высушить в нагретой сушилке и отполировать.

→ *Растворы для окрашивания в коричневый цвет.* В кипятельном сосуде приготовить раствор: 500 г сернистой меди кристаллической, 500 г хлористого цинка, 1000 мл воды.

Сернистую медь необходимо предварительно хорошо растереть. Медные детали протирают готовым раствором, сушат и после окрашивания промывают водой.

Аналогичный цвет получается при протирке раствором: 12 г сернистого кальция, 40 г хлористого аммония, 1000 мл воды.

→ *Раствор для получения покрытия желтовато-коричневого цвета.* Желтовато-коричневый оттенок получается при погружении детали в кипящий раствор: 200 г хлорноватистокислого калия, 100 г азотнокислого аммония, 1000 мл воды.

→ *Раствор для получения покрытия красновато-коричневого цвета.* Красновато-коричневый цвет на медных и бронзовых деталях можно получить погружением в кипящий раствор: 100 г молочнокислого натрия, 40 г сернистой меди, 1000 мл воды.



Детали можно кипятить также в растворе 100 г мо-
лочнокислой меди.

→ *Раствор для получения покрытия зеленовато-
желтого цвета.* Зеленовато-желтый оттенок на мед-
ных деталях получается погружением в раствор или
протираанием тканью, смоченной в растворе, со-
стоящем из: 20 г хлористого аммония, 100 г уксусно-
кислой меди, 1000 мл дистиллированной воды.

и *Раствор для получения покрытия коричневого
цвета на латуни.* В широком стакане или чашке при-
готовить раствор: 1000 мл дистиллированной воды, 180
г углекислого натрия (соды), 100 г сернистой сурьмы.

Детали, подлежащие окрашиванию, после тщатель-
ной очистки и обезжиривания погружают в нагретый
раствор на 30 мин.

→ *Раствор для получения покрытия коричневого
цвета на латуни.* Цвет достигается в кипящем раство-
ре: 80 г сернокислой меди, 40 г сернокислого железа
(закисного), 800 г дистиллированной воды.

→ *Раствор для получения покрытия цвета кори-
цы на латуни.* Этот оттенок получается при длитель-
ном погружении в кипящий раствор: 100 г хлорновати-
стокислого натрия (или калия), 100 г сернокислой меди,
1000 мл дистиллированной воды.

→ *Раствор для окрашивания в темно-коричневый
цвет.* Цвет достигается погружением в кипящий ра-
створ: 10 г сернокислой меди, 60 г марганцовокислого
калия, 1000 мл воды.

→ *Раствор для получения покрытия стального
цвета.* Иногда нужно, чтобы латунные предметы
выглядели как стальные. Это достигается смачива-
нием в следующем растворе: 165 г азотной кислоты,
1200 г соляной кислоты, 32,5 г мышьяковистой кис-
лоты, 42,5 г мелких железных опилок. Смесь хоро-



шо размешать и слить в бутылку с притертой проб-
кой.

→ *Раствор для получения покрытия фиолетово-
го цвета на латуни.* Нагретые латунные детали про-
тереть раствором 100 г хлористого аммония в 900 г
соляной кислоты (20%-ной) или раствором того же ко-
личества хлористого аммония в 900 мл денатуриро-
ванного этилового спирта. После протирки спиртовым
раствором деталь обжечь на пламени (при этом обго-
рают остатки нанесенного раствора).

→ *Раствор для получения покрытия серого цве-
та на латуни.* Предметы, предназначенные для чер-
нения, протирают 50%-ным раствором азотнокислой
меди или окунают в холодный или слегка нагретый
раствор, состоящий из 100 г углекислой меди и 700 г
аммиака. После окрашивания детали высушить в су-
шилке и отполировать.

→ *Раствор для окрашивания латуни в черный
цвет.* Его в основном применяют при комнатной или слег-
ка повышенной температуре. Сильный нагрев приводит
к очень интенсивному испарению аммиака, что сильно
осложняет работу. Состав: основной карбонат меди 200
г, аммиак 1 л. Основной карбонат меди используют до-
вольно широко, однако более высокие результаты полу-
чают, применяя свежеприготовленный карбонат: 500 г
сульфата меди растворяют в 2,5 л воды и заливают ра-
створом, содержащим 100 г безводного карбоната натрия,
растворенного в 1,2 л воды. Образующийся осадок от-
фильтровывают с помощью фильтровальной бумаги и
ожидают примерно 1 ч, пока не стечет жидкость. Полу-
сухой осадок растворяют в 1 л аммиака.

На типичных латунях, содержащих ~ 60% меди, по-
лучают глубокую чернь. Время обработки — несколько
секунд. Ослабленную ванну регенерируют добавкой



25%-ного аммиака. На дне сосуда постоянно должно находиться определенное количество основного карбоната меди, т.е. раствор должен быть насыщенным.

При подготовке ванны для чернения обычно добавляют сульфат цинка (~ 1 г/л) или доливают в свежую ванну немного использованного раствора ванны. После чернения обязательна промывка и сушка.

3.5. Патинирование медных сплавов

Для патинирования сплавов меди существует много способов — от довольно простых до очень сложных. Естественный процесс образования патины длится годы, и трудно получить такой же эффект в лабораторных условиях за несколько минут.

Старый и простой способ заключается в засыпке изделия опилками, увлажненным раствором, состоящим из сульфата меди (20 г/л) и хлорида кальция (100 г/л). Изделия выдерживают 5 ч под опилками при 25 °С.

Более сложные способы патинирования с увлажнением поверхности кисточкой или тканью предусматривают следующие составы:

→ *Раствор 1:* ацетат меди 60 г/л, хлорид аммония 180 г/л, хлорид натрия 60 г/л, гидротартрат натрия 60 г/л, ледяная уксусная кислота 40 см³. Покрытые этим раствором предметы выдерживают 3 ч при ~ 25°С. Раствор предназначен для латуны.

→ *Раствор 2:* нитрат меди 30 г/л, хлорид аммония 30 г/л, хлорид кальция 30 г/л. Раствор предназначен для патинирования меди.

→ *Раствор 3:* карбонат меди 50 г/л, карбонат аммония 60 г/л, хлорид аммония 75 г/л, сульфат калия 50 г/л, ледяная уксусная кислота 10 см³/л. Раствор предназначен для патинирования бронзы.



Обработка в вышеприведенных растворах может быть повторена несколько раз. После погружения в кипящую воду возникает другой оттенок, чем перед погружением.

Независимо от способа окрашивания сплавов меди окрашенные сухие изделия лакируют бесцветным лаком и натирают парафином или воском.

→ *Растворы для окрашивания в желтый и оранжевый (до красного) цвета.*

• *Раствор 1:* 100 г едкого натра, 200 г углекислой меди, 1000 мл воды.

Необходимый цвет и оттенок получаются в зависимости от длительности погружения.

• *Раствор 2:* 1000 мл уксусной кислоты разбавленной (10%-ной), 16 г хлористого аммония, 4 г кислотощавелевокислого калия.

→ *Раствор для получения покрытия зеленовато-коричневого цвета на бронзе:* 1000 мл уксусной кислоты разбавленной (10%-ной), 30 г углекислого аммония, 10 г хлористого натрия, 10 г кислого виннокислого калия, 10 г углекислой меди.

После погружения в раствор детали сушат 24 ч при небольшой температуре, а затем окрашивание повторяется, пока не будет получен нужный оттенок.

→ *Раствор для окрашивания бронзы в зеленый цвет:* 800 г уксусной кислоты разбавленной (10%-ной), 40 г щавелевокислого калия, 160 г хлористого аммония.

Протирание или смачивание нужно несколько раз повторить, пока предмет получит нужный оттенок.

3.6. Окрашивание серебра

Серебряные или посеребренные изделия после электролитического обезжиривания или обработки с помощью венской извести погружают после промывки



на несколько секунд в раствор, состоящий из 10 %-ной серной кислоты с добавкой тиомочевины (50 г/л).

→ Растворы для окрашивания серебра и серебряных покрытий в черный или темно-серый цвет.

- Раствор, содержащий полисульфат калия (25 г/л) и карбонат аммония (15 г/л). Изделия погружают в раствор, нагретый до 50 °С на время, достаточное для получения необходимого цвета.

- Более сложный метод окрашивания серебра требует двух растворов, работающих при комнатной температуре.

Изделия погружают на 5 с в раствор хлорида железа (200 г/л), промывают и переносят на сетке из латунной проволоки в раствор едкого натра (200 г/л) на несколько (меньше 20) секунд. Затем изделия промывают и сушат.

- Вместо полисульфата калия с успехом применяют полисульфат аммония (24%-ный раствор). После разбавления водой в соотношении 1 : 3 он рекомендуется для окрашивания серебра при комнатной температуре.

→ Растворы для окрашивания в фиолетовый цвет.

- Раствор 1: 25 г сернокислого натрия безводного, 10 г углекислого натрия, 1000 мл воды. Полученный раствор нагреть до 80 °С и предмет погрузить в него на несколько секунд.

- Раствор 2: 4 г сернистого аммония, 8 г хлористого аммония, 1000 мл воды.

→ Раствор для окрашивания в стальной цвет. Окраска достигается окутанием серебряных или посеребренных предметов в окисленный раствор хлористой сурьмы.

→ Раствор для окрашивания в черный цвет. Черный цвет на серебряных или посеребренных предметах получается кипячением в растворе 200 г серноватистокислого натрия в 1000 мл воды.



3.7. Окрашивание золота

→ Растворы для окрашивания в красный цвет.

Красный цвет золотых и позолоченных предметов получается при погружении в расплавленную смесь: 650 г кислого виннокислого калия, 250 г хлористого натрия, 100 г уксуснокислой меди. После извлечения предмет короткое время прогреть над огнем и погрузить в раствор разбавленной серной кислоты. Затем промыть водой и просушить.


Красный цвет также достигается погружением в расплавленную смесь следующего состава: 200 г алюмокалиевых квасцов, 200 г азотнокислого натрия, 200 г закиси-окиси железа, 100 г сернокислого цинка. Указанную смесь слегка подогревают вместе с предметом.

→ Раствор для окрашивания в зеленый цвет. Состав: 600 г азотнокислого натрия, 200 г сернокислого железа (закисного), 100 г алюмокалиевых квасцов, 100 г сернокислого цинка. Составные части расплавить. Предметы окрашиваются погружением в горячий раствор.

→ Получение матовой поверхности. Матовую поверхность получают, посыпая золотой предмет смесью: 400 г алюмокалиевых квасцов, 560 г хлористого натрия. Смесью тонко растереть в ступе. После нанесения смеси предмет нагреть над пламенем.

→ Раствор для окрашивания в оранжевый цвет. Золотисто-оранжевый оттенок получается при погружении в раствор: 50 % сернокислого натрия, 50 % уксуснокислого свинца.

Раствор должен иметь температуру 80–90 °С. После извлечения предметы очистить мягкой щеткой.



Глава 4

**Оксидирование
алюминия и его
сплавов**

Оксидирование алюминия является весьма эффективным методом защиты алюминия от коррозии. Кроме того, оксидирование проводят с целью придания его поверхности новых, весьма ценных свойств. По технологии получения защитных пленок оксидирование может быть электрохимическим (анодирование) и химическим, а, следовательно, и сами свойства оксидных пленок будут существенно различаться.

При оксидировании алюминия и его сплавов, выполняемом химическим или электролитическим способом, на поверхности металла образуется защитный слой оксида со стекловидной структурой, который защищает металл от дальнейшего окисления и подготавливает поверхность для дальнейшей обработки (окрашивания, склеивания и т.д.).

Анодирование позволяет создать оксидные пленки с высокой твердостью и износостойкостью, с отличными электроизоляционными свойствами и с красивой декоративной поверхностью, в то время как химическое оксидирование в основном применяется для получения хорошего грунта под окраску. Анодирование может производиться с применением постоянного или переменного электрического тока, а по составу электролитов и режиму оксидирования в настоящее время имеется множество вариантов.

4.1. Химическое оксидирование алюминия и его сплавов

В тех случаях, когда оксидирование производят в целях защиты от коррозии или в качестве грунта под окраску, целесообразно применять химическое оксидирование, более дешевое и не требующее электрооборудования.

Химическое оксидирование производится простым погружением деталей из алюминия и его сплавов в раствор.

Приведем несколько составов растворов для защитно-декоративного оксидирования.

→ *Раствор 1:* 40–50 г/л ортофосфорной кислоты, 3–5 г/л кислого фтористого калия, 5–7 г/л хромового ангидрида.

Процесс ведут при температуре 15–20 °С в течение 5–7 мин. Этот раствор пригоден для оксидирования алюминия и всех его сплавов. Полученная защитная пленка имеет оксидно-фосфатный состав, толщину около 3 мкм, красивый салатно-зеленый цвет и обладает электроизоляционными свойствами, но не пориста и не окрашивается красителями.



→ *Раствор 2:* 4 г/л хромового ангидрида, 3,8 г/л фторосиликата натрия.

Раствор используют при нормальной температуре. На чистом алюминии оксидирующий слой образуется приблизительно через 10 мин, на его сплавах — приблизительно через 20 мин.

→ *Раствор 3:* 60 г/л углекислого натрия (сода), 20 г/л хромовокислого натрия.

Раствор используют при температуре 90–100 °С. Для оксидирования необходимо 5–10 мин.

→ *Раствор 4:* 68 г/л углекислого натрия, 26 г/л хромовокислого натрия, 3,2 г/л ортофосфата натрия.

Рабочая температура 90–100 °С, оксидирование длится 5–10 мин.

→ *Раствор 5:* 62 г/л фосфорной кислоты, 8 г/л хромового ангидрида, 4 г/л фтористого натрия.

→ Раствор используют при нормальной температуре. Время оксидирования около 10 мин.

→ *Раствор 6 для оксидирования дюралюминия:* 10 г/л хромового ангидрида, 6 г/л фторосиликата натрия.

Раствор используется при комнатной температуре. Оксидный слой образуется за 20 мин.

При химическом оксидировании в любом из указанных выше растворов рекомендуется во время обработки перемешивать раствор. С извлеченных деталей дать раствору полностью стечь, детали хорошо промыть в холодной воде и, если поверхность не будет далее обрабатываться (например, упрочняться), произвести пассивирование (например, хромирование). Деталь погружается в раствор с температурой 40–50 °С на 10–15 с. Полученный в растворах № 2–6. оксидный слой довольно порист и хорошо окрашивается красителями. Если окрашивание не будет производиться, то для защиты металла



поры в оксидной пленке необходимо закрыть. Это достигается сушкой деталей, вынутых из оксидирующего раствора без промывки при температуре 140–180 °С в течение 3–4 мин.

4.2. Анодирование алюминия и его сплавов

Алюминий покрывается оксидным слоем даже без специальных технологических приемов, под влиянием кислорода, содержащегося в атмосфере, но толщина этого слоя настолько мала, что практическое использование этого явления невозможно.

В растворе, содержащем разбавленную серную кислоту, можно образовать под воздействием тока оксидные пленки толщиной от нескольких до десятков микрометров, что используется практически в очень широких пределах.

Анодные покрытия значительно тверже алюминиевой подложки и поэтому они имеют более высокую износостойчивость. Благодаря пористой структуре они легко впитывают органические красители, что используется для декоративной отделки алюминиевых изделий.

Металлическую галантерею анодируют, в основном, с целью получения на ней декоративного покрытия. Толстые анодные покрытия, в основном, наносят на оконные и дверные рамы, наружные стены зданий при необходимости защиты от воздействия атмосферы и солнечных лучей. Для металлической галантереи толстые анодные покрытия могут быть неэффективными, так как длительное анодирование снижает блеск поверхности.

→ *Анодирование в растворах серной кислоты.* Этот способ анодирования является самым распрост-



раненным и проводится путем анодной обработки деталей в 15–20%-ном растворе серной кислоты при комнатной температуре ($\sim 22\text{ }^{\circ}\text{C}$) и анодной плотности тока 1–2,5 А/дм² при постоянном токе или 3 А/дм² при переменном. В качестве катодов применяют свинец или чистый алюминий. Их поверхность должна быть равна поверхности оксидируемых деталей, которые подвешиваются в качестве анодов между двумя катодами.

Подвески для крепления изделий, подвергаемых анодированию, изготавливают из алюминиевых сплавов. Теоретически подвеска должна быть из такого же материала, как и изделие, закрепляемое на ней, однако выполнение этого условия в большинстве случаев невозможно.

Часто применяемыми материалами для изготовления подвесок являются дюралевые сплавы.

Способ крепления изделий на подвесках имеет существенное значение. Свободная навеска на проволоке и плечах подвески не допускается, так как уже в начале анодирования на ней образуется изоляционный оксидный слой и далее уже анодируется лишь сама подвеска. В местах контакта изделия с подвесками должен быть обеспечен сильный прижим. В этом месте не образуется оксидный слой и после окрашивания может возникнуть меньший или больший бесцветный след, отрицательно влияющий на внешний вид изделия. Место контакта должно быть выбрано так, чтобы оно не влияло отрицательно на декоративные достоинства анодированных и окрашиваемых изделий.

Время оксидирования зависит от размеров обрабатываемых деталей. Оксидирование мелких предметов заканчивается за 15–30 мин, что обеспечивает получение оксидной пленки толщиной 4–5 мкм, а пред-



меты, у которых нужно создать толстую оксидную пленку, оксидируют до 60 мин.

После образования необходимой оксидной пленки деталь тщательно промывают в проточной воде и в нейтрализующей ванне (в 5 %-ном растворе аммиака), а затем опять в воде.

Оксидная пористая пленка, не обеспечивающая достаточной защиты, уплотняется, что достигается кипячением в течение 20–30 мин в дистиллированной воде. Можно также уплотнить поры в растворе бихромата калия (около 40 г/л) при рабочей температуре не менее 95 °С. Время обработки колеблется от 10 до 30 мин в зависимости от состава алюминиевого сплава. При этом методе анодированные детали получают зеленовато-желтого цвета.

Большое значение для процесса имеет температура электролита, повышение которой отрицательно сказывается на качестве оксидной пленки. Поэтому при длительной работе ванн, а также в летний период электролит необходимо охлаждать.

Способность слоя алюминий + оксидная пленка выпрямлять переменный ток позволяет использовать этот, так называемый вентильный эффект для оксидирования алюминия переменным током. При этом роль электродов выполняют оксидируемые детали. Для оксидирования применяют 15%-ный раствор серной кислоты и переменный ток промышленной частоты (50 Гц). Остальные условия режима оксидирования не имеют существенных отличий по сравнению с оксидированием постоянным током.

Оксидная пленка, полученная из сернокислотного электролита и предназначенная для защитно-декоративной отделки, имеет снежно-белый цвет и является надежной защитой от коррозии. Оксидная



пленка не отслаивается от металла, имеет химический состав и твердость корунда и хорошую износостойкость. Оксидная пленка имеет микропористую структуру со средней степенью пористости около 30%. Пропитка пор хромпиком или лакокрасочными покрытиями увеличивает коррозионную стойкость оксидной пленки. Заполнение пор анилиновыми и другими красителями широко применяется для получения красивой декоративной поверхности изделий, а пропитка пленки светочувствительными солями используется для фотохимического изготовления различных шкал и табличек. Оксидная пленка также обладает высокими электроизоляционными свойствами.

→ *Анодирование в щавелевокислых электролитах.* Для алюминия и сплавов марок АМг, АМц, АД31 и других широко применяется защитно-декоративное и электроизоляционное оксидирование в растворе щавелевой кислоты. Для оксидных пленок, полученных из щавелевокислых электролитов, характерны малая пористость, естественная окраска в желтые тона и хорошо слышное хрустение оксидной пленки при сгибании тонкостенных деталей. Отслаивания пленки или ухудшения физико-химических свойств ее при этом не происходит.

Процесс оксидирования ведут в растворе щавелевой кислоты с концентрацией 40–60 г/л. Раствор используют при комнатной температуре, однако его можно и нагреть до 40 °С. Плотность тока 0,5–2 А/дм² при постоянном напряжении 60 В. Время анодирования составляет от 30 до 60 мин в зависимости от размеров деталей. Полученные оксидные пленки имеют желтоватую окраску. Этот оттенок не изменяется после извлечения из ванны и не выцветает. Оксидная поверхность алюминиевых деталей затем промывается в про-



точной воде и нейтрализующем растворе, после чего поверхность уплотняется таким же способом, как было указано выше.

→ *Анодирование в растворах ортофосфорной кислоты.* Оксидирование сплавов алюминия в ортофосфорной кислоте имеет ограниченное применение и используется главным образом для последующего никелирования или меднения. Для этой цели используют раствор ортофосфорной кислоты (350–550 г/л). Рабочая температура оксидирования 20–45 °С, анодная плотность тока 1–3 А/дм², выдержка 5–10 мин. Для правильного ведения процесса необходимо повышение напряжения от 10 до 15 В и перемешивание. Полученные оксидные пленки имеют толщину 3 мкм. Они весьма пористы, плохо окрашиваются, но легко растворимы в никелевом и кислом медном электролитах при осаждении этих металлов, что и определяет их назначение.

→ *Анодирование в хромовых электролитах.* Оксидные пленки, получаемые из хромовых электролитов, бесцветны, стекловидны, имеют толщину в пределах 2–5 мкм, практически не изменяют размеров деталей, сохраняют блеск полированного алюминия и имеют малую пористость. Вследствие своей твердости, плотности и эластичности применяются для деталей, имеющих точные размеры.

При введении в электролит борной кислоты оксидная пленка приобретает красивый серо-голубой цвет и сходство с эмалированной поверхностью, вследствие чего процесс получил наименование эматалирования.

Раствор содержит 30–35 г/л хромового ангидрида и 1–2 г/л борной кислоты. Детали оксидируют при температуре 35–45 °С и плотности тока 0,5–1 А/дм² в течение 55–60 мин.



Напряжение при этом процессе в течение первых 30 мин повышают от 0 до 40 В и в последующие 30 мин доводят его до 80 В. Раствор должен постоянно перемешиваться сжатым воздухом, чтобы электролит у поверхности детали имел постоянную температуру.

В промышленных установках эматалирование проводится в электролите более сложного состава: 6–8 г/л хромового ангидрида, 8–10 г/л борной кислоты, 40–45 г/л калия-титана щавелевокислого, 1–2 г/л щавелевой кислоты и 1–2 г/л лимонной кислоты.

Процесс оксидирования проводят при 50–60 °С и анодной плотности тока до 3 А/дм² с постепенным повышением напряжения от 0 до 120 В в течение 30–40 мин.

→ *Оксидирование в электролитах из органических соединений.* Раствор такого электролита содержит: 30 г/л щавелевой кислоты, 100 г/л сульфосалициловой кислоты и 3 г/л серной кислоты.

Процесс проводят при температуре 15–30 °С и анодной плотности тока 2–3 А/дм². Скорость образования оксидных пленок доходит до 1 мкм/мин. Необходимо механическое перемешивание электролита. Во время роста оксидной пленки необходимо повышать напряжение с 25–30 до 50–80 В. Продолжительность процесса 40–120 мин. На силумине марки АЛ-2 пленка имеет темно-серый цвет, на сплавах АМГ — золотисто-коричневый и на дюралях типа Д1 — зелено-голубой. Пленки обладают высокой эластичностью, хорошей коррозионной стойкостью и надежными электроизоляционными свойствами.

Для удаления забракованной оксидной пленки, полученной из указанных электролитов, без потери размеров рекомендуется следующий состав раствора:



ортофосфорная кислота (плотностью 1,5 г/см³) — 35 мл/л; хромовый ангидрид — 20 г/л.

Процесс ведут при температуре 90–100 °С в течение 10–20 мин.

4.3. Окрашивание анодированных алюминиевых изделий

Для того чтобы придать изделиям красивый вид, анодированную поверхность необходимо окрасить.

После анодирования изделия тщательно промывают в проточной воде и в водном растворе аммиака (3 см³/л). После повторной промывки в воде можно начинать окрашивание. Технология окрашивания довольно проста, но необходимо соблюдать определенные минимальные технические условия.

Ванны для окрашивания изготавливают только из коррозионностойкой стали. Можно применять также и эмалированные сосуды при условии, что эмаль не повреждена.

Изделия, предназначенные для окрашивания, подвешивают в ванне так, чтобы они не касались друг друга и стенок ванны. Перед самым окрашиванием рекомендуется ~ 5-мин активация поверхностного слоя изделий в 5%-ной азотной кислоте при комнатной температуре, после чего изделия необходимо очень тщательно промыть с целью устранения остатков азотной кислоты.

Например, для получения популярного и очень часто используемого золотистого цвета применяют хромовый оранжевый краситель (0,25–0,5 г на 1000 мл воды). Детали погружают в красящий раствор на 10 мин (в зависимости от требуемого оттен-



ка). После окрашивания анодированных поверхностей поры уплотняются кипячением в дистиллированной воде, но ни в коем случае не в указанном выше растворе бихромата калия, так как это полностью уничтожит окраску.

Применяется также окраска анилиновыми красителями. Для окраски красителями изделия погружают в 1%-ный раствор выбранного анилинового красителя для шерсти при температуре 70–80 °С на 2–3 мин.

Окрашивание может производиться одновременно с уплотнением пор. Для этого детали надо прокипятить в растворе выбранного красителя сразу после окрашивания.

По окончании процесса, при котором используется один из описанных выше способов, детали необходимо просушить (лучше всего горячим воздухом в электрической сушилке).

Для повышения блеска рекомендуется завершающая пропитка, которая выполняется погружением в ванну из парафинового масла, концентрированного или разбавленного трихлорэтиленом или перхлорэтиленом, а также из раствора воска или парафина. Рабочая температура ванны около 50 °С, детали погружаются в нее на 20–40 с.

Величина pH существенно влияет на ход процесса окрашивания. У большинства растворов pH = 5,5–7,0. Для каждого красителя изготовитель сообщает оптимальное значение pH. В случае необходимости корректировки pH применяют разбавленные растворы едкого натра или уксусной кислоты. Измерение pH в условиях мастерской затруднительно, так как растворы красителей имеют собственный цвет и, следовательно, окрашивают и лакмусовую бумагу. Корректный метод заключается в измерении pH-метром, но он —



за пределами возможностей большинства мелких мастерских.

Окрашивание продолжается в среднем 10–30 мин. Если после 30-мин выдержки окрашивание очень слабое, то увеличение ее, как правило, не дает эффекта и причину неудачи следует искать скорее в некорректном составе раствора красителя или в очень тонкой анодной пленке.

Большинство красителей лучше всего окрашивают материал при 55–65 °С. Более высокая температура закрывает поры и действует замедляюще на процесс окрашивания.

Наиболее велик спрос на алюминиевые изделия, окрашенные в черный цвет и на мелкие изделия разных золотистых оттенков.

Получение красивого золотого цвета является труднейшей проблемой. Некоторые специалисты готовят в мастерской смесь нескольких красителей (преимущественно трех: апельсинового, желтого и черного) в разных количествах, выбираемых экспериментально, с преобладанием апельсинового.

Очень старый, но в настоящее время охотно применяемый метод анодного окрашивания алюминия в желтый цвет состоит в осаждении пигмента в порах оксидной пленки, для чего используют железоммониевый оксалат. Готовят раствор, содержащий 15 г соли в 1 л и нагревают его до 60 °С. В этом растворе окрашивают анодированные изделия от нескольких десятков секунд и дольше в зависимости от необходимого цвета. Раствор требует ежедневной проверки pH, величина которого должна быть в пределах 6–8. Корректируют pH аммиаком или щавелевой кислотой.

Если процесс в ванне идет очень слабо, то доливают щавелевую кислоту (5 г/л) и пергидроль (1 см³/л)



и оставляют на 2 ч при 60 °С до завершения реакции. Затем добавляют аммиак до pH = 6.

В зависимости от времени обработки можно получить самые разные оттенки от свежесеребряного до темно-золотого. Преимуществом этого метода является высокое сопротивление окраски действию солнечного света: окрашенные алюминиевые изделия применимы там, где органические красители оказываются нестойкими. Так как ферроаммониевый оксалат нелегко приобрести, то можно приготовить раствор в собственной мастерской из более доступных химикатов. С этой целью в 800 см³ дистиллированной воды растворяют 22 г щавелевой кислоты и 28 г ферроаммониевого сульфата. Затем добавляют 25–30 см³ аммиака и доливают водой до 1 л. После достижения pH = 5–6 и нагрева до 50 °С можно приступить к окрашиванию анодированного алюминия.

Уплотнение окрашенных покрытий заключается в закупоривании пор в покрытии, что повышает сопротивление коррозии и воздействию света.

Самый простой способ уплотнения состоит в обработке в дистиллированной воде, нагретой почти до кипения. Некоторые красители требуют уплотнения в специальных растворах, например, содержащих ацетат никеля и кобальта.

Осуществляя уплотнение, необходимо стремиться поддерживать pH = 5,5–6,0, для чего служит уксусная кислота. Обычная городская вода содержит много загрязнений, что может привести к порошковатости покрытий. Температура воды должна быть не ниже 96 °С. Время уплотнения зависит от толщины анодного покрытия. В соответствии с общими принципами уплотнение должно длиться так же долго, как и анодирование (~ 20 мин).



Операцию уплотнения на практике используют не часто по следующим причинам. Поддержание дистиллированной воды в состоянии почти кипения очень затруднено. Некоторые красители часто вымываются из пор анодного покрытия, в результате чего интенсивность окрашивания слабеет. После уплотнения остается часто легкий налет, ухудшающий внешний вид покрытия. С целью устранения этого недостатка к уплотняющей ванне добавляют борную кислоту (5 г/л).

При анодировании и окрашивании на изделиях могут появиться дефекты. Многие дефекты зарождаются еще до гальванической обработки. Все дефекты механической и термической обработки отчетливо выявляются во время анодирования.

Не все алюминиевые сплавы склонны к анодированию и окрашиванию в желаемый цвет, например, отливки с большим содержанием кремния дают серые покрытия, часто грязно-серые, почти не поддающиеся воздействию органических красителей.

Сплавы, содержащие 3–4 % Си, так называемые дюралю, не поддаются химической полировке, но механически они могут быть доведены до высокого блеска, который, однако, слабеет в результате анодирования.

Если конструкция алюминиевого изделия настолько сложна, что отдельные его детали необходимо соединять заклепками, то эту операцию следует выполнять после анодирования.

Недопустимо анодирование деталей с медными или стальными заклепками, так как другой металл во время анодирования подвергается быстрому и полному разрушению.

Приведенные примеры включают только небольшой перечень того, что может случиться с анодированными алюминиевыми изделиями.



Например, к браку может привести перегрев ванны для анодирования в результате слабого охлаждения, недостаточного перемешивания или очень большой плотности тока, протекающего через ванну, перегруженную изделиями.

При избыточной температуре образуются очень пористые мягкие покрытия с малой абразивной стойкостью. Очень длительная выдержка изделий в нагретой ванне может привести к полному растворению анодного покрытия, что влечет за собой перегрев материала и серьезные изменения размеров изделия.

Падение температуры ванны ниже 18 °С способствует образованию более твердых покрытий с более высокой абразивной стойкостью, но одновременно и менее склонных к окрашиванию (особенно в черный цвет).

Загрязнение ванны хлоридами (более 0,2 г/л) может явиться причиной образования пятен и даже язв. Составление ванны из сильнохлорированной воды и постоянное добавление такой воды в ванну приводит после длительной эксплуатации к чрезмерному хлорированию ванны. Со временем в ванне для анодирования накапливается алюминий, концентрация которого не должна превышать 18 г/л. Желая избавиться от алюминия, необходимо через определенное время сливать часть ванны в запасную и дополнять рабочую ванну свежим раствором. Таким образом одновременно снижается концентрация всех других загрязнений, а следовательно, и хлоридов.

Не рекомендуется загружать в ванну очень большое количество деталей, так как это отрицательно скажется на качестве покрытия.

Окрашивание в растворах органических красителей может оказаться малостойким в атмосферных услови-



ях и при солнечном свете. Особенно это проявляется у строительных конструкций, таких как оконные рамы, облицовка наружных стен и т. д.

В поиске лучшего решения было разработано так называемое самоокрашивающееся анодирование, известное в действительности уже очень давно, но дополненное новыми изобретениями, позволяющими образовывать стойкие анодные цветные покрытия на промышленном уровне. Для этого необходимы растворы, состоящие из органических кислот и малого количества серной кислоты, отвечающие, в основном, потребностям строительной архитектуры, предпочитающей черный цвет, разные бронзовые оттенки и некоторые более светлые цвета. Окончательный вид зависит не только от самого раствора, но и от марки алюминиевого сплава.

Этот метод не пользуется большим успехом у практиков из-за необходимости применения таких органических кислот как сульфопталева, сульфосалициловая и малеиновая.

В настоящее время широко применяется двухступенчатый метод, который заключается в традиционном анодировании в серной кислоте и последующем электролитическом окрашивании в отдельной ванне, состоящей из водного раствора солей таких металлов как никель, медь, олово, кобальт и т. д.

Окрашивание происходит под действием переменного тока таким образом, что в порах анодного покрытия осаждаются мелкие частички металла при одновременной стабилизации оксидной пленки.

Растворы для электролитического окрашивания представляют, в основном, водные растворы сульфатов металлов с добавками серной, борной кислот и некоторых стабилизирующих веществ. Очень простой



и дешевый раствор состоит из сульфата меди (25 г/л), серной (15 г/л) и винной (10 г/л) кислот. Напряжение 12 В, длительность 5–15 мин, переменный ток частотой 50 Гц, температура комнатная, противоположный электрод медный. В этом растворе можно получать цвет от розового до бронзового.

Глава 5

Гальваническое нанесение покрытий

Гальванический метод нанесения металлических покрытий в специальных ваннах с помощью электрического тока в технической практике является самым распространенным способом отделки поверхности.

Гальванические ванны приготавливают, если не оговорено иначе, растворением веществ, указанных в рецептах, в воде. Количество веществ в рецептах соответствует содержанию их в 1 л готового раствора. Поэтому для приготовления электролита сначала растворяют указанные вещества в достаточном количестве воды, а после полного растворения дополняют раствор водой до 1 л.

Для электролитического осаждения металлов необходим достаточно мощный источник постоянного тока. Для гальванотехники используется низкое напряжение в пределах 2–12 В и относительно большой ток (до 100 А и более). Для мелких деталей в лаборатор-



ных условиях часто достаточно батареи аккумуляторов. Электрический ток регулируют реостатами в анодной цепи (положительный полюс). Туда же включается и амперметр для его измерения.

Контроль необходимой кислотности электролита производится измерением pH (показатель концентрации ионов водорода) с помощью индикаторной бумаги, которая при смачивании электролитом показывает значение pH изменением цвета, или электронными приборами, так называемыми pH-метрами, у которых pH указывается непосредственно на шкале или дисплее.

Собственно выделение металлических покрытий производится в специальных ваннах и в самых разнообразных сосудах. Небольшие детали можно покрывать в стеклянных или фарфоровых стаканах или мисках. Для более крупных деталей в цеховой практике используются большие ванны (в большинстве случаев из стального листа), облицованные различными материалами (чаще всего листовой резиной) в зависимости от состава использованных электролитов и рабочих температур.

Детали, предназначенные к покрытию, подвешиваются в ванне и подключаются к отрицательному полюсу в качестве катодов. Они соединяются чаще всего медной проволокой или специальными подвесами, которые предназначены для нескольких предметов.

Аноды в большинстве случаев изготавливаются из того же материала, который осаждается, причем в большинстве случаев в форме пластин или листов. В некоторых случаях (при осаждении редких металлов) используются нерастворимые аноды из графита, нержавеющей стали или платины. Аноды также подвешиваются в ванне и соединяются с положительным полю-



сом источника электрического тока. Через определенное время аноды необходимо извлекать из ванны и очищать от слоя осадков. Это производится промывкой в струе воды и очисткой щеткой.

Детали, предназначенные для гальванического покрытия, необходимо сначала хорошо очистить и избавиться от всех наслоений. Это выполняется механически (шлифовкой, щеткой) или химически (травление, удаление ржавчины). Затем поверхность перед погружением в электролит необходимо тщательно обезжирить (химически или электролитически) и промыть проточной водой.

При работе с гальваническими ваннами необходимо соблюдать соответствующие требования техники безопасности. Учитывая, что большинство электролитов содержит сильно едкие вещества (кислоты, щелочи), необходимо работать в защитных резиновых рукавицах, резиновом фартуке, а в цехах также в резиновых сапогах. При переливании электролита, фильтрации и т. п. рекомендуется также применять защитные очки или щиток для лица.

Некоторые вещества для гальванических ванн являются сильными ядами (цианиды, соединения ртути, мышьяк, сурьма), и работать с ними могут только квалифицированные лица, которые имеют разрешение на работу с ядами.

5.1. Меднение

Гальванически осажденные медные покрытия весьма украшают изделия, особенно при использовании ванн с блескообразователями. Под воздействием атмосферы медь легко реагирует с влагой и углекисло-



той воздуха, теряет блеск и покрывается темным налетом.

Медь интенсивно растворяется в азотной кислоте, медленнее — в хромовой, значительно слабее — в серной и почти не реагирует с соляной кислотой.

Благодаря своей пластичности и свойству легко полироваться медь широко применяется в многослойных защитно-декоративных покрытиях типа медь-никель-хром в качестве промежуточной прослойки. Как самостоятельное покрытие медь применяется для местной защиты стальных деталей от цементации и прочих диффузионных процессов. Медные покрытия защищают сталь от коррозии только в том случае, если они беспористые. Если в медном покрытии существуют поры, достигающие подложки, то при доступе влаги образуются коррозионные пары, в которых растворимым электродом является стальная подложка, в результате чего появляются язвы под покрытием, приводящие к потере сцепления.

Очень хорошая электропроводность меди широко используется в электротехнике и электронике. Примером этого служат волноводы и печатные платы. Довольно распространено также электролитическое изготовление медных форм для производства изделий из пластмасс.

Большое значение толстослойные медные покрытия имеют в гальванопластике для снятия металлических копий с художественных изделий, а также для гальванического формования медных деталей сложного профиля.

Медь и медные покрытия можно химически и электрохимически окрашивать в разные цвета, что используется при отделке ювелирных и галантерейных изделий.



Развитие гальванической металлизации пластмасс увеличило заинтересованность медными покрытиями как в виде тонких проводимых слоев, получаемых без использования электрического тока методом восстановления, так и в виде толстых электролитических покрытий, образующих первый слой при наложении многослойных покрытий.

Основные виды электролитов для электролитического меднения — щелочные и кислые. К щелочным относятся цианистые, железистосинеродистые и пиррофосфатные электролиты. Достоинствами щелочных и, в частности, цианистых электролитов являются высокая рассеивающая способность (более 60%), мелкокристалличность покрытий и возможность непосредственного осаждения меди на сталь.

Таблица 5.1. Составы сульфатных электролитов меднения

Компоненты, г/л	Номер раствора			
	1	2	3	4
Сернокислая медь	160-230	200	250	200-250
Серная кислота, конц.	60-78	50	20	40-60
Тиомочевина	—	0,44	—	—
Хлористый натрий, мг/л	—	—	—	30-60
Хромовый ангидрид	—	—	2	—
Блескообразующая добавка «ЛТИ», мг/л	—	—	—	4-5
Рабочая температура, °С	20	20	10-25	20-30
Плотность тока, А/дм ²	2-6	Менее 7	5	2-3

Из кислых электролитов наиболее широко применяемыми являются сульфатный и фторборатный. Они



характеризуются простотой состава, устойчивостью в эксплуатации, но обладают низкой рассеивающей способностью и невозможностью непосредственного меднения стали вследствие выпадения контактной меди. В табл. 5.1 приведены составы сульфатных электролитов.

Раствор 1 предназначен для матового меднения, рекомендуется перемешивание электролита. Выход по току 95–98 %. Раствор 2 предназначен для блестящего меднения, перемешивание не нужно. Раствор 3 предназначен для быстрого меднения, рекомендуется перемешивание. Раствор 4 предназначен для получения гладких и блестящих покрытий и содержит выравнивающую и блескообразующую добавку. Осажденная в этом электролите медь обладает высокой пластичностью и низкими внутренними напряжениями. При ее применении требуются химическая чистота компонентов, входящих в состав электролита, и наличие хлористого натрия, вводимого в дистиллированную воду, на которой составляется электролит. При перемешивании плотность тока в этом электролите можно увеличить до 3–4 А/дм².

С целью интенсификации процессов меднения применяют борфтористоводородные электролиты. Состав электролита следующий г/л: фторборат меди — 35–40 (в пересчете на металл — 9–10), борная кислота — 15–20, борфтористоводородная кислота (свободная) — 15–18. Рабочая температура 20–30 °С, рН = 1, плотность тока — до 10 А/дм², выход по току — 99–100 %.

Электролит перемешивают сжатым воздухом или механической мешалкой. Аноды медные. Корректировку электролита производят углекислой медью и борфтористоводородной кислотой.



Несмотря на токсичность, цианидные ванны широко применяются для непосредственного меднения стали и цинковых сплавов. Кроме того, эти ванны отличаются хорошей кроющей способностью. С точки зрения катодного выхода по току цианидные ванны уступают кислым, однако из-за большого значения электрохимического эквивалента — 2,371 г/(А·ч) — медь осаждается очень быстро, тем более, что в растворах с большой концентрацией меди допускается большая плотность тока.

Широко используется следующий простой электролит, состоящий из двух компонентов, г/л:

Комплексная цианистая соль (цианистая медь) — 40–50 (или в пересчете на металлическую медь — 18–22); цианистый натрий свободный — 10–20. Рабочая температура 15–25 °С, плотность тока 0,5–1 А/дм², выход по току 50–70%.

При наличии цианистой меди составление данного двухкомпонентного электролита весьма несложно и заключается в постепенном введении расчетного количества цианистой меди в концентрированный раствор цианистого натрия или калия при подогревании до 60–70 °С и перемешивании. После образования раствора комплексной соли меди его анализируют на содержание свободного цианистого натрия, корректируют по мере необходимости, после чего разбавляют электролит водой до рабочего уровня ванны и приступают к эксплуатации без какой-либо предварительной проработки.

Другие цианистые электролиты отличаются лишь различными добавками, ускоряющими в какой-то мере процесс осаждения, либо улучшающими внешний вид покрытий. К ним относится, например, сегнетова соль (калий-натрий виннокислый), которая вводится в коли-



честве 50–70 г/л для растворения пассивной пленки на анодах.

К электролитам, которые призваны наиболее полно заменить токсичные цианистые, следует отнести железистосинеродистый электролит, составленный на основе железистосинеродистого калия и сегнетовой соли.

Состав раствора следующий, г/л: медь (в пересчете на металл) — 20–25, железистосинеродистый калий — 180–220, сегнетова соль — 90–110, едкое кали — 8–10.

Рабочая температура 50–60 °С, плотность тока 1,5–2 А/дм², выход по току — 50–60 %.

Способ составления электролита заключается в приготовлении соли Шевреля ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) путем обработки горячего раствора медного купороса подогретым же раствором сульфита натрия до обесцвечивания. При этом выпадает кирпично-красный осадок соли Шевреля, после чего дают раствору отстояться, декантируют его. Осадок несколько раз промывают, а затем к декантированному осадку соли приливают 50%-ный раствор железистосинеродистого калия, подщелачивая полученную массу 10%-ным раствором едкого кали до pH = 11–12. Едкое кали вводят в указанную массу в количестве 30 г/л и кипятят все вместе 3,5–4 ч. Коричневый осадок, состоящий из $\text{Fe}(\text{OH})_3$, анализируют на отсутствие меди и удаляют фильтрованием, а в раствор вводят сегнетову соль как депассиватор медных анодов. После этого электролит заливают водой до рабочего уровня и приступают к работе. Несмотря на высокую рассеивающую способность электролита, широкому его применению мешает некоторое количество цианистых комплексных солей, образующихся во время эксплуатации электролита.



Пирофосфатный электролит имеет ограниченное применение. Его состав следующий, г/л: медный купорос — 30–50, натрий пирофосфорнокислый — 120–180, натрий кислый фосфорнокислый — 70–100.

Рабочая температура 20–30 °С, pH = 7,5–8,9, плотность тока 0,3–0,4 А/дм², выход по току — 70–80 %, скорость осаждения меди — 3–4 мкм/ч. Механическое перемешивание электролита позволяет повысить рабочую плотность тока до 1 А/дм².

При составлении электролита каждый из его компонентов растворяют отдельно в горячей воде и затем сливают вместе в рабочую ванну с доведением водой до заданного уровня. Готовый электролит имеет темно-синий цвет и содержит комплексные ионы двухвалентной меди. Рассеивающая способность его существенно ниже, чем у цианистых электролитов. Кроме того, при меднении стальных деталей их следует завешивать под током во избежание выпадения контактной меди. Для удовлетворительной работы с этим электролитом весьма важно поддерживать значение показателя pH в заданных пределах.

Меднение различных металлов имеет свои особенности. Например, меднение стали 08Х18Н10Т осуществляют обработкой детали сначала в электролите, содержащем 200 г/л хлористого никеля и 200 г/л соляной кислоты, при комнатной температуре в течение 1–2 мин, а затем, включив ток, детали гальванически никелируют при плотности тока 5 А/дм² в течение 1 мин. После нанесения подслоя никеля детали промывают в воде, переносят в стандартный сернокислый электролит меднения с завеской под током и меднят до требуемой толщины слоя.

Меднение алюминия и его сплавов производят в общепринятых электролитах, применяя специальную



подготовку поверхности, т. е. травление и осветление. При наличии цианистых медных электролитов в качестве специальной подготовки применяют двукратную цинкатную обработку. Для этой цели очищенные детали погружают при покачивании в цинкатный раствор состава, г/л: $ZnSO_4$ или ZnO (в пересчете на Zn) — 25–30; сода каустическая — 120–140. Режим обработки: рабочая температура 20–30 °С, выдержка 30–40 с.

После цинкатной обработки детали промывают в холодной проточной воде и стравливают контактный слой цинка в 10–20%-ном растворе азотной кислоты в течение 10–20 с. После промывки в холодной проточной воде производят повторную цинкатную обработку в указанном выше растворе, но с выдержкой 8–10 с и также с покачиванием. Детали, промытые в холодной проточной воде, завешивают в медный цианистый электролит под током и наращивают слой меди до заданной толщины.

Вместо цианистых электролитов можно использовать электролит, состоящий из ортофосфорной кислоты с концентрацией 250–300 г/л. Анодная обработка производится при комнатной температуре и плотности тока 2–4 А/дм² со средней выдержкой 10 мин. Затем детали промывают в воде и завешивают под током в любой серноокислый медный электролит и наращивают заданную толщину слоя меди. Для этой же цели можно также воспользоваться борфтористоводородным электролитом.

5.2. Никелирование

Никелирование — самый популярный гальванотехнический процесс. Никелированные изделия имеют привлекательный вид, высокую коррозионную стой-



кость и хорошие механические свойства.

Никель, нанесенный непосредственно на сталь, является катодным покрытием и, следовательно, защищает только механическим путем. Пористость покрытия способствует образованию коррозионных пар, в которых сталь является растворимым электродом. В результате этого под покрытием возникает коррозия, которая разрушает стальную подложку и приводит к отслаиванию никелевого покрытия. С целью предупреждения этого явления сталь необходимо покрывать плотным без пористости толстым слоем никеля.

Никелевые покрытия являются основой многослойных декоративно-защитных систем Ni-Cr и Cu-Ni-Cr.

Таблица 5.2. Составы и режимы работы серноокислых электролитов никелирования

Состав (г/л) и режим	Номер электролита			
	1	2	3	4
Серноокислый никель	70-75	140-150	140-200	400-420
Хлористый никель	—	—	30-40	—
Серноокислый натрий	40-50	80-100	60-80	—
Борная кислота	25-30	25-30	25-40	25-40
Хлористый натрий	5-10	5-10	—	—
Фтористый натрий	—	—	—	2-3
Рабочая температура, °С	20-30	25-30	25-60	50-70
Катодная плотность тока, А/дм ²	0,5-1	0,8-2	0,5-2	5-10
Показатель pH	5,6-5,8	5,0-5,5	5,2-5,8	2-3
Катодный выход по току, %	95	90-95	90	85-90



Из-за высоких механических свойств никель применяют для восстановления изношенных деталей машин, гальванопластического изготовления инъекционных форм и конструкционных элементов, которые трудно или даже невозможно изготовить обычными механическими методами. В химической промышленности толстым слоем никеля покрывают детали, подвергаемые воздействию крепких щелочей.

Для никелирования чаще всего применяют серноокислые электролиты. Существует большое количество составов этих электролитов и режимов осаждения, предназначенных для различных условий эксплуатации.

В табл. 5.2 приведены составы и режимы работы для некоторых наиболее часто применяемых электролитов.

В приведенных электролитах сульфат никеля является источником ионов никеля. Хлорид никеля существенно влияет на работу никелевых анодов. В безхлоридных ваннах происходит сильное пассивирование никеля, вследствие чего уменьшается содержание никеля в ванне, что приводит к снижению выхода по току и ухудшению качества покрытия. В присутствии хлоридов аноды растворяются лишь в той степени, которая достаточна для нормального протекания никелирования. Хлориды повышают проводимость ванны и работоспособность ванны при загрязнении цинком. Вместо хлорида никеля часто используют хлорид натрия или хлорид магния. Борная кислота облегчает поддержание pH на одном уровне. Эффективность этого действия в значительной степени зависит от концентрации борной кислоты (на практике преимущественно ~ 30 г/л). Электролиты 3 и 4 требуют непрерывного перемешивания и фильтрования.



Приведенные электролиты устойчивы в работе и при правильной эксплуатации и систематической очистке от вредных примесей могут использоваться в течение нескольких лет без замены. Необходимость корректировать их состав по содержанию основных компонентов вызвана, главным образом, потерями электролита при уносе его покрываемыми деталями. Эти потери зависят от концентрации электролита, конфигурации деталей и аккуратности работающих. Все эти серноокислые электролиты дают матовые покрытия.

Никелевые электролиты весьма чувствительны к понижению температуры и при снижении ее до 10 °С фактически непригодны для эксплуатации.

Для никелирования в условиях мастерских широко применяется простой электролит, состоящий из трех основных компонентов: сульфата никеля, борной кислоты и хлорида никеля.

Содержание отдельных компонентов составляет, г/л: сульфат никеля — (200–350), хлорид никеля — (30–60), борная кислота — (25–40). Этот электролит дает матовое покрытие.

В состав этого электролита часто вводят добавки так называемых электропроводных солей, повышающих электропроводность раствора и улучшающих внешний вид покрытия. Чаще всего используют сульфат магния (~ 30 г/л).

Описанный сульфатный электролит работает в широком диапазоне температур, плотности тока и pH. При комнатной температуре никелирование проводить не рекомендуется, поскольку такие покрытия часто отслаиваются.

При никелировании с глубинным эффектом (для покрытия сложных деталей) можно использовать элек-



тролит следующего состава, г/л: сернокислого никеля — 170, сернокислый натрий — 120, хлористый калий — 20, борная кислота — 20. Рабочая температура 30–40 °С, плотность тока 1,5–2,5 А/дм², рН = 5,3.

Для приготовления ванн никелирования рекомендуется применять деминерализованную воду или, в крайнем случае, водопроводную. Грунтовую воду применять не следует. Рабочую и запасную ванны из стального листа футеруют изнутри твердой резиной или поливинилхлоридом.

Обе ванны тщательно промывают, и запасная ванна на половину объема наполняется водой. Воду нагревают до 60 °С и при постоянном перемешивании растворяют сначала борную кислоту, затем сульфат и хлорид никеля.

Так как обычно для приготовления электролита применяют технические химикаты, загрязненные посторонними металлами и органическими соединениями, то необходима предварительная очистка раствора. С этой целью увеличивают рН раствора до 5,0, вводя свежесажженный карбонат никеля, полученный из сульфата никеля.

В отдельном сосуде, заполненном до половины тепловой водой, растворяют сульфат никеля и заливают его водным раствором карбоната натрия до полного исчезновения зеленого осадка карбоната никеля. Осторожно сливают воду, а оставшийся осадок добавляют в ванну малыми порциями при постоянном перемешивании до рН = 5,0.

Для упрощения процесса повышения рН вместо карбоната никеля в раствор добавляют малыми порциями 20 %-ный NaOH. В течение часа раствор необходимо интенсивно перемешивать вплоть до полного растворения зеленой взвеси карбоната никеля.



После увеличения рН до 5,0 доливают малыми порциями водный раствор перманганата калия при постоянном перемешивании вплоть до устойчивого появления бледно-розового цвета. Затем добавляют активированный уголь (1 г/л) и перемешивают 2 ч. Ванну оставляют в покое до следующего дня. В таком состоянии ванна должна иметь естественный цвет сульфата никеля. Если же она не имеет этого цвета, то добавляют серную кислоту до исчезновения фиолетового цвета и до уменьшения рН до 3,8–4,0.

Дальнейшая очистка состоит в проработке ванн при малой плотности тока. Предварительно очищенный в запасной ванне раствор перекачивают в рабочую ванну, доводят деминерализованной водой до заданного уровня и добавляют серную кислоту до рН = 3,8–4,0. На катодную штангу подвешивают максимально возможное количество волнистых стальных пластинок и включают ток плотностью сначала ~ 0,5 А/дм², а после нескольких десятков минут его уменьшают до 0,2–0,3 А/дм². Электролиз длится ~ 6 ч при постоянном перемешивании и температуре ~ 60 °С. По доведении рН до нормы очищенная ванна готова к эксплуатации.

Стабилизация ванн для никелирования состоит в поддержании заданных концентраций отдельных составляющих и регулярном устранении загрязнений.

Особое внимание следует обратить на ежедневный контроль и корректирование рН. Заметим, что это не очень сложно, так как ванна постепенно защелачивается, и, следовательно, возникает необходимость добавки чистой серной кислоты. Готовят раствор, содержащий 25 % (по объему) концентрированной кислоты и 75 % (по объему) дистиллированной воды, и добавляют его малыми порциями в ванну при постоянном перемешивании. Для контроля рН достаточно иметь



индикаторную бумагу. Несоблюдение необходимой величины pH повлечет за собой заметное ухудшение качества покрытий.

При очень большом значении pH, т. е. при недостаточной кислотности, покрытия становятся хрупкими и склонными к шелушению, а также приобретают желтый оттенок; легко также возникает прижог покрытия в местах больших плотностей тока. При низких значениях pH ослабляется блеск покрытия.

При никелировании, создающем защитно-декоративную отделку изделия, никель должен иметь зеркально блестящую поверхность, поэтому широкое применение получили электролиты блестящего никелирования, содержащие различные блескообразователи.

Широкое применение получили электролиты с добавками органических блескообразователей в виде натриевых солей сульфированного нафталина. Большое распространение получил электролит следующего состава, г/л: сернистый никель — 200–300, борная кислота — 25–30, хлористый натрий — 3–15, фтористый натрий — 4–6, натриевая соль нафталиндисульфокислоты-1,5 — 2–4, формалин — 1–1,5. Рабочая температура 25–35 °С, pH = 5,8–6,3, плотность тока 1–2 А/дм², выход по току — 95–96 %. При перемешивании электролита плотность тока может быть повышена до 4–5 А/дм².

В табл. 5.3 приведены составы и режимы работы других электролитов с блескообразующими добавками.

Указанные электролиты необходимо непрерывно перемешивать сжатым воздухом и фильтровать. Никелевые аноды должны быть в чехлах из ткани "хлопин" или "бельтинг".

При составлении электролитов сернистый никель, хлористый натрий и борную кислоту растворяют



в воде при температуре 70–80 °С, после чего в раствор вводят активированный уголь в количестве 1–2 г/л. Электролит с углем перемешивают сжатым воздухом в течение 3 ч и дают отстояться не менее 12 ч. Затем электролиты подвергают селективной очистке. Для этой цели показатель pH электролита доводят до 5,0–5,5, подогревают электролит до 45–50 °С и вводят в него марганцовокислый калий в количестве до 2 г/л или 3%-ный раствор перекиси водорода до 2 мл/л и фильтруют. Этими операциями достигается удаление органических примесей, железа и частично цинка.

Таблица 5.3. Составы и режимы работы электролитов блестящего никелирования

Состав (г/л) и режим	Номер электролита			
	1	2	3	4
Никель сернистый	250-300	250-300	250-300	240
Никель хлористый	50-60	50-60	—	30
Никель муравьинокислый	—	—	—	45
Кобальт сернистый	—	—	—	4,5
Аммоний сернистый	—	—	—	0,75
Кислота борная	25-40	25-40	25-40	30
Натрий хлористый	—	—	10-15	—
1,4 бутиндиол (100 %-ный)	0,15-0,18	0,18-0,30	0,2-0,5	—
Сахарин	1,0-2,0	1,0-2,0	—	—
Формальдегид	—	0,02-0,04	0,5-1,2	2,5
Фталимид	0,08-0,12	—	—	—
Хлорамин Б	—	—	2,0-2,5	—
Рабочая температура, °С	50-60	50-60	40-50	60-70
Показатель pH	4,0-4,8	4,5-4,8	4,5-5,5	3,7
Плотность тока, А/дм ²	3-8	3-8	2,5-3,5	0,7-10
Выход по току, %	92-96	92-96	92-96	92-96



Для очистки от меди и следов цинка электролит подкисляют до $\text{pH} = 2,5\text{--}3,0$, заведывают катоды из листовой рифленой стали и прорабатывают его при температуре $45\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$ и перемешивании сжатым воздухом.

Проработка идет при напряжении $0,8\text{--}1,0\text{ В}$ и плотности тока $(0,1\text{--}0,2)\text{ А/дм}^2$ до получения светлых покрытий, на что требуется обычно около суток. В очищенный электролит вводят блескообразователи, корректируют pH и приступают к эксплуатации.

Наибольший блеск покрытия имеют при температурах $50\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$, плотности тока $4\text{--}5\text{ А/дм}^2$ и показателе $\text{pH} = 4,8\text{--}5,0$. При этих условиях осажденный никель имеет степень блеска $70\text{--}80\%$, степень выравнивания около 80% .

Для скоростного осаждения никеля используют борфтористые и сульфаминовые электролиты.

Состав борфтористого электролита следующий, г/л: борфтористый никель — $300\text{--}400$, хлористый никель — $10\text{--}15$, борная кислота — $10\text{--}15$. Рабочая температура $45\text{--}55\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3,0\text{--}3,5$, плотность тока до 20 А/дм^2 , выход по току $95\text{--}98\%$.

Осажденный никель получается светлым, эластичным.

Состав сульфаминовокислого электролита следующий, г/л: никель сульфаминовокислый — $300\text{--}400$, никель хлористый — $12\text{--}15$, кислота борная — $25\text{--}40$, натрия лаурилсульфат — $0,1\text{--}1,0$. Рабочая температура $50\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3,6\text{--}4,2$, плотность тока $5\text{--}12\text{ А/дм}^2$, выход по току $98\text{--}99\%$.

При низких плотностях тока (порядка 5 А/дм^2) получают весьма пластичные покрытия без внутренних напряжений, особо пригодные для гальванопластики.

Иногда применяют многослойное никелирование. Сущность этого способа никелирования заключается



в том, что осаждение никеля на стальные детали производят последовательно из двух или трех электролитов никелирования с различными составами и режимами осаждения. Полученные слои никеля обладают различными физико-химическими свойствами, изменяя которые в заданном направлении можно получить покрытие, имеющее при равных толщинах несравненно более высокую коррозионную стойкость, чем однослойное. Для этого первый слой никеля, имеющий толщину, равную $50\text{--}70\%$ от общей толщины покрытия, осаждают из электролита, не содержащего органических блескообразователей и создающего матовую или полублестящую поверхность слоя.

Такой слой практически не содержит в своем составе серы. При двухслойном никелировании второй слой никеля осаждают из электролита, содержащего органические блескообразователи.

Эти блескообразователи всегда содержат серу, которая при их разложении входит в состав никелевого слоя в форме сульфидов, снижая электродный потенциал второго слоя на $60\text{--}80\text{ мВ}$ по отношению к первому. Таким образом, блестящий слой никеля является анодом по отношению к первому слою, не допускаящим, чтобы процесс электрохимической коррозии распространялся в глубину покрытия.

При трехслойном никелировании между описанными выше слоями матового и блестящего никеля осаждают промежуточный слой никеля толщиной $0,50\text{--}0,75\text{ мкм}$, содержащий $0,15\text{--}0,20\%$ серы и предохраняющий оба контактирующие с ним слоя никеля от электрохимической коррозии.

Для осаждения износостойкого никеля в никелевый электролит вводят порошки абразивов, взмучивая их путем перемешивания электролита в процессе осаж-



дения никеля. В качестве абразивов могут применяться наждачные и корундовые порошки, карбиды кремния или вольфрама, тонкие помолы песка, алмазные порошки и прочие мелкодисперсные материалы. Частицы этих материалов, оседая на поверхности металлических деталей, зарастают в слой гальванически осажденного никеля, сообщая ему высокую твердость, износостойкость, антифрикционность и прочие свойства, необходимые при эксплуатации трущихся пар. Такие комбинированные покрытия могут содержать от 10 до 35 и даже до 50% абразива.

Состав электролита для этой цели, зернистость абразива и режим взмучивания и зарастивания его зерен выбираются в зависимости от требований к полученному абразивному слою.

Метод износостойкого никелирования весьма перспективен и с успехом используется для повышения износостойкости матриц и пуансонов, поршневых колец, клапанов и рабочих полостей цилиндров двигателей внутреннего сгорания, для калибров и подшипников, изготовления надфилей, а также во многих других отраслях машиностроения.

Обычно для получения твердых покрытий никель осаждают из электролита, содержащего 300 г/л хлористого никеля и 40 г/л борной кислоты, с введением в электролит 20 г/л карбида вольфрама и 12 г/л порошка аморфного бора. Размеры частиц равны 1–3 мкм. Процесс осаждения ведут при температуре 45–50 °С, $pH = 3-4$ и плотности тока 20 А/дм² с перемешиванием электролита. Полученное покрытие подвергают отжигу в вакууме при 1000 °С в течение 3 ч и дополнительно 1 мин при 1100 °С. Покрытие содержит по массе 5,5% карбида вольфрама и 3,5% бора.



С декоративной целью применяются черные никелевые покрытия. Их защитные свойства невелики, поэтому их наносят на подслои из цинка, кадмия или обычного никеля. Стальные изделия предварительно оцинковывают, а латунь и медь — никелируют.

Черное никелевое покрытие твердо и хрупко особенно при большой толщине. На практике удовлетворяются обычно толщиной в 2 мкм. Ванна для нанесения таких покрытий имеет следующий состав, г/л: сернистый никель — 65, сернистый никель-аммоний — 39, сернистый цинк — 33, роданид натрия — 14.

Рабочая температура ванны 25–30 °С, плотность тока 0,06–0,15 А/дм², $pH = 5,8-6,1$.

В покрытии содержится ~ 50 % никеля, а остальное составляют цинк, сера, азот и углерод.

Ванны черного никелирования готовят, растворяя все составляющие в теплой воде и фильтруя через фильтровальную бумагу.

Получение глубоко черного цвета зависит в основном от правильного выбора плотности тока. Никелированные изделия смазывают горячим маслом.

Ванны для никелирования легко загрязняются металлическими примесями, особенно при обработке латунных и цинковых изделий: чаще всего — медью, цинком, железом и свинцом. Медь придает никелевому покрытию темный цвет. Малая концентрация цинка приводит к появлению на никелевом покрытии черных точек, большая концентрация цинка проявляется в виде почернения покрытий. В местах малых плотностей тока сильное загрязнение цинком может привести к распространению черных полос по всей поверхности. Загрязнение железом приводит к росту внутренних напряжений в покрытии, следствием чего является



хрупкость никеля. Загрязнение свинцом проявляется в виде бурого или чернобурого слоя в местах малой плотности тока.

Примесные металлы удаляют электролитически при малой плотности тока методом, описанным при составлении ванны. Время очистки зависит от степени загрязнения ванны и может длиться от нескольких часов до нескольких десятков часов. Через определенное время стальные листы следует вынуть из ванны, очистить стальной щеткой и снова поместить в ванну. Не следует оставлять обесточенные листы в ванне, так как это приводит к частичному растворению в ней загрязнений.

Железо, загрязняющее никелевую ванну, устраняют, в основном, во время описанной выше обработки при малой плотности тока, однако для более полного удаления этого металла поступают следующим образом: электролит переливают в запасную ванну, нагревают до температуры 60 °С и подщелачивают до pH = 6 карбонатом никеля или едким натром, причем необходимо перемешивание. Затем добавляют пергидроль в количестве 1 г/л, перемешивают 3 ч и оставляют в покое до следующего дня. Светлый раствор отфильтровывают осторожно в рабочую ванну, наблюдая, чтобы осадок на дне ванны не попал в чистую ванну.

После доведения pH до нормы проводят пробное никелирование и дополняют блескообразующие добавки до получения желаемого блеска.

Правильная дозировка блескообразующих веществ является основным условием успеха при блестящем никелировании. Производители блескообразователей дают лишь приблизительный расход вещества в зависимости от прохождения количества электричества.



Поэтому здесь можно дать несколько полезных советов.

Если покрытие получается полублестящим, то это значит, что в ванне очень мало блескообразователя. Если добавка блескообразователя не приводит к увеличению блеска, то причина лежит в самой ванне. Следует определить pH и температуру ванны и, если после корректировки этих параметров и дальше нет улучшения, то необходимо приступить к очистке ванны с помощью активированного угля и электролиза при малой плотности тока, как было описано выше.

Очень трудная ситуация возникает в случае избыточного введения блескообразователей. В этом случае покрытия становятся хрупкими в местах очень малой плотности тока. Например, в местах контакта изделия с подвесками образуются видимые черные пятна. Следовательно, необходимо избавиться от избытка блескообразователя, проработав ванну в нормальных условиях, повесив на катодную штангу отходы стального листа, соответственно обезжирив их и протравив.

Никелевые покрытия на стали и сплавах меди, как правило, удаляются в ванне с разбавленной серной кислотой. К 20 л холодной воды добавляют при постоянном перемешивании порциями 30 л концентрированной серной кислоты, следя за тем, чтобы температура не превышала 60 °С. После охлаждения ванны до комнатной температуры ее плотность должна быть ~ 1,63 г/см³.

Для того чтобы не стравливался материал подложки, в ванну добавляют 50 г/л глицерина. Ванны облицовывают винипластом. Изделия навешиваются на средней штанге, соединенной с положительным полюсом источника тока. Боковые штанги, на которых наве-



шны свинцовые листы, соединяют с отрицательным полюсом источника тока.

Температура ванны не должна превышать 30 °С, так как горячий раствор действует агрессивно на подложку. Плотность тока достигает 4 А/дм², напряжение можно изменять в пределах 5–6 В.

Через определенное время следует добавлять концентрированную серную кислоту для поддержания плотности, равной 1,63 г/см³. С целью предупреждения разбавления ванны необходимо изделия в ванну погружать после их предварительной сушки.

В случае с латунными изделиями контроль процесса не представляет труда, так как в момент полного удаления никеля плотность тока резко падает.

5.3. Хромирование

Электролитическое хромовое покрытие является одним из самых распространенных видов гальванических покрытий. Осажденные хромовые покрытия имеют очень хорошие химические и физические свойства. Это прежде всего высокая стойкость к коррозии как при нормальной, так и при повышенной температуре, большая твердость с малым коэффициентом трения, стойкость к механическому износу и высокий коэффициент отражения света.

Хром имеет склонность покрываться пассивной, прозрачной и плотной пленкой, увеличивающей коррозионную стойкость и предупреждающей потемнение блестящих декоративных покрытий. Сам хром не создает хорошей антикоррозионной защиты, поэтому необходимо применение промежуточных слоев, таких как никель или никель-медь.

В зависимости от назначения хромовые покрытия



разделяют на декоративные и функциональные. Первые наносят в виде тонких (менее 1 мкм) слоев на грубом промежуточном подслое, а вторые наносят прямо на стальную или другую подложку. Толщина функциональных покрытий может достигать нескольких миллиметров.

Декоративное хромирование имеет огромное применение в автомобильной промышленности и многих других областях техники, где предъявляются высокие требования как к эстетическому виду изделий, так и к коррозионной стойкости.

Функциональное хромирование применяется для покрытия инструментов, шаблонов, форм для отливки под давлением и других деталей, подвергаемых сильному механическому износу. Широкое применение имеет функциональный хром и при восстановлении изношенных деталей машин.

Составы электролитов хромирования и режимы осаждения приведены в табл. 5.4.

Таблица 5.4. Составы и режимы работы для электролитов хромирования

Состав (г/л) и режим	Номер электролита					
	1	2	3	4	5	6
Хромовый ангидрид	200-300	250	400	200-250	350-400	385
Серная кислота	2-3	2,5	0,75	10-20	2,5-3,0	4
Щавелевая кислота	—	—	—	—	—	10
Хром сернокислый	—	—	7,5	—	—	—
Натр едкий	—	—	58	—	40-60	—
Температура, °С	50-80	25-65	20-30	60-80	20-35	35-45
Плотность тока, А/дм ²	15-35	20-60	25-50	20-40	10-60	10-60



Электролит № 1 используется для всех видов хромовых покрытий — блестящего (по подслою никеля), твердого и “молочного” хрома, обладающего минимальной пористостью. Электролит № 2 — универсальный, пригоден для технического и декоративного хромирования. Декоративные покрытия наносят при $\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ и средней плотности тока 25 А/дм^2 , а функциональные покрытия — при $55\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$ и плотности тока $45\text{--}60\text{ А/дм}^2$. Электролит № 3 дает матовое покрытие, отношение площадей анода и катода 2 : 1. Осажденные покрытия очень хорошо полируются. Электролит № 4 рекомендуется для получения твердых износостойких покрытий большой толщины (более 30 мкм), так как обладает повышенным выходом по току.

Электролит № 5 обладает более высокой, чем остальные электролиты, рассеивающей способностью. Хром осаждается при комнатной температуре с высоким выходом по току. Поверхность хрома матовая, покрытие легко полируется. Электролит применяется для получения защитных декоративных покрытий. Электролит № 6 предназначен для декоративного хромирования. Начальная плотность тока (в течение $30\text{--}60\text{ с}$) $30\text{--}60\text{ А/дм}^2$, затем уменьшается до $10\text{--}20\text{ А/дм}^2$.

Режимы хромирования оказывают большое влияние на свойства хромового покрытия и на его качество. Для улучшения кроющей способности сульфатных электролитов сразу же после загрузки деталей дается ток, в 1,5 раза превышающий расчетное значение (“толчок” тока), а через $15\text{--}30\text{ с}$ значение тока снижается до номинального. При хромировании стальных деталей вначале дается ток противоположного направления для анодного растворения окисных пленок, а затем “толчок” тока в прямом направлении, как указано выше.



“Толчок” тока особенно необходим при хромировании деталей из чугуна.

Режимы, обеспечивающие получение хромовых покрытий в сульфатных электролитах с различными свойствами, представлены в табл. 5.5.

Таблица 5.5. Режимы хромирования

Вид хромирования	Температура, $^\circ\text{C}$	Плотность тока, А/дм^2
Защитно-декоративное (блестящее)	45–50	15–25
Износостойкое (твердое)	55–60	30–50
Молочное	70–75	25–35

Для хромовых покрытий, за исключением “молочных”, характерно наличие пор и сетки мелких трещин, которые снижают защитные свойства покрытия. С целью улучшения условий для удержания смазочных масел в условиях больших нагрузок на поверхность трущихся деталей размеры пор и трещин увеличивают анодной обработкой в том же электролите, где происходило осаждение хрома. Наиболее развитая сетка каналов и пор получается при температуре электролита $50\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$ и плотности тока $40\text{--}60\text{ А/дм}^2$, анодная обработка производится также при плотности тока $40\text{--}60\text{ А/дм}^2$ в течение $10\text{--}12\text{ мин}$.

Для того чтобы обеспечить хромовым покрытием одновременно защитные свойства и износостойкость, рекомендуется комбинированное покрытие из беспористого молочного хрома с последующим осаждением износостойкого хрома. Нанесение покрытия в режиме молочного хромирования (температура электро-



лита 70 °С, плотность тока 30 А/дм²) производят в течение 20–30 мин, при этом осаждается слой хрома толщиной около 9 мкм. Затем в этой же ванне после охлаждения ее до температуры 50–55 °С детали хромируются при катодной плотности тока 45–55 А/дм². Толщина хромового покрытия устанавливается в зависимости от назначения детали.

Для обеспечения прочного сцепления между слоем молочного хрома и слоем износостойкого хрома детали вначале обрабатывают при катодной плотности тока 5 А/дм², а затем увеличивают ее до номинального значения (45–55 А/дм²).

Для покрытия деталей оптических систем и деталей, которые должны иметь хорошую теплоотдачу в пространство (радиаторы) применяется черное хромирование.

Толщина слоя черного хрома составляет 1,5–2,0 мкм. Для защиты от коррозии на основной металл наносится обычно подслой хрома в режиме молочного хромирования толщиной не менее 9 мкм для стальных деталей и 3–6 мкм для деталей из цветных металлов. Покрытие черного хрома обладает хорошей термостойкостью, сохраняя свои качества до температуры 500 °С, и в отличие от черного никеля или оксидных покрытий является износостойчивым.

Составы электролитов и режимы получения черного хрома представлены в табл. 5.6. Варианты электролитов черного хромирования являются равноценными; выбор того или иного варианта диктуется наличием материалов, необходимых для приготовления электролита.

Приготовление электролитов. Раствор электролита готовят в запасной ванне, футерованной изнутри поливинилхлоридом. В ванну вливают половину того



количества дистиллированной или деминерализованной воды, которое будет необходимо в рабочей ванне, и нагревают до 60–70 °С. В воду порциями добавляют хромовый ангидрид и перемешивают до полного его растворения. С этого момента возникает проблема, сколько следует добавить серной кислоты, так как введенный хромовый ангидрид уже содержит кислоту.

Таблица 5.6. Составы и режимы для электролитов черного хромирования

Состав (г/л) и режим	Номер электролита		
	1	2	3
Хромовый ангидрид	250–280	250–300	300–350
Криолит	0,2–0,3	–	–
Аммоний фтористый	–	0,2–0,3	–
Железо цвелевокислое	50–65	–	–
Азотнокислый натрий	–	–	5–7
Уксуснокислый барий	–	–	7–10
Борная кислота	–	–	12–15
Препарат "Хромин"	3	–	–
Температура, °С	20–30	20–30	25–45
Плотность тока, А/дм ²	8–15	50–100	40–80
Продолжительность, мин.	15–30	1–2	15–20

На каждой упаковке должна находиться надпись с обозначением сорта хромового ангидрида. Если сорт хромового ангидрида неизвестен, то надо приготовить ванну из хромового ангидрида, не добавляя сразу серной кислоты, лишь только сахар (1 г/л) для образования некоторого количества трехвалентного хрома.

После нагрева до рабочей температуры проводят



пробное хромирование изделий, покрытых блестящим никелем. Если на поверхности появляются радужные налеты, то это означает, что в ванне недостаток серной кислоты. Необходимо добавить на каждые 100 л ванны 25 см³ 20 %-ной серной кислоты. После тщательного перемешивания ванны возобновляют пробное хромирование, а если радужные налеты остаются и дальше, то необходимо добавить в ванну новую порцию кислоты. Эти операции повторяют до тех пор, пока радужный налет не перестанет появляться, и не начнет осаждаться нормальное хромовое покрытие.

Процесс хромирования происходит при низком катодном выходе по току, вследствие чего на катодной поверхности выделяется газообразный водород, а на поверхности нерастворимых анодов интенсивно выделяется кислород.

Проходящие через электролиты газы увлекают вместе с собой капельки электролита, что ведет к необходимости оборудования ванн вытяжными устройствами и к большим потерям электролита, уносимого в вентиляционные каналы.

Значительному снижению потерь хромового ангидрида способствует заполнение зеркала ванны плавающими кусочками или шариками из инертных материалов (полиэтилен, полипропилен, фторопласт и т. п.).

Монтаж деталей на подвесочные приспособления должен производиться так, чтобы детали имели достаточно жесткий контакт, не экранировали бы друг друга. Сечение токонесущих элементов конструкции приспособлений должно быть достаточно большим, чтобы обеспечить прохождение тока большой силы, не вызывая перегрева подвесок.

Выделяющийся на катодной поверхности водород частично проникает в кристаллическую решетку ста-



ли, из которой изготовлены детали, и обуславливает этим появление значительных внутренних напряжений в металле, которые могут вызвать даже растрескивание металла после хромирования, если внутренние напряжения от термообработки не были сняты перед хромированием. Внутренние напряжения в результате хромирования могут суммироваться с внутренними напряжениями, вызванными подготовительными операциями (травление, катодное обезжиривание), что также может привести к растрескиванию деталей, особенно если они тонкостенные. Для удаления поглощенного водорода все стальные и особенно термообработанные детали после хромирования подвергают обезводороживанию путем их прогрева в веретенном масле или в печи при температуре 170–200 °С в течение 1–2 ч. Не следует помещать хромированные изделия в уже нагретую до 200 °С печь, а начинать нагрев нужно со значительно более низкой температуры, например, с 60 °С, постепенно повышая температуру до заданной, и только с этого момента надо отсчитывать время выдержки.

→ *Эксплуатация ванн хромирования.* Работа с растворами хромового ангидрида сопряжена с многими трудностями, обусловленными токсичностью этого вещества.

Необходимость применения довольно высоких температур и тока большой плотности требует оборудования ванн для хромирования эффективной вытяжной системой. Даже ванны, не находящиеся под током, но при рабочей температуре, выделяют вредные для человеческого организма пары.

Декоративные хромовые покрытия наносят преимущественно на блестящий никель сразу же после никелирования и тщательной промывки. Следует избегать



длительных перерывов, приводящих к высыханию никелевого покрытия под воздействием воздуха и его пассивации. Пассивированный никель активируют несколько минут катодной обработкой в ванне для электролитического обезжиривания и краткой выдержкой в разбавленной серной кислоте. При хромировании никелевых покрытий, отполированных механическим способом, активация серной кислотой обязательна.

Перед погружением в ванну детали следует подогреть в воде с температурой ванны хромирования, так как на холодной поверхности осаждается матовое покрытие. Особенно это характерно для медных и латунных изделий, отполированных до высокой степени чистоты.

Плотность тока при декоративном хромировании достигает 15–20 А/дм², а температура 40–50 °С. Самые эффективные параметры выбираются экспериментально. В начале хромирования изделий сложной формы подают ток значительной плотности, чтобы наложить слои хрома в углубленных местах, а через несколько секунд уменьшают постепенно плотность тока до минимального значения. Следует учитывать, что сильный “толчок” тока может привести к пригару покрытия в местах, находящихся близко от анодов, а поэтому параметры этого “толчка” следует определить экспериментально.

Целью функционального хромирования является придание поверхности металлического изделия специальных физических или химических свойств: например, большой твердости, износостойкости, сопротивления воздействию некоторых химических веществ и т. д.

Хром наносится преимущественно на стальную подложку, обработанную механически и термически. Твер-



дость хромового покрытия полезна при очень мягкой подложке. Если твердость материала подложки невозможно повысить, то хромовое покрытие должно быть настолько толстым, чтобы самостоятельно противодействовать механическим нагрузкам.

Резущий инструмент покрывают тонкими (5–10 мкм) слоями. На самом остром хромовое покрытие сошлифовывается. Толщина хромового покрытия на формах для пластмасс 10–25 мкм. Искользованные калибры покрывают избытком хрома по толщине и затем сошлифовывают до заданного размера. Подобным образом поступают с изношенными деталями машин.

Хромовые покрытия можно без труда наносить на стали и сплавы меди многих марок. Стальные детали повышенной твердости перед хромированием следует термически обрабатывать для снятия внутренних напряжений при температуре 180–200 °С в течение 1–2 ч. Для обезжиривания стали применяют общеизвестные щелочные ванны. Углеродистые и молибденовые стали обезжиривают на аноде, а хромоникелевые и быстрорежущие стали — химическим способом. Часто применяют старый и апробированный метод обезжиривания в венской извести.

Поверхность, не подлежащая хромированию, покрывается химически стойким лаком. Однако он не пригоден к использованию при длительном хромировании деталей. Эффективным способом является обмотка изделий поливинилхлоридом или свинцовой фольгой.

Если в изделиях, предназначенных для хромирования, имеются отверстия, не подлежащие хромированию, то их следует заполнить свинцовыми пробками или пробками из пластмассы. Резина для этого непригодна, так как она растворяется в хромовой кислоте.



Стальные изделия для хромирования (укрепленные на подвесках с соответствующими вспомогательными катодами, экранами и добавочными анодами) подвешивают в рабочей ванне и, не включая тока, ожидают, пока они не нагреются до температуры ванны. Затем переводят переключатель тока в положение, соответствующее соединению изделия с анодом и источником тока, и включают выпрямитель для так называемого анодного травления. При $U = 6$ В травление длится ~ 30 с. После травления необходима выдержка в несколько секунд, чтобы пузырьки кислорода, скопившиеся на поверхности изделий во время анодного цикла, оторвались, а затем можно включить катодный ток. В течение первых пяти минут подается ударный ток при напряжении 8 В, после чего напряжение постепенно снижают до получения силы тока, соответствующей данной поверхности.

Чугунные изделия очищают вручную (лучше всего смесью извести с пумексом) и без травления помещают в хромовую ванну. Вначале плотность тока поддерживают большой (80–100 А/дм²), а после нескольких минут ее постепенно уменьшают до 40–60 А/дм².

Медные и латунные изделия нельзя выдерживать в хромовой ванне без тока, так как они подвергаются травлению, следовательно, их следует предварительно подогреть в горячей воде и загружать в ванну под током. Несмотря на небольшой выход по току, скорость осаждения функционального хрома довольно велика вследствие большой плотности тока. Отметим, что при восстановлении изношенных деталей машин требуется непрерывное хромирование в течение нескольких десятков часов.

Поддержание заданного состава ванн хромирования доставляет порой много забот. Значительным об-



легчением была бы возможность аналитического исследования состава ванны, однако не каждая мастерская имеет соответствующую лабораторию.

Содержание основного компонента в ванне — хромового ангидрида — постепенно уменьшается по следующим причинам: из-за нерастворимости анодов хром вырабатывается из ванны; электролит уносится из ванны изделиями, поступающими на промывку; значительные количества электролита уносятся вентиляционным устройством. Суммарные потери очень велики, и необходимо через определенное время пополнять ванну хромовым ангидридом.

Как уже указывалось при описании подготовки ванны, необходимо через определенное время замерять и фиксировать плотность электролита. Зная плотность электролита, можно с достаточной точностью для условий мастерской определить концентрацию хромового ангидрида.

Если окажется, что необходима добавка хромового ангидрида, то возникают такие же затруднения, как и при составлении ванны, а именно неопределенность в отношении загрязнения хромового ангидрида серной кислотой. Простой способ заключается в осаждении серной кислоты карбонатом бария и добавлении очищенного таким образом хромового ангидрида в ванну без опасения превышения концентрации серной кислоты. Если это невозможно, то необходимо периодически восполнять недостаток хромового ангидрида, наблюдая одновременно при работе ванны, нет ли избытка серной кислоты.

Недостаток серной кислоты корректируется описанным выше способом. Бронзовые и радужные налеты на поверхности хромированных изделий свидетельствуют о малой концентрации серной кислоты и, сле-



довательно, добавлять ее необходимо малыми порциями вплоть до исчезновения налета, одновременно доливая 20 %-ную серную кислоту: 10 см³ на 100 л ванны. После каждой добавки кислоты ванну перемешивают и проводят пробное хромирование.

Избыток серной кислоты ухудшает кроющую способность ванны, приводит к снижению катодного выхода по току и к появлению матовых пятен на поверхности деталей. Визуально избыток кислоты проявляется по дискретному появлению пены, вследствие сильного газовыделения на поверхности изделия.

Избыток серной кислоты нейтрализуют карбонатом бария. На каждый грамм серной кислоты требуется ~ 2 г карбоната. Его добавляют порциями в виде водяной кашицы к горячей ванне при постоянном перемешивании и включенной вентиляции. Следует помнить, что карбонат бария реагирует медленно, и часть его остается в ванне, что приводит к дальнейшей нейтрализации серной кислоты с образованием сульфата бария. На практике следует вводить карбонат бария малыми порциями и наблюдать при этом, как улучшается работа ванны.

Для правильной работы ванны следует соблюдать соотношение между поверхностью анода и поверхностью загружаемых изделий. Поверхность анодов должна быть в полтора раза больше.

Малое количество трехвалентного хрома (5 г/л) полезно влияет на работу ванны, кроме того, при составлении новой ванны добавляют сахар, который приводит к восстановлению шестивалентного хрома до трехвалентного. Сахар растворяется в воде и в таком виде доливается в ванну малыми порциями при постоянном перемешивании, так как ванна разогревается.



О загрязнении хромовой ванны избыточным трехвалентным хромом можно судить по цвету ванны. Очень темная окраска раствора, отобранного в стеклянный сосуд, свидетельствует о превышении концентрации вредного вещества и о необходимости регенерации ванны.

Вопрос о загрязнении ванны для хромирования примесями металлами выглядит иначе, чем в случае других ванн. Ванна для хромирования выдерживает без больших осложнений загрязнения железом, медью и цинком. Это не означает, что можно безнаказанно и постоянно допускать рост концентрации примесных металлов тем более, что для устранения этих загрязнений не существует простых способов.

Ванна загрязняется хлоридами, когда для нее используют водопроводную воду из городской сети или такой водой доливают испарившуюся часть ванны. Немалый также вклад привносит и промывная вода, поступающая с изделий, погружаемых для хромирования. Поэтому для составления ванны и промывки деталей нужно использовать дистиллированную или деминерализованную воду.

Для хромирования применяют нерастворимые аноды из сплава свинца с оловом или сурьмой. Чистый свинец менее пригоден, так как он более склонен к покрытию толстой и плохо проводящей пленкой хромата свинца. В гальванических мастерских, занятых хромированием, применяют преимущественно сплав свинца с сурьмой, содержащий 7% Sb.

Форма анода влияет на его работу в ванне. Лучшими являются круглые или овальные аноды. При необходимости применяют плоские аноды шириной ~ 50 мм и толщиной 10–15 мм.

Для закрепления анода к нему следует прочно припаять крюк из медной полосы шириной ~ 30 мм и тол-



шиной 6–8 мм с резьбой под винт для прижима его к плоской токовой штанге. Полезно покрыть соединение химически стойким лаком.

Новые аноды следует формировать следующим образом. На катодную штангу навешивают стальные полосы, включают ток, добавляют напряжение до 5 В, а на анодных штангах размещают аноды один за другим, повышая постепенно напряжение до 8 В. В этих условиях проводят электролиз в течение часа, что достаточно для образования слоя диоксида свинца черно-бронзового цвета, характерного для анодов, работающих нормально.

Если на анодах образуется желтый налет, то его следует устранить, сначала смягчая в 25%-ном растворе поваренной соли в течение ночи, затем — устраняя шлам стальными щетками. При сухой очистке анодов образуется очень вредная для человеческого организма пыль. Очищенные аноды, как и новые, обрабатывают током под большим напряжением.

В случае длительного перерыва в работе, например, по случаю отдыха, аноды следует вынуть из ванны, промыть и протереть волосяной щеткой, высушить и оставить на воздухе. Во время более коротких перерывов в работе, например, в течение ночи, изъятие анодов обременительно, поэтому их оставляют в ванне, а перед началом хромирования активируют, т. е. работают ~ 30 мин при напряжении 8 В после навешивания на катодную штангу стальных листов или прутков.

Вспомогательные аноды изготовляют из легкоизгибаемого тонкого свинцового листа или свинцовой проволоки.

Широко применяемый способ снятия хрома заключается в химическом его растворении 50%-ной соляной кислотой при 30–35 °С.



Тонкие декоративные покрытия, осажденные на блестящем никеле, растворяются очень быстро, о чем свидетельствует прекращение выделения газовых пузырьков. После промывки никелированные изделия можно хромировать заново.

Более толстые покрытия функционального хрома удаляют в соляной кислоте под контролем, так как чрезмерно длительная выдержка в кислоте может привести к глубокому травлению стальной подложки.

Электролитический метод анодного удаления хрома состоит в обработке в ванне, содержащей NaOH (100–150 г/л), при 20–30 °С, 4–6 В и катодах из стали.

Для удаления декоративного хрома на никелевом подслое анодная обработка непригодна, так как приводит к пассивированию никеля.

5.4. Цинкование

Одним из самых распространенных способов электрохимической обработки поверхности является цинкование. Цинковые покрытия на стали — типичный пример электрохимической защиты. В гальванических коррозионных элементах, образующихся в порах покрытия, цинк растворяется как анод, а сталь (как катод) не подвергается разрушению до тех пор, пока на ней есть слой цинка. Цинковые покрытия можно подвергнуть дальнейшей обработке (фосфатированием, хроматированием и т. п.), вследствие чего они очень хорошо сопротивляются воздействию атмосферы и воды.

В течение долгих лет цинковые покрытия наносили только с целью защиты от коррозии. В современных электролитах можно наносить покрытия с высокими декоративными свойствами и поэтому заинтересо-



ванность в электролитическом цинке значительно повысилась.

Процесс цинкования достаточно дешев и прост и поэтому весьма привлекателен.

В условиях промышленных предприятий высококачественные цинковые покрытия получают с применением цианидных соединений. Но большинство мелких гальванических мастерских не в состоянии выполнить санитарные требования по работе с высокотоксичными веществами, и поэтому мы не будем здесь описывать ванны с использованием цианидов.

В настоящее время разработаны бесцианидные электролиты, которые соответствуют требованиям даже весьма взыскательных практиков.

Сульфатные электролиты цинкования состоят из доступных химикатов и не требуют специальных фирменных добавок. Эти химикаты безвредны и не оказывают такого коррозионного воздействия, как современные слабокислые ванны. Существенным недостатком сульфатных электролитов является их низкая кроющая способность, а достоинством — высокий катодный выход по току. По внешнему виду эти покрытия не могут конкурировать с покрытиями, полученными в ваннах с блескообразователями, но при невысоких требованиях они вполне удовлетворительны.

В табл. 5.7 приведены примеры составов сульфатных электролитов кислого цинкования.

Электролит 1 отличается по сравнению с другими ваннами лучшей кроющей способностью, но в электролите 2 большая концентрация цинка, что позволяет работать при больших плотностях тока. Оба электролита работают при комнатной температуре, рН = 3,5–4,4 и плотности тока 1–2 А/дм² для электролита 1 и 2–3 А/дм² для электролита 2. Электролит 3 дает блестя-



щее покрытие. Температура комнатная, плотность тока 1–2 А/дм², рН = 3,5–4.

Электролит 4 дает матовое покрытие. Температура комнатная, плотность тока 1–3 А/дм² без перемешивания и 5–15 А/дм² при перемешивании; рН = 3,5–4,5.

Таблица 5.7. Составы сульфатных электролитов кислого цинкования

Компоненты, г/л	Номер электролита			
	1	2	3	4
Сернокислый цинк	180	360	215	250
Хлористый цинк	14	–	–	–
Борная кислота	12	23	–	30
Сульфат алюминия	30	30	–	30
Хлористый натрий	–	15	5	–
Декстрин	10	15	10	–
Сернокислый натрий	–	–	30	–
Сернокислый аммоний	–	–	27,5	–
Хлористый аммоний	–	–	–	35

Перед цинкованием в кислой ванне изделия следует тщательно обезжирить и активировать.

Сульфатные ванны чувствительны к загрязнению металлическими примесями и, следовательно, их следует составлять из как можно более чистых химикатов. Отдельные компоненты кроме декстрина растворяют в горячей воде в эмалированной посуде и переливают в запасную ванну. Декстрин растворяют в отдельном сосуде в небольшом количестве холодной воды, затем нагревают до 60 °С и переливают в запасную ванну. Таким образом составленную ванну от-



фильтровывают в рабочую ванну, дополняют водой до необходимого объема, проверяют pH и предварительно ее прорабатывают ~ 10 ч при плотности тока 0,2–0,3 А/дм² со стальными листовыми катодами.

Как уже упоминалось, сульфатные ванны имеют высокий выход по току и не вызывают водородной хрупкости, однако наводороживание деталей может происходить во время операции подготовки, в основном при катодном электролитическом обезжиривании и травлении в кислотах. Появление пузырьков в цинковом покрытии может быть вызвано наводороживанием стали еще перед цинкованием.

Сульфатные ванны требуют частого контроля pH и регулировки серной кислотой или карбонатом натрия. Преимущественно наблюдается повышение pH, так как цинковые аноды, висящие в ванне, во время простоя растворяются. По этой причине не следует оставлять аноды в ванне во время длительных перерывов в работе. Защелачивание ванны приводит к образованию крупнокристаллических покрытий с наростами на острых ребрах.

Образование темных и губчатых покрытий обусловлено металлическими загрязнениями, поэтому необходима электролитическая проработка ванны при малой плотности тока.

Темные покрытия в местах малой плотности тока вызываются плохим качеством декстрина. В таком случае следует добавить пергидроль (1 см³/л) и подвергнуть ванну электролитической обработке при малой плотности тока.

Шероховатость покрытия свидетельствует о наличии в ванне механических загрязнений, образующихся в основном из анодного шлама. Аноды должны быть помещены в мешки из фильтрующей ткани.



Кроме сульфатных электролитов для цинкования используется еще ряд электролитов.

Аммиакатные электролиты обладают хорошей рассеивающей способностью и пригодны для цинкования сложнорельефных деталей.

Необходимо иметь в виду, что в электролитах этого типа содержится в больших количествах анион Cl⁻, поэтому в технологических процессах следует предусматривать очень хорошую промывку деталей после цинкования, так как остатки неотмытого иона Cl⁻ могут вызвать коррозию цинкового покрытия при эксплуатации. Составы аммиакатных электролитов представлены в табл. 5.8.

Таблица 5.8. Составы электролитов и режимы цинкования в аммиакатных электролитах

Состав (г/л) и режим	Номер электролита		
	1	2	3
Окись цинка	35–45	–	–
Хлористый цинк	–	40–120	40–45
Хлористый аммоний	200–220	120–230	200–250
Уротропин	20–25	–	–
Уксуснокислый аммоний	80–100	–	25–40
Препарат ОС-20	4–5	–	–
Диспергатор НФ, мл/л	6–8	–	17–35
Блескообразующие добавки, мл/л			
Ликонда Zn SRA	–	50	–
Ликонда Zn SRB	–	5	–
Показатель pH	7,5–8,2	4,8–5,5	3,5–4,5
Катодная плотность тока, А/дм ²	2–3	До 7	3–5
Температура, °С	20–30	20–30	20–30



Электролит № 1 предназначен для покрытия сложно-рельефных деталей, электролит № 2 — для получения блестящих покрытий, электролит № 3 — для нанесения покрытий в колоколах и барабанах, так как аноды не пассивируются даже при большой плотности тока, что имеет место при малой анодной поверхности в указанных ваннах. Блескообразующие добавки «Ликонда» производятся в Литве.

→ *Приготовление аммиакатных электролитов.*

К концентрированному раствору хлористого аммония, нагретого до температуры 50–80 °С, следует добавить при непрерывном перемешивании окись цинка до полного ее растворения. Полученный раствор комплексной соли цинка фильтруют в рабочую ванну, куда вводят остальные компоненты в соответствии с расчетом. Приготовленный электролит прорабатывают током при плотности тока 0,5 А/дм² до получения качественных осадков цинка, после чего вводят блескообразователи (для ванн блестящего цинкования).

Таблица 5.9. Составы электролитов и режимы цинкования в цинкатных электролитах

Состав (г/л) и режим	Номер электролита	
	1	2
Окись цинка	50–60	5
Едкий натр	200–220	150
Полиэтиленполиамин	–	5
Станнат калия	0,15–0,25	–
Температура, °С	55–70	20–30
Катодная плотность тока, А/дм ²	1,5–2,0	1,5
Выход по току, %	85–90	81–83



Цинкатные электролиты обладают хорошей рассеивающей способностью, значительной катодной поляризацией при разряде цинка, а также падением выхода по току с ростом плотности тока. Составы электролитов и режимы цинкования приведены в табл. 5.9.

Электролит № 1 рекомендуется для несложных деталей, а электролит № 2 — для сложнорельефных деталей.

→ *Приготовление цинкатных электролитов.* Едкий натр растворяют в 1/10 объема ванны, в которой готовятся растворы; к нему осторожно при непрерывном перемешивании добавляют рассчитанное количество окиси цинка до полного ее растворения. Затем доливают воду до 3/4 объема ванны и полученный раствор цинката натрия с избытком едкого натра фильтруют в рабочую ванну. Все добавочные компоненты растворяют отдельными порциями в небольшом количестве воды и вводят в рабочую ванну.

Пирофосфатные электролиты совершенно безвредны и устойчивы в работе. Однако вследствие плохой растворимости пирофосфатов цинка концентрация цинка невысока, и его осаждение происходит при небольших плотностях тока, несмотря на подогрев электролита.

Хорошо зарекомендовал себя пирофосфатный электролит следующего состава, г/л: цинк серноокислый — 50–60, натрий пирофосфорнокислый — 180–200, аммоний фосфорнокислый двузамещенный — 16–20, декстрин — 3–5.

Рабочая температура 50–60 °С, плотность тока до 3 А/дм², рН = 8,0–8,3.

Известен еще ряд электролитов, в которых цинк находится в виде органических комплексных солей. Из электролитов, содержащих органический комплексоб-



разователь, хорошо зарекомендовал себя аммиакатно-сульфосалициловый электролит, который нетоксичен и обладает хорошей рассеивающей способностью. Состав электролита, г/л: окись цинка — 80, сульфосалициловая кислота — 165, бифторид аммония — 100, бутиндиол — 1, желатин — 1.

Показатель pH доводится до значений 8–8,5 введением водного раствора аммиака.

Электролит используется при комнатной температуре, катодная плотность тока до 6 А/дм² при перемешивании.

Для усиления защитных свойств цинкового покрытия применяется операция пассивирования путем обработки оцинкованных деталей в растворах хромовой кислоты или ее солей. При этой обработке происходит частичное растворение цинка с образованием пленки хроматов цинка и соединений трехвалентного хрома, придающих пленке характерные цвета побежалости радужных оттенков. Толщина пленки до 0,5 мкм. Хроматные пленки не допускают нагрева свыше 60 °С. Операции пассивирования (хроматирования) обычно предшествует операция осветления, которая выполняется в растворе азотной кислоты концентрацией 10–30 г/л. Температура раствора — комнатная, время выдержки 5–15 с.

В случае, когда азотная кислота введена в состав раствора для хроматирования, операция осветления совмещается с хроматированием. В табл. 5.10 приведены составы растворов и режимы хроматирования цинковых покрытий.

Раствор № 1 применяется при обработке деталей на подвесках в ваннах с ручным обслуживанием. Раствор № 2 предназначен для деталей, подвергаемых обезводороживанию после пассивирования; раствор



№ 3 — для одновременного пассивирования и осветления (в растворе можно обрабатывать детали на подвесках и в барабанах); раствор № 4 — для получения светлой пассивной пленки. Детали после обработки в растворе № 4 промываются проточной холодной водой и затем осветляются погружением на 1–2 мин в раствор тринатрийфосфата при комнатной температуре.

Таблица 5.10. Составы растворов и режимы хроматирования цинковых покрытий

Состав (г/л) и режим	Номер раствора			
	1	2	3	4
Бихромат натрия	100–150	15–25	25–35	200–220
Серная кислота	8–12	—	—	8–10
Азотная кислота	—	15–30	4–7	100–110
Серноокислый натрий	—	10–20	10–15	4–6
Температура, °С	20–30	20–30	20–30	20–30
Продолжительность, с	5–20	15–60	30–60	10–30

Из-за возможности воздействовать на цинк кислотами и основаниями удаление цинковых покрытий не представляет затруднений. В соляной кислоте, растворенной водой в отношении 1 : 3, цинк растворяется очень быстро, однако при этом может наводородиться стальная подложка. Чтобы избежать этого, следует применять 10%-ный раствор нитрата алюминия. Можно также применять 20 %-ный NaOH, нагретый до 60–80 °С.



5.5. Кадмирование

Химические свойства кадмия аналогичны свойствам цинка, однако он более устойчив в кислых, нейтральных и щелочных растворах. В паре с железом кадмий также является анодом, и поэтому кадмий относится к категории защитных покрытий, особенно в условиях воздействия хлоридов и сульфатов (морская атмосфера). На поверхности кадмия в атмосферных условиях образуются продукты его коррозии в виде пленки толщиной 5–10 мкм, которая, как и в случае цинкового покрытия, несколько тормозит коррозионный процесс. Защитные свойства кадмиевого покрытия значительно повышаются дополнительной обработкой в хроматных растворах (пассивированием) или фосфатированием.

Кадмирование осуществляют в кислых, цианистых и аммиачных электролитах.

Кислые электролиты обладают низкой рассеивающей способностью, и их применение обычно ограничивается деталями несложной формы. В табл. 5.11 представлены наиболее распространенные кислые электролиты кадмирования.

Электролит № 1 применяется главным образом для покрытия мелких деталей. Электролит № 2 характеризуется высокой рассеивающей способностью. Применяется для блестящих покрытий сложно-профилированных деталей. Электролит № 3, содержащий блескообразующую добавку ДЦУ, применяется для получения блестящих покрытий на деталях простой формы. Электролит № 4 позволяет интенсифицировать процесс кадмирования и получать более равномерные покрытия вследствие хорошей рассеивающей способности.



Таблица 5.11. Составы кислых электролитов и режимы кадмирования

Состав (г/л) и режим	Номер электролита			
	1	2	3	4
Сернокислый кадмий	60–65	–	32–64	–
Борфтористоводородный кадмий	–	–	–	140–160
Сернокислый аммоний	30–35	–	–	–
Сернокислый алюминий	25–30	30	50–100	–
Борфтористоводородная кислота	–	–	–	35–40
Окись кадмия	–	17	–	–
Серная кислота, конц.	–	22,5	–	–
Сернокислый натрий	–	75	–	–
Блескообразующая добавка ДЦУ	–	10	10	–
Столярный клей или желатин	0,5–0,7	–	–	1–2
Показатель pH	3,5–5,5	4,0–6,0	–	–
Температура, °C	20–30	50–60	20–30	20–30
Плотность тока, А/дм ²	0,5–1,0	1–2	4–5	3–8
Выход по току, %	90	90–95	90–95	96–98

Фторборатные ванны отличаются большим катодным выходом по току, из-за чего их применяют для кадмирования стальных упругих деталей, склонных к водородной хрупкости. Особого внимания заслуживает фторборатная ванна, содержащая, г/л: фторборат кадмия $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2$ — 250, фторборат аммония $\text{NH}_4(\text{BF}_4)$ — 90, борную кислоту — 30 и столярный клей — 1–2.

Эксплуатация фторборатной ванны основана на наблюдениях за видом кадмиевых покрытий. Ухудшение гладкости и потемнение покрытия свидетельствуют о необходимости добавки столярного клея ~ 1 г/л, а также поддержания pH = 2,5–3,0. Для регулировки применяют борфтористоводородную кислоту и аммиак.



Приготовление сульфатных и борфтористоводородных электролитов производится по методикам, аналогичным методикам приготовления кислых электролитов цинкования.

Встречающиеся неполадки при эксплуатации кислых электролитов кадмирования связаны обычно с уменьшением или увеличением кислотности. Так, при снижении кислотности (увеличение pH) покрытие в углублениях темнеет, при понижении pH осадки кадмия становятся крупнозернистыми. Примеси электроположительных металлов (медь, олово, никель, сурьма и др.) вызывают образование губчатых темных покрытий; для устранения этого дефекта необходимо электролит проработать током при плотности тока (0,3–0,5) А/дм².

Для замены токсичных цианистых электролитов получили распространение аммиакатные электролиты, составы и режимы которых приведены в табл. 5.12.

Для улучшения коррозионной устойчивости кадмиевого покрытия и улучшения его декоративных качеств применяют хромирование — обработку кадмия в хроматных растворах, в результате которой на металле образуются пассивные пленки, аналогичные пассивным пленкам, получаемым на цинковых покрытиях.

Операции хромирования предшествует операция осветления, которая производится погружением кадмированных деталей на 2–5 с в 1–3 %-ный раствор азотной кислоты или 2 %-ный раствор перекиси водорода в 0,5 %-ном растворе серной кислоты.

Хромирование — простой процесс. Непосредственно после кадмирования (или осветления) изделия промывают в проточной воде и переносят в хро-



матную ванну, работающую преимущественно при комнатной температуре, где и выдерживают от нескольких до десятков секунд. После хромирования изделия промывают в холодной и теплой воде и сушат сжатым воздухом.

Таблица 5.12. Составы аммиакатных электролитов кадмирования и режимы электролиза

Состав (г/л) и режим	Номер электролита	
	1	2
Хлористый кадмий	40–50	—
Окись кадмия	—	30–40
Хлористый аммоний	200–250	—
Сульфат аммония	—	250–300
Хлористый натрий	30–40	—
Борная кислота	—	20–30
Столярный клей	1–2	2
Тиомочевина	0,5–1,5	—
Показатель pH	5,5–6,0	5,0–5,8
Температура, °С	20–40	20–30
Плотность тока, А/дм ²	0,8–2,0	0,7–1,0
Выход по току, %	96–98	90–95

Кадмиевые покрытия, полученные в ванне без блескообразующих добавок, перед хромированием осветляют несколько минут в 1 %-ной азотной кислоте при комнатной температуре.

Составы и режимы растворов, применяемые для пассивирования кадмия, представлены в табл. 5.13.



Таблица 5.13. Составы растворов и режимы пассивирования кадмиевого покрытия

Состав (г/л) и режим	Номер раствора				
	1	2	3	4	5
Бихромат натрия	200	15–25	25–35	–	–
Хромовый ангидрид	–	–	–	100	15–25
Серная кислота	10	–	–	–	–
Азотная кислота	–	14–28	4–7	–	10–20
Хлористый натрий	–	–	–	25	–
Сернокислый натрий	–	10–20	9–15	–	10–20
Температура, °С	20–30	20–30	20–30	20–30	20–30
Продолжительность, с	5–30	15–60	30–60	5–30	5–30

В растворах № 1 и № 4 образуются толстые хроматные слои интенсивного желто-золотистого (раствор 1) или золотисто-красного (раствор 4) цвета. Недостаток этих ванн — большая концентрация солей хрома, затрудняющих нейтрализацию сточных вод. Очень концентрированные растворы для хроматирования приводят к снятию 2–3 мкм слоя цинкового или кадмиевого покрытия. Это может привести к полному удалению покрытия в углубленных местах, например, в отверстиях, где толщина цинка или кадмия очень мала.

Раствор № 2 применяется для деталей, подвергаемых обезводороживанию при температуре 180–200 °С в течение 2 ч (цвет пассивной пленки при этом изменяется до темно-коричневого, защитные свойства пленки несколько ухудшаются).

Раствор № 5 является примером раствора со значительно меньшим содержанием соли хрома.



Можно применить также раствор состава, г/л: хромовый ангидрид — 150–160, серная кислота — 8–10. Температура раствора комнатная. Детали с кадмиевым покрытием погружаются в раствор лишь на очень короткое время (2–6 с).

Радужный оттенок, вызванный хроматированием, можно удалить в осветляющей ванне, содержащей едкий натр (~ 20 г/л) за 5–10 с при комнатной температуре. После осветления необходима очень тщательная промывка. Осветление снижает в определенной степени защитные свойства хроматных покрытий и применяется в том случае, когда радужный цвет не приемлем.

Толстые хроматные покрытия после осветления можно окрашивать в водных растворах некоторых органических красителей.

Ванны для хроматирования — из винипласта. Нагрев не нужен, если температура в помещении превышает 18 °С.

Для удаления кадмиевых покрытий со стали и медных сплавов применяют раствор, содержащий азотнокислый аммоний с концентрацией 100–400 г/л. Изделия выдерживают в этом растворе при комнатной температуре до полного растворения кадмия. Если покрытие добавочно было хроматировано, то удаление кадмия протекает значительно труднее. Сначала необходимо устранить слой хромата в горячем растворе едкого натра.

Кадмий можно удалить также в концентрированной соляной кислоте, но при этом существует определенный риск повреждения поверхности подложки.



5.6. Лужение

Олово — мягкий легкоплавкий металл с довольно высоким сопротивлением к воздействию атмосферы и разбавленным неорганическими кислот.

На сплавах меди олово образует анодное покрытие и, следовательно, защищает их электрохимически, а на стали покрытие является катодным и защищает сталь только механически. В присутствии некоторых органических кислот олово при контакте со сталью является анодом. Как это свойство, так и безвредность олова для человеческого организма создали основу для применения луженой стальной жести для изготовления консервных банок.

Олово широко применяют для покрытия различной посуды. Хорошая паяемость оловянных покрытий используется в электротехнике и электронике.

Недостатком гальванических оловянных покрытий является склонность к потемнению при хранении. Коричнево-серый налет ухудшает наружный вид покрытия и затрудняет пайку. Особенно отчетливо наблюдается это явление на латуни, что объясняется диффузией цинка в покрытие. Избежать образования налета можно, осаждая ~ 3-мкм подслоя никеля или меди.

Для лужения применяют щелочные и кислые ванны. Щелочные электролиты обладают очень хорошей кроющей способностью и позволяют получать весьма равномерные покрытия на сложнорельефных деталях. Получаемые покрытия имеют светлый и мелкокристаллический вид.

Основными составляющими щелочных ванн являются станнаты натрия или калия и гидроокиси. Станнат калия имеет большую растворимость в воде и не оставляет на дне ванны так много шлама как станнат натрия.



Вторым компонентом щелочной ванны служит едкий натр. Он повышает электропроводность ванны, улучшает работу анодов, а также препятствует разложению станната. Чем больше концентрация олова, тем больше должно быть едкого натра в ванне, однако его избыток вреден. Обычно в ванне содержится 10–20 г/л NaOH.

Составы щелочных электролитов и режимы лужения приведены в табл. 5.14.

Таблица 5.14. Составы и режимы для щелочных электролитов лужения

Состав (г/л) и режим	Номер электролита	
	1	2
Оловяннокислый натрий	75	—
Оловяннокислый калий	—	150–165
Едкий натр	11,5	—
Едкое кали	—	20–25
Уксуснокислый натрий	25	—
Температура, °С	65–80	90
Плотность тока, А/дм ²	2–4	6–10
Выход по току, %	70–80	90

Электролит № 1 наиболее распространен в практике лужения, он стабилен в работе. Для окисления небольших количеств двухвалентного олова, образующегося в электролите, необходимо вводить в него 1–2 мл/л перекиси водорода один раз в сутки при непрерывной работе ванны. Электролит № 2 рекомендуется применять для лужения жести, проволоки, лент и других материалов, где требуется высокая скорость



осаждения покрытия, а также для сложнорельефных деталей; он обладает высокой рассеивающей способностью.

Наиболее простым способом приготовления электролита является растворение непосредственно в рабочей ванне станната натрия в виде готового продукта $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. При этом получается электролит, не содержащий ионов хлора, что характерно для других методов приготовления. Ион хлора не оказывает какого-либо влияния на процесс электролиза, но его присутствие в электролите вызывает коррозию стальных стенок ванны.

Для приготовления электролита из четыреххлористого олова $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ рассчитанное количество этой соли растворяется в небольшом объеме горячей воды, и также в небольшом объеме растворяется едкий натр. Оба раствора сливаются при интенсивном перемешивании; образующийся при этом в небольшом количестве осадок метаоловянной кислоты удаляется декантированием. Полученный раствор станната натрия вводится в рабочую ванну, куда добавляются остальные компоненты. Безводное хлорное олово, представляющее собой интенсивно дымящуюся жидкость, для приготовления электролитов применять нельзя.

Для приготовления электролита из хлористого олова $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ необходимо в горячий раствор хлористого олова ввести раствор едкого натра из расчета 34 г едкого натра на 40 г хлористого олова. Затем полученный станнат натрия вводят в рабочую ванну и добавлением перекиси водорода отдельными порциями при одновременной проработке электролита током с частично запассивированными оловянными анодами окисляют двухвалентное олово в четырехва-



лентное. Проработку током и добавление перекиси водорода производят до тех пор, пока на катоде не прекратится осаждение олова в виде губчатого покрытия.

Качество оловянных покрытий, получаемых в щелочных электролитах, зависит, прежде всего, от умения вести анодный процесс. При низких плотностях тока (до 2 A/дм^2) растворение оловянных анодов происходит с образованием двухвалентных ионов олова, а при повышенных (более 4 A/дм^2) — аноды полностью пассивируются и их растворение прекращается. Растворение оловянных анодов с образованием четырехвалентных ионов олова происходит в интервале $2-4 \text{ A/дм}^2$; при этом поверхность анодов приобретает желтовато-зеленый оттенок, отвечающий моменту частичной пассивности. Применение таких анодов наиболее эффективно.

С целью получения этого налета на анодах поступают следующим образом. На катодную штангу вешают полосы из стального листа, а на анодные — аноды и тотчас же включают ток плотностью вдвое большей, чем при нормальном лужении. В момент, когда наступит резкое увеличение напряжения при одновременном падении силы тока, начинается процесс пассивации анодов. Когда аноды покроются зелено-желтым или золотистым налетом, плотность тока уменьшают до нормальной величины. Затем снимают одну из стальных полос, а на ее место вешают детали, предназначенные для лужения. Так же поступают и с остальными полосами.

Процесс лужения следует проводить следующим образом. Из ванны извлекают не всю загрузку одновременно, а лишь часть ее и взамен навешивают изделия, подготовленные для лужения. Такая техноло-



гия позволяет поддерживать аноды в хорошем состоянии в течение всей работы.

К концу рабочего дня, завершая работу при включенном токе, сначала извлекают из ванны аноды, а затем освобождают катодную штангу.

При эксплуатации оловянных ванн следует поддерживать необходимую концентрацию олова и щелочей. Избыток щелочи нейтрализуют уксусной кислотой, разбавленной водой в отношении 1 : 9. На 1 л этого раствора добавляют 10 см³ пергидроля.

Очень малая концентрация едкого натра проявляется в виде скорлупы на анодах. В этом случае необходимо добавлять в ванну едкий натр (3 г/л).

Ванна должна иметь цвет от светло-серого до соломенного. Грязно-серый цвет — признак неправильной эксплуатации анодов. Определенное улучшение в работе ванны достигается после добавки пергидроля (0,5 см³/л).

Черный налет на анодах, прочно сцепленный с поверхностью, свидетельствует о чрезмерно большой плотности анодного тока. Аноды следует вынуть из ванны, промыть водой, погрузить в соляную кислоту, снова промыть и очистить твердой щеткой. После этого приготовленные аноды покрывают золотистым налетом, так же, как это было описано выше. С течением времени в ванне накапливается избыточное количество карбонатов, кристаллы которых оседают на поверхности анодов и стенках ванны. Карбонаты можно удалить, понизив температуру ванны до 5 °С.

На дне рабочей ванны постепенно скапливается белый шлам, который не отфильтровывают, а удаляют через определенное время декантацией электролита.



Не следует эксплуатировать ванну при малых нагрузках, так как малая токовая нагрузка, необходимая для изделий, висящих на катодной штанге, окажется недостаточной для анодов. При малой загрузке рекомендуется вынуть часть анодов из ванны.

Из других электролитов хорошей рассеивающей способностью обладают пирофосфатные электролиты. Наиболее стабильным в работе является электролит состава, г/л: олово (в расчете на металл) — 70; пирофосфат калия — 500–600; солянокислый гидразин — 8–12; поверхностно-активные вещества — 3–4; желатин (гидролизированный) — 2–2,5. Показатель pH = 8,0–8,5.

Режим электролиза: температура электролита 25–65 °С, плотность тока до 6 А/дм². Выход по току 80–90 %. Рабочая плотность тока зависит от температуры и перемешивания электролита: при комнатной температуре она составляет 3–3,5 А/дм², а при 55–65 °С — до 6 А/дм².

Кислые электролиты обладают достаточно хорошей рассеивающей способностью и стабильны в эксплуатации.

Во всех кислых электролитах обязательным компонентом является какое-либо поверхностно-активное вещество, без которого олово выделяется на катоде в виде дендритных кристаллов. Для подавления гидролиза солей олова в состав электролитов вводят в значительных количествах кислоты. Составы электролитов и режимы приведены в табл. 5.15.

Электролит № 1 рекомендуется применять для деталей простой и средней конфигурации. Электролит № 2 — для более сложных деталей, так как он обладает повышенной рассеивающей способностью. Электролит № 3 — для покрытия сложнорельефных дета-



лей, так как он обеспечивает возможность значительной интенсификации процесса лужения. Электролит № 4 дает очень хорошие равномерные покрытия с высоким выходом по току (до 98–100 %) при отношении площадей катодов к анодам 1 : 0,7.

Таблица 5.15. Составы и режимы для кислых электролитов лужения.

Состав (г/л) и режим	Номер электролита				
	1	2	3	4	5
Олово сернокислое	25–50	–	–	60	60–80
Олово двухлористое	–	30–50	180–200	–	–
Серная кислота	50–100	–	–	90	40–70
Соляная кислота	–	2–4	–	–	–
Фтористоводородная к-та	–	–	45–60	–	–
Фенолсульфоновая к-та	–	–	–	–	30–60
Борная кислота	–	–	25–30	–	–
Натрий сернокислый	–	–	–	200	–
Натрий фтористый	–	30–70	–	–	–
Крезол сульфатированный	–	–	–	55	–
Крезол	–	–	–	5	–
Резорцинол	–	–	–	20	–
Алоин	–	–	–	2	–
β-нафтол	–	–	–	0,75	1
Препарат ОС-20 марки В	2–5	–	–	–	–
Желатин	–	1–2	–	–	2
Столярный клей	–	–	3–5	5	–
Температура, °С	20–30	20–30	20–30	20–24	20
Плотность тока, А/дм ²	1–2	0,5–1,0	4–5	0,5–1,5	1
Плотность тока при перемешивании, А/дм ²	4–5	2–3	10–12	1–3	2



Электролит № 5 широко применяют для лужения проволоки, полос и листов. Без органических добавок получают крупнокристаллические покрытия со склонностью к образованию дендритов на ребрах. С органическими добавками получают более мелкозернистое покрытие.

Для приготовления электролитов № 1–4 соль олова растворить в воде, подкисленной соответствующей кислотой во избежание гидролиза с выпадением осадков основных солей олова. После отстаивания раствор влить в рабочую ванну, куда вводятся остальные компоненты электролита. Фтористый натрий (в галогенидных электролитах) растворить также в подкисленном соляной кислотой электролите. Не растворившийся фтористый натрий вводится также в рабочую ванну и присутствует в ней в виде студенистого осадка на дне ванны, выполняя роль буфера для поддержания постоянной концентрации ионов F⁻ в электролите.

Для составления электролита № 5 в запасную ванну наливают половину необходимого количества воды и при постоянном перемешивании добавляют небольшими порциями сначала серную, затем фенолсульфоновую кислоту, а потом растворяют сульфат олова, который не должен оставлять осадка. Отдельно в теплой воде растворяют желатин, а в небольшом количестве этилового спирта β-нафтол.

Оба раствора переливают в небольшой эмалированный сосуд, содержащий часть сульфатной ванны, нагретой до 35 °С. После тщательного перемешивания содержимое вливают в ванну при интенсивном перемешивании и оставляют на сутки. После отфильтровывания ванну прорабатывают несколько часов со стальными катодами при плотности тока 0,2–0,3 А/дм².



Сульфат олова можно приготовить и в мастерской: в горячей воде растворить сульфат меди (60 г/л), затем добавить небольшими порциями серную кислоту (50 г/л) и нагреть раствор до 70–80 °С, а затем при интенсивном перемешивании всыпать порошкообразное олово (35–40 г/л). На дне ванны осядет медь в виде шлама, а раствор полностью обесцветится. После фильтрования в фильтрате будет раствор сульфата олова, окисленный серной кислотой.

Ответственным делом является пополнение ванны желатином и β-нафтолом. Рабочее напряжение свежеприготовленной ванны 0,6–0,9 В при плотности тока 1 А/дм². Падение напряжения на 0,2 В говорит о необходимости введения органических добавок. Крупнокристалличность покрытий также является сигналом о недостатке добавок.

Заметным признаком, свидетельствующим о необходимости в добавке желатина и β-нафтола, является ухудшение кроющей способности ванны. При недостаточном содержании этих добавок покрытие не осаждается на участках катода, где плотность тока всего лишь 0,2 А/дм². Следовательно, сульфатную ванну нельзя эксплуатировать при плотности катодного тока меньшей 0,5 А/дм².

При недостатке добавок добавляют желатин (1 г/л) и β-нафтол (0,5 г/л). Сначала добавляют желатин, а если этого недостаточно, то вводят еще и β-нафтол.

Для лужения применяют аноды из чистого олова. Аноды из оловянного листа и предназначенные для работы в ваннах лужения не должны быть широкими, так как это мешает образованию полезного тонкого золотистого слоя на тыльной стороне анода; достаточна ширина 80–100 мм. Аноды, предназначенные для работы в кислой ванне, размещают в анодных мешках



с высокой стойкостью к воздействию кислот. Во время простоя ванны с кислым раствором аноды не вынимают, однако оставлять аноды в ваннах не следует. В щелочной ванне можно применять нерастворимые аноды из стали или никеля, однако недостатком этого способа является необходимость регулярного контроля содержания олова на основе химического анализа. Сталь — хороший материал для вспомогательных анодов при лужении внутренних поверхностей емкостей.

С целью улучшения способности оловянных покрытий к пайке, снижения пористости покрытий и получения блестящих покрытий луженые детали подвергают оплавлению. В производстве белой жести операция оплавления особенно необходима, так как тонкие покрытия оловом (1–2 мкм) весьма пористы.

Операцию оплавления осуществляют погружением деталей на 1–2 с в касторовое масло или раствор состава, г/л: глицерин дистиллированный — 50; диэтиламин солянокислый — 50. Оплавление производят при температуре 230–270 °С. Отмывка деталей от теплоносителей производится в горячей проточной воде.

В практике декоративных покрытий широкое применение получил специальный вид декоративного лужения, называемый “Кристаллит”. По внешнему виду покрытие сходно с изморозью на стекле. Защитные свойства покрытия обеспечиваются слоем олова и лаковой пленкой. Сущность способа заключается в том, что детали, подвергнутые лужению, оплавляют в печах и охлаждают. После охлаждения производят повторное лужение, при котором происходит выявление границ зерен первого оплавленного слоя олова, что придает поверхности требуемый узорчатый вид.

Технологический процесс получения покрытия “Кристаллит” состоит из нескольких операций.



→ Гальваническое лужение. Покрытие наносят в обычных кислых электролитах толщиной 4–5 мкм. При толщине менее 5 мкм олово почти полностью окисляется в процессе последующей термообработки, а при толщине более 6 мкм происходит каплеобразование.

→ Термообработка. Детали подогреваются в воздушной среде в печах при температуре 270 °С и выше. Прогрев заканчивается, как только на поверхности появляются соломенно-желтые цвета побежалости. При охлаждении в зависимости от условий теплоотвода получают кристаллы различных размеров.

→ Выявление кристаллического узора. Кристаллический узор проявляется при повторном лужении в кислом электролите при катодной плотности тока 0,1–0,4 А/дм² в продолжение 20–10 мин. После проявления кристаллического узора его закрепляют нанесением прозрачных лаков.

Оловянные покрытия удаляют с поверхности медных сплавов и стали электролитическим путем в растворе, содержащем едкий натр (120 г/л). Изделия навешивают на штангу, соединенную с анодом, а катодами служат стальные листы. Рабочее напряжение 6 В, температура раствора 20–60 °С, однако чем выше температура, тем больше существует опасность повреждения подложки.

Без тока можно удалить олово со стали и сплавов меди в растворе, приготовленном из концентрированной соляной кислоты, к которой добавляют воду (~ 100 см³/л) и триоксид сурьмы (15 г/л). Температура раствора 20–25 °С. Темный осадок, остающийся на поверхности изделий, удаляют в 20 %-ном растворе NaOH.



5.7. Серебрение

Серебро принадлежит к группе благородных металлов, однако по сопротивлению химическому воздействию оно значительно уступает другим металлам этой группы.

В азотной кислоте серебро растворяется очень легко. Холодные разбавленные серная и соляная кислоты, большинство органических кислот и щелочных растворов серебро не растворяют.

В производстве ювелирных изделий и столовых приборов широко распространены красивые серебряные покрытия, отполированные механически или осажденные в ваннах с блескообразователями.

Благодаря очень высокой электропроводности серебряные покрытия широко применяются в электротехнике и радиоэлектронике.

Недостатком серебряных покрытий является их склонность к потемнению под действием атмосферы, особенно в присутствии соединений серы. Это отрицательно влияет на вид и электрические свойства серебра.

Для серебрения в промышленности применяют в основном цианидные ванны. Попытки использования других ванн, содержащих менее токсичные соединения, не имели успеха.

В цианидных ваннах получают мелкозернистые покрытия, легко механически полируемые до высокой степени блеска. При соответствующем подборе компонентов ванны и условий работы можно получить блестящие покрытия прямо из ванны.

Основные составляющие цианидных ванн — соли серебра и цианиды калия или натрия. Среди солей серебра применяют преимущественно цианид сереб-



ра, реже хлорид или нитрат. В состав большинства промышленных ванн входит цианид калия, который в сравнении с цианидом натрия более эффективен, так как менее загрязнен и не приводит к пассивации серебряных анодов. В некоторых ваннах находятся одновременно цианиды калия и натрия.

С целью предупреждения контактного выделения серебра на поверхностях изделий, погружаемых в обычную цианидную ванну, применяют предварительное серебрение в ванне, содержащей мало серебра и много цианида. Отказ от этой операции ухудшает адгезию покрытия, осаждаемого в ванне при окончательном серебрении.

Таблица 5.16. Составы электролитов и режимы серебрения

Состав (г/л) и режим	Номер электролита			
	1	2	3	4
Цианистое серебро (ЯД!)	2	6	30	100
Цианистый натрий (ЯД!)	70	70	—	—
Цианистый калий (ЯД!)	—	—	70	100
Углекислый натрий	10	10	—	—
Углекислый калий	—	—	10	25
Гипосульфит натрия	—	—	0,4	0,5
Аммиак водный, мл/л	—	—	1–2	2
Едкий кали	—	—	—	15
Рабочая температура, °С	20–30	18–20	18–20	40–55
Плотность тока, А/дм ²	1–2,5	0,5–1,5	0,1–1,0	1–6

Электролит № 1 предназначен для осаждения тонкого серебряного покрытия (толщиной около 0,05 мкм) на стали и цветных металлах перед собственно серебрением в более концентрированных электролитах.



Предварительное серебрение, которое длится 10–30 с, улучшает адгезию верхнего покрытия. Аноды изготавливаются из нержавеющей стали. Электролит № 2 предназначен для основного серебрения после предварительного. Длительность серебрения для стали (после серебрения в первом электролите) от 30 с до 2 мин, а для цветных металлов — от 30 до 50 с. Аноды изготавливаются из нержавеющей стали. Электролит № 3 для технического и декоративного серебрения. Вместо двух последних компонентов можно использовать серноватистокислый аммоний. Электролит № 4 предназначен для быстрого осаждения толстых серебряных покрытий (несколько миллиметров) и используется исключительно в технических целях, а не для декоративной металлизации. При перемешивании плотность тока можно увеличить до 6–15 А/дм². Отношение площадей анода и катода от 1 : 1 до 4 : 1.

Таблица 5.17. Составы растворов предварительного никелирования

Состав, г/л	Номер раствора		
	1	2	3
Серноокислый никель	200	20	—
Хлористый никель	—	180	240
Соляная кислота, конц.	10	12	80
Борная кислота	—	6	—
Хлористый натрий	—	25	—

Некоторые материалы, например коррозионностойкая сталь, требуют специальной подготовки (активирования) поверхности, заключающейся в образовании



тонкого никелевого слоя в сильно кислом растворе. В таблице 5.17 приведены несколько примеров составов таких растворов.

Раствор № 1 содержит в качестве основной составляющей сульфат никеля, рабочая температура ~ 55 °С, плотность тока 1,5 А/дм², длительность процесса 2 мин. В качестве анодов применяют никелевые листы. Раствор № 2 более богат компонентами и характеризуется хорошими рабочими свойствами. Рабочая температура достигает 60–70 °С, плотность тока 1–2 А/дм², длительность процесса 1–2 мин. Анодами служат никелевые листы. Рекомендуется раз в месяц фильтровать ванну через активированный уголь. Раствор № 3 очень кислый и может работать при комнатной температуре. Аноды никелевые, плотность тока 2 А/дм², обработка длится 6 мин.

Цианидные ванны серебрения готовят следующим образом. В запасную ванну вливают 2/3 объема дистиллированной воды, необходимого в рабочей ванне. Воду нагревают до 50 °С и добавляют цианид калия, перемешивая до полного растворения. Затем малыми порциями добавляют цианид серебра, тщательно перемешивают до полного растворения и добавляют карбонат калия, после чего ванну выдерживают несколько суток, отфильтровывают ее в рабочую ванну и заливают дистиллированной водой до нормы.

При эксплуатации ванн для серебрения возможны следующие неполадки.

Слабая адгезия серебряного покрытия с подложкой свидетельствует не о плохой работе ванны, а лишь о плохой подготовке поверхности перед серебрением и, следовательно, о некачественном обезжиривании, невыполнении предварительного серебрения или активации.



Шероховатость серебряных покрытий вызывается обычно присутствием в ванне механических загрязнений, образующихся часто из анодов, не заключенных в мешки, а если такие мешки и есть, то анодный шлак настолько мелок, что проникает сквозь недостаточно плотную ткань. Необходимо проверить, не повреждены ли мешки, а в крайнем случае использовать для них другую ткань.

Бронзовая сыпь на поверхности серебряных изделий является результатом недостаточной промывки после серебрения. На пористом материале остаются остатки раствора в порах, и только очень тщательной промывкой и нейтрализацией можно предупредить образование сыпи. Рекомендуется неоднократная промывка попеременно то в холодной, то в кипящей воде и нейтрализация в растворе, содержащем ледяную уксусную кислоту (5 г/л).

Если аноды покрываются белым налетом, слабо связанным с поверхностью, то это признак очень малого содержания свободного цианида. В этом случае необходимо добавлять порциями по 2 г/л цианид калия до исчезновения налета с анодов.

В ванне, эксплуатируемой месяцы, накапливаются карбонаты калия, которые невозможно удалить с помощью вымораживания. Такой электролит следует заменить полностью или частично.

С целью улучшения декоративных качеств серебра применяют электролиты блестящего серебрения, обеспечивающие получение блестящих покрытий, не нуждающихся в полировании, при котором неизбежно снимается до 3 мкм покрытия.

В качестве блескообразующих добавок используют: меркаптобензотиазол (каптакс) — 0,5 г/л, или селен элементарный — 0,001–0,004 г/л.



Введение блескообразующих добавок обычно осуществляют в цианистый электролит, содержащий повышенное до 30–40 г/л количество серебра, что обуславливает возможность увеличения плотности тока до 0,8–1,5 А/дм².

При блестящем серебрении необходимо перемешивание ванны. Поверхность анодов должна быть в полтора – два раза больше поверхности загрузки. Чистота анодов имеет здесь огромное значение. Анодный шлам, попадающий в ванну, обуславливает шероховатость покрытия, следовательно необходимы анодные мешки и постоянная фильтрация ванны.

Наиболее эффективны ванны блестящего серебрения при 18–22 °С. Выше 24 °С блеск покрытий снижается. Плотность тока зависит от вида изделий и, следовательно, она должна выбираться экспериментально. Для ложек и вилок, посеребренных до толщины 30 мкм и больше, средняя плотность тока равна 0,8 А/дм².

Основным условием получения серебряного покрытия с высоким блеском является соответствующая подготовка поверхности изделий перед серебрением. Даже наилучшая ванна не приведет матовую поверхность к высокому гляncу. Тщательная шлифовка и полировка является неперенным условием получения хорошего конечного результата. Удаление остатков полировочной пасты, химического и электролитического обезжиривание, а также активирование в 10%-ной серной или соляной кислоте составляют первый этап предварительных операций.

Латуни, содержащие в качестве легирующей добавки свинец, требуют кратковременного предварительного меднения в цианидной ванне. Это относится также и к изделиям из нескольких элементов, соединен-



ных опоянно-свинцовым припоем, а также к изделиям, подлежащим реставрации, на которых имеются остатки не полностью устраненных старых покрытий.

Изделия из коррозионностойкой стали требуют электролитической активации.

Большинство изделий, предназначенных для блестящего серебрения, предварительно никелируют в ваннах блестящего никелирования. Температура ванны 55–60 °С, плотность тока 3–4 А/дм², рН = 3,5–4,5, длительность процесса ~ 5 мин. Ванну перемешивают подвижной катодной штангой.

Никелевые аноды помещают в мешки и, кроме того, через определенное время ванну необходимо фильтровать через активированный уголь. Никелированные изделия тщательно промывают и, не допуская большого перерыва, сначала подвергают предварительному серебрению в течение ~ 10 с, а затем переносят в ванну для блестящего серебрения.

Из нецианистых электролитов серебрения можно отметить железистосинеродисто-роданистые, сульфитные, роданистые и сульфосалициловые электролиты. Из них лишь железистосинеродисто-роданистый получил некоторое распространение. При составлении электролита № 1 первые три компонента сливают вместе и кипятят, защитив от света, не менее 5–6 ч, после чего удаляют образующийся коричневый осадок гидрата окиси железа, приливают раствор роданистого калия и приступают к работе. Осадок обязательно проверяют на отсутствие солей серебра. Роданистый электролит № 3 отличается своей нейтральностью при серебрении покрытых медью радиосхем из пластмасс, керамики и прочих неметаллических материалов. Электролит № 4 — сульфосалициловый. В табл. 5.18 приведены составы нецианистых электролитов серебрения.



Таблица 5.18. Составы и режимы осаждения нецианистых электролитов серебрения

Состав (г/л) и режим	Номер электролита			
	1	2	3	4
Азотнокислое или свежесаж- денное хлористое серебро в пересчете на металл	25–30	50–60	25–30	40–50
Железистосинеродистый калий	50–80	–	–	–
Углекислый калий	25–30	–	–	–
Роданистый калий	120–150	–	250–300	–
Йодистый калий	–	400–450	–	–
Сульфит натрия	–	1–2	–	–
Желатин	–	3–4	–	–
Сульфосалициловая кислота (общая)	–	–	–	50–100
Углекислый аммоний	–	–	–	20–30
Сернокислый аммоний	–	–	–	60–80
Препарат ОС-20	–	–	5–10	–
Рабочая температура, °С	20–35	20–60	20–30	20–30
Плотность тока, А/дм ²	0,3–0,5	0,15–0,25	0,5–0,7	0,8–1,2

Серебряные или посеребренные изделия с течением времени покрываются темным налетом, ухудшающим наружный вид и электрические свойства. Особенно отчетливо это явление имеет место в случае контакта серебра с атмосферой, загрязненной серой. Поверхность постепенно приобретает цвет от светло-желтого до черного, в результате чего увеличивается электрическое сопротивление и ухудшается паяемость.

Наиболее простым способом предохранения серебряных покрытий от окисления и образования серни-



тых пленок является химическое пассивирование в 1%-ном растворе бихромата калия при комнатной температуре и частом перетряхивании мелких деталей в течение 20 мин. Показатель pH при этом поддерживают в пределах 3,0–4,5 хромовым ангидридом.

Большой популярностью пользуется хромирование — быстрый и дешевый процесс. Химическое хромирование (без наложения тока) проводится в простом растворе хромового ангидрида (0,5 г/л) при 95 °С, pH = 2,5–5 в течение 3 мин. После хромирования, промывки и сушки поверхность приобретает слегка желтоватый оттенок.

Лучшие результаты получаются при электрохимическом хромировании. В табл. 5.19 приведены составы растворов электрохимического хромирования серебряных покрытий.

Таблица 5.19. Составы растворов электрохимического хромирования серебряных покрытий

Состав, г/л	Номер раствора		
	1	2	3
Тиосульфат натрия	20	–	–
Хромат калия	20	50	100–150
Углекислый калий	–	30	–
Углекислый натрий	–	–	1–2

Раствор № 1 можно применять для химического (при 95 °С в течение 3 мин) или электрохимического (температура комнатная, плотность тока 1 А/дм², время 3 мин) хромирования.

В растворе № 2 процесс длится ~ 5 мин при комнатной температуре, плотности тока 1 А/дм² и pH = 8–9.



Очень надежным считается хромирование в растворе № 3. Детали завешивают на катоде и выдерживают при pH = 8–9, комнатной температуре и плотности тока 4–8 А/дм² в течение 10–15 мин.

Хромирование следует проводить сразу же после серебрения. Изделия, вынутые из ванны, промывают в дистиллированной, а затем в проточной воде; на несколько секунд опускают в 3%-ную уксусную кислоту, снова промывают и переносят в ванну для хромирования, где подвешивают на катоде. Аноды изготавливают из коррозионностойкой стали.

После хромирования изделия промывают в проточной и горячей (не выше 60 °С) воде, сушат теплым воздухом.

Хромирование предохраняет серебро от потемнения только на определенное время в зависимости от степени загрязненности атмосферы, поэтому также часто применяют комбинированную обработку, включающую хромирование и лакирование.

Если посеребренная поверхность контактирует с пищевыми продуктами, как например ложки и вилки, то и хромирование и лакирование запрещено медиками.

Чернение поверхности под старое серебро производят раствором серной печени, которую готовят сплавлением одной весовой части серы с двумя частями поташа в течение 15–20 мин. Полученную массу растворяют в теплой воде с концентрацией 20–30 г/л, затем подогревают раствор до 60–70 °С и погружают в него обезжиренные детали на 2–3 мин или же наносят раствор кисточкой. Высохшую темную пленку слегка крацуют латунными щетками для просветления металла на выпуклых участках.

Некоторые соединения серебра можно получить в условиях мастерской. Хлорид серебра можно получить



из серебряного лома следующим путем. Лом помещают в огнеупорный стеклянный сосуд, например в химический стакан, и заливают концентрированной азотной кислотой (2 см³ кислоты на грамм лома). После легкого подогрева начинается растворение металла, что сопровождается выделением очень вредного коричневого дыма. Эту операцию надо выполнять под хорошо действующей вытяжкой.

Если растворится не весь металл, то необходимо добавить немного азотной кислоты. После растворения серебра получаем раствор нитрата серебра, загрязненный другими металлами.

Каждый литр раствора разбавляют 5 л дистиллированной воды. Из разбавленного раствора осаждают хлорид серебра, вводя малыми порциями соляную кислоту, при постоянном перемешивании стеклянной палочкой.

На дно стакана осаждается бело-сероватый осадок. Из прозрачной жидкости отбирают небольшую пробу, к которой добавляют несколько капель соляной кислоты. Если белый осадок больше не выпадает, то это значит, что реакция осаждения хлорида серебра закончена. Раствор над осадком не представляет ценности, так как он уже не содержит серебра, только нитраты других металлов, в основном меди и никеля, и его осторожно сливают, а осадок многократно промывают дистиллированной водой, применяя декантацию.

Так как хлорид серебра чувствителен к свету, то все операции с ним следует проводить в помещении со слабым освещением. Для хранения хлорида серебра рекомендуются сосуды из темного стекла, в которых это вещество хранится в темном месте. Так как хлорид серебра в сухом состоянии трудно растворим,



то на период хранения его заливают дистиллированной водой.

Для составления раствора для серебрения, хлорид серебра растворяют в избытке цианида калия и в таком растворе уже можно с успехом проводить серебрение.

Цианид серебра можно получить из нитрата серебра следующим образом. 40 г нитрата серебра растворяют в 10 см³ дистиллированной воды и к этому добавляют 0,25 л раствора, содержащего 15 г чистого цианида калия. В результате этого осаждается белый осадок цианида серебра. Жидкость, находящаяся над осадком, должна быть слегка щелочной, т. е. красная лакмусовая бумажка должна изменить цвет на слабоголубой. Если этого нет, то необходимо еще добавлять малыми порциями цианид калия, пока раствор не примет щелочного характера, причем жидкость надо постоянно перемешивать.

Дальнейшим этапом является подкисление раствора чистой азотной кислотой до момента, пока голубая лакмусовая бумажка не примет красный цвет. Так как при этом выделяется определенное количество циановодорода, то подкисление жидкости проводят под хорошо работающей вытяжкой с вентиляцией.

После добавки азотной кислоты жидкость перемешивают стеклянной палочкой, затем отбирают небольшую пробу и проверяют соляной кислотой, содержит ли еще раствор серебра, что проявляется в виде заметного помутнения.

Жидкость над осадком выливают как ненужную, а оставшийся осадок цианида серебра промывают дистиллированной водой, применяя многократную декантацию. Приготовленный таким образом цианид сереб-



ра можно использовать для составления ванны для серебрения.

Здесь следует подчеркнуть, что приведенная выше процедура относится к получению цианида серебра из чистого нитрата серебра, а не из нитрата, полученного в мастерской из лома серебра.

Для полного удаления забракованных серебряных покрытий детали завешивают в электролит, состоящий из раствора цианистого калия с концентрацией 50–70 г/л, и подвергают анодному растворению. В качестве катодов могут быть использованы угольные или графитовые пластины.

Для удаления серебра с латунных изделий служит раствор, состоящий из 190 см³ серной кислоты и 10 см³ азотной кислоты. Обе кислоты концентрированные. Перед погружением изделия должны быть совершенно сухими. Раствор нагревают до 80 °С.

Вместо смеси обеих кислот можно применять концентрированную серную кислоту с добавкой нитрата натрия (70 г/л) при 80 °С.

Со стальных изделий серебро удаляют электролитическим путем в растворе, содержащем цианид натрия (75 г/л) и едкий натр (20 г/л). Изделия завешивают на анод, а в качестве катода служат стальные листы, на которых осаждается серебро. Рабочее напряжение ~ 4 В.

На изделиях из коррозионностойкой стали под слоем серебра обычно находится никелевый подслои, который с трудом растворяется во время анодной обработки в цианидном растворе. Более практично после грубого удаления серебра в растворе для анодной обработки перенести промытые изделия в 50 %-ную азотную кислоту, где наступает полное удаление никеля и остатков серебра. Поверхность коррозионно-



стойкой стали не подвергается при этом никаким изменениям.

5.8. Золочение

Золото отличается высокой химической стойкостью к кислотам, основаниям и солям. Только немногие химические вещества растворяют золото. К ним принадлежит смесь трех объемных частей соляной кислоты и одной — азотной кислоты (царская водка), а также цианидные растворы, агрессивные в присутствии кислорода. Золото сохраняет свой декоративный вид даже в тяжелых атмосферных условиях.

Когда-то золочением занимались в основном ювелиры для украшения деталей из менее благородных металлов. В настоящее время сильно возросла потребность в функциональных покрытиях, применяемых, в основном, в электронике.

К функциональным покрытиям предъявляют специальные требования в отношении твердости, износостойкости, паяемости и т. д. Вид покрытия не так важен, как при декоративном золочении.

Самое широкое распространение получили щелочные (цианистые и железистосинеродистые) электролиты золочения, а также кислые и нейтральные (на основе лимонной кислоты и ее солей) электролиты. Составы и режимы работы электролитов золочения приведены в табл. 5.20.

Электролит 1 — цианистый, электролит 2 — железистосинеродистый, электролиты 3 и 4 — кислые, на основе лимонной кислоты.

Электролит 4 дает золотое покрытие повышенной износостойчивости, благодаря наличию соли никеля



или кобальта. Применяется для нанесения золотых покрытий на контакты радиоэлектронной аппаратуры.

Таблица 5.20. Составы и режимы работы электролитов золочения

Состав (г/л) и режим	Номер электролита			
	1	2	3	4
Дицианаурат калия (в пересчете на металл)	4–10	–	8–12	8–10
Хлорное золото (в пересчете на металл)	–	4	–	–
Цианистый калий (свободный)	10–20	–	–	–
Железистосинеродистый калий	–	200	–	–
Углекислый калий	–	65	–	–
Роданистый калий	–	100	–	–
Лимонная кислота	–	–	100–150	30–40
Лимоннокислый калий трехзамещенный	–	–	–	30–40
Сернокислый никель или кобальт	–	–	–	1–3
Показатель pH	11–12	11–12	3,5–5,0	–
Температура, °C	45–55	55–60	30–60	35–45
Плотность тока, А/дм ²	0,2–0,5	0,2–0,3	0,5–1,0	0,5–0,7

Цианидные ванны готовят, растворяя в дистиллированной воде дицианаурат калия и остальные компоненты.

Дицианаурат можно получить в мастерской из металлического лома золота следующим образом. Чистое золото, порезанное на мелкие кусочки, заливают в



фарфоровой чаше смесью концентрированных кислот (на 1 г золота 10 см^3 соляной и 3 см^3 азотной). Чашу нагревают под вытяжкой на слое песка, насыпанного в коробку из стального листа. После полного растворения золота и окончания выделения дыма (оксида азота) нагрев замедляют при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой, пока жидкость не примет консистенции сиропа. После охлаждения полученного таким образом хлорида золота, его растворяют в горячей дистиллированной воде и на каждый грамм хлорида добавляют $5\text{--}10 \text{ см}^3$ 25 %-ного раствора аммиака. Всю смесь нагревают до кипения при непрерывном перемешивании, причем на дно сосуда выпадает осадок, называемый фульминатом золота. Фильтрат отделяют с помощью фильтровальной бумаги, промывают несколько раз горячей дистиллированной водой и еще влажным растворяют в цианиде калия. Растворение фульмината производят в вытяжном шкафу. Нельзя допускать высыхания фульмината золота, который в сухом состоянии является взрывчатым веществом.

В подготовленном таким образом растворе золото находится в виде дицианоаурата калия. Если было взято, например, 5 г золота, то будет получено 7,5 г дицианоаурата калия (или, точнее, за вычетом потерь, около 7 г).

Для составления железистосинеродистых и лимоннокислых электролитов следует пользоваться готовым хлорным золотом $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Перед составлением электролита хлорное железо можно нейтрализовать раствором поташа K_2CO_3 до прекращения выделения пузырьков CO_2 . Для приготовления железистосинеродистого электролита золочения растворяют отдельно желтую кровяную соль $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ и без-



водную соду. Растворы сливают вместе, кипятят и в кипящий раствор вводят горячий раствор хлорного железа. Для повышения выхода по току и улучшения качества покрытий приготовленный электролит рекомендуется прокипятить в течение 4–5 ч, после чего он пригоден для эксплуатации.

Для ювелирных целей применяют декоративное золочение. Электролиты декоративного золочения можно разделить на три группы: для цветного золочения, для твердого золочения и для осаждения низкопробных сплавов золота.

В ваннах для цветного золочения наносят слой золота толщиной менее $0,5 \text{ мкм}$ на галантерейные изделия. В состав этих ванн входит дицианоаурат калия, свободный цианид калия и один или несколько металлов, придающих покрытию желаемую окраску. Медь придает покрытию красный оттенок, никель — от бледно-желтого до белого, серебро — от зеленого до белого, кадмий — от желтого до зеленого, а олово — от зеленого до белого. Легирующие добавки вводят в ванну в основном в виде цианидов.

В табл. 5.21 приведены составы электролитов для цветного золочения.

Электролиты 1, 2 и 3 работают при $\sim 60^\circ\text{C}$ и плотности тока $1\text{--}3 \text{ А/дм}^2$, аноды из коррозионно-стойкой стали.

При цветном золочении золото осаждается на уже нанесенный слой золота за очень малое время (до 15 с). Плотность тока и длительность выбирают экспериментально. Не менее важен и умелый выбор компонента, придающего желаемый цвет. Нередко применяют два и даже три компонента.



Таблица 5.21. Составы электролитов для цветного золочения

Состав, г/л	Номер электролита				
	1	2	3	4	5
Дицианоаурат калия	3	2	1,5	1,5	1,5
Цианистый калий	8	5	15	15	10
Ортофосфат калия					
двузамещенный	15	15	15	20	15
Тетрацианоникелид калия	–	1	1	–	–
Цианистая медь	–	3	–	–	2
Цианистое серебро	0,4	0,5	–	–	–
Цвет покрытия	Зеленый	Розовый	Белый	Золотой натуральный	Красный

Для чисто декоративного золочения дешевой металлической галантереи применяется упрощенная технология, заключающаяся в блестящем никелировании и кратковременном золочении. Толщина слоя никеля для достижения высокой степени блеска достигает 5–10 мкм. Золочение ведут 15 с с анодами из коррозионностойкой стали.

Электролиты 4 и 5 предназначены для нанесения очень тонких золотых покрытий. Рабочая температура 60–65 °С, напряжение 3–5 В, длительность золочения 10–30 с. Электролит 4 не содержит легирующих добавок и поэтому дает покрытия характерного чисто золотого цвета. Электролит 5 предназначен для осаждения цветных покрытий и поэтому должен содержать тетрацианоникелид калия, цианид меди или другой цианид, придающий покрытию цвет. Такие тонкие сло



золота необходимо защищать прозрачными бесцветными лаками.

При нанесении тонких слоев золота на блестящем никелевом подслое могут появиться признаки неполного покрытия, вызванные пассивностью никелевого покрытия. Более длительный перерыв между операциями никелирования и золочения приводит к пассивации никелевого покрытия, даже если подвески с никелированными изделиями находятся в воде.

Поэтому никелевые покрытия необходимо активировать, подвергая катодной обработке несколько минут в ванне для электрохимического обезжиривания. После тщательной промывки изделий проточной и дистиллированной водой проводят нейтрализацию в 5 %-ной лимонной кислоте, вновь промывают в проточной и дистиллированной водах, после чего заведывают в ванны золочения.

При осаждении покрытий из сплавов в цианидных ваннах следует помнить, что небольшое содержание свободного цианида способствует осаждению тонких слоев, богатых медью и, следовательно, с красным оттенком (это относится, очевидно, к электролитам, содержащим в своем составе соединения меди); перемешивание электролита значительно ускоряет скорость осаждения покрытий и способствует осаждению желтого слоя; очень малые плотности тока способствуют осаждению самого золота (желая получить совместное осаждение легирующих добавок, необходимо увеличить плотность тока); цвет никелевого подслоя влияет на конечный суммарный цвет.

Слабокислые электролиты не содержат свободных цианидов и не требуют таких высоких температур как цианидные и, следовательно, они не так вредны.



Довольно распространены слабокислые цитратные электролиты с добавками кобальта или никеля. В табл. 5.22 приведены примеры составов таких электролитов.

Таблица 5.22. Составы слабокислых лимоннокислых электролитов

Состав, г/л	Номер электролита		
	1	2	3
Дицианоаурат калия	8–12	7–10	6–8
Цитрат кобальта	0,8–1,0	1–3	–
Лимонная кислота	60–80	20–30	120
Цитрат калия	–	70	–
Цитрат никеля	–	–	2,5

Электролит 1 — типичный состав, в котором при 20–40 °С, плотности тока 0,5 А/дм² и рН = 4,2–4,8 получают довольно блестящие покрытия повышенной твердости. Для регулировки рН применяют лимонную кислоту и едкое кали.

Электролит 2 применяется, в основном, для обработки изделий на подвесках. Температура 35 °С, плотность тока 1–1,5 А/дм², рН = 4.

Электролит 3 содержит никель в качестве блескообразователя и повышающей твердость покрытий добавки. Используется в диапазоне температур 20–40 °С при рН = 4,5. Рецепт дает большое содержание лимонной кислоты, и поэтому необходимо довольно много едкого кали для доведения рН до необходимого значения.

Для приготовления слабокислых ванн лимонную кислоту и, если рецепт предусматривает, цитрат ка-



лия растворяют в дистиллированной воде и постепенно доводят раствор едким кали до рН = 4,5–5,0. После добавки дицианоаурата калия основная ванна уже готова. Эти операции надо проводить под вытяжкой с хорошей вентиляцией.

Следующим шагом является приготовление цитрата кобальта или никеля. Сначала растворяют сульфат кобальта или никеля в дистиллированной воде и осаждают едким кали гидрооксиды этих металлов. После отфильтровывания и промывки дистиллированной водой осадок растворяют в лимонной кислоте. Таким способом получают запасные растворы, используемые в качестве добавки к свежеприготовленным растворам, а также для долива при дальнейшей эксплуатации ванны. Для примера приведем приготовление цитрата кобальта. В сульфате кобальта $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ содержится 21% Со (т.е., если мы возьмем 100 г сульфата кобальта, то это будет равнозначно 21 г кобальта). После осаждения гидроксида и растворения в лимонной кислоте получаем определенное количество раствора, после дополнения которого до 1 л получаем запасной раствор, содержащий 21 г/л кобальта; учитывая потери, можно принять, что в растворе будет 20 г/л кобальта.

Если рецептура предусматривает, например, содержание кобальта 1 г/л, то при составлении свежей ванны необходимо взять 50 см³ запасного раствора на каждый литр ванны. Добавка запасного раствора не должна заметно влиять на рН ванны и, следовательно, целесообразно доводить рН запасного раствора до 4–4,5 посредством лимонной кислоты или едкого кали. С течением времени ванна обедняется блескообразователем, что видно без анализа. Следовательно, необходимо добавить запасной раствор



(~ 10 см³/л) и, если это не принесет желаемого результата, то снова дополнить ванну запасным раствором.

Слабокислые ванны часто применяют из-за легкости их обслуживания и высокого качества покрытий. Если речь идет о специальных цветовых эффектах, то следует произвести добавочную обработку в ваннах для цветного золочения.

Из-за высокой цены золота часто применяют покрытия из сплавов с меньшим содержанием золота и добавками более дешевых металлов, таких как серебро, медь, кадмий и т. д. Такие покрытия называются низкопробными.

В табл. 5.23 приведены составы электролитов для осаждения низкопробных покрытий.

Таблица 5.23. Составы электролитов для осаждения низкопробных покрытий

Состав, г/л	Номер электролита	
	1	2
Дицианоаурат калия	12	2,5
Цианид серебра	2,5	0,04
Цианистый калий	100	15
Углекислый калий	20	—
Цианид меди	—	25
Цианид кадмия	—	0,2

В электролите 1 получают покрытия зелено-желтого цвета с содержанием 75 % золота (750 проба), а в электролите 2 — покрытия розового цвета, содержащие 66 % золота.

Понятно, что низкопробные покрытия не имеют такой большой коррозионной стойкости, как чистое зо-



лото, и поэтому существует технология, заключающаяся в нанесении на низкопробные покрытия добавочного слоя твердого золота, получаемого в слабокислой ванне. Возможно и цветное золочение.

Гальванически осаждаемые сплавы золото-медь получили широкое применение в ювелирной промышленности в связи с тем, что позволяют существенно экономить расход золота и одновременно повысить износостойкость покрытия в 2,0–2,5 раза по сравнению с покрытием чистым золотом. Составы электролитов с различным содержанием золота в сплаве и режимы их осаждения приведены в табл. 5.24.

Таблица 5.24. Составы электролитов и режимы осаждения различных сплавов золото-медь

Состав (г/л) и режим	Содержание золота в сплаве, %		
	55–60	75–80	90
Соль золота в пересчете на металл	1,1–1,4	1,6–1,9	2,3–2,8
Сль меди в пересчете на металл	4,5–6,0	3,4–4,4	2,5–3,5
Калий цианистый свободный	5,0–7,5	7,0–9,0	11,0–14,0
Рабочая температура, °С	45–50	45–50	45–50
Плотность тока, А/дм ² :			
катодная	0,25–1,0	0,5–1,0	0,25–1,0
анодная	1,0–1,6	1,5–2,0	1,7–2,3
Катодный выход по току, %	65–70	50–55	45–50

Аноды применяют из сплава с тем же соотношением компонентов, что и в составе осажденного покрытия. В качестве анодов допускается применять и чис-



тое золото, но корректировку электролита в этом случае необходимо вести путем периодических добавок медноцианистой комплексной соли.

Нередко пытаются организовать золочение в малой мастерской в примитивных условиях, далеко отступающих от требований по технике безопасности. Представляют себе это в виде малого цеха, оборудованного несколькими ваннами и выпрямителями для зарядки аккумуляторов.

Первой серьезной проблемой является приготовление ванны золочения, основным компонентом которой является дицианоаурат калия, приобрести который непросто.

Перед золочением необходима тщательная очистка поверхности изделия, в частности очень старым, но эффективным способом: используя порошок пемзы. Для активации поверхности необходим раствор кислоты, например, 10%-ный H_2SO_4 . Желательно предварительное меднение в течение нескольких минут в цианидной ванне (в особенности, если производится пайка сплавом олова со свинцом), затем кратковременное никелирование в ванне с блескообразователями и золочение до заданного цвета. Перед цветным золочением рекомендуется золочение в слабокислой ванне, а в качестве окончательной операции — тонкое цветное золочение.

Таким образом, необходим ряд технологических операций с использованием разных ванн, в том числе некоторых очень токсичных. Выполнение этих операций в жилом помещении недопустимо.

Удаление золотого покрытия затруднено из-за малой активности золота. Тонкие слои можно удалять с поверхности сплавов меди в 10%-ном $NaCN$ с добавкой пергидроля ($100 \text{ см}^3/\text{л}$). Сосуд с этим раствором с



целью охлаждения следует помещать в ванне с проточной водой. Не рекомендуется одновременно погружать большое количество изделий, так как большая активная поверхность обуславливает очень сильную реакцию. Раствор неустойчив и рекомендуется лишь для одноразового применения.

Для электролитического удаления золотых покрытий применяют либо концентрированную серную кислоту при 35°C (покрытие удаляют анодным методом при напряжении 4 В, катодами служат свинцовые пластины), либо цианид натрия (90 г/л) и едкий натр (15 г/л) при комнатной температуре (покрытие удаляют анодным методом при напряжении 6 В, катоды стальные).

Для утилизации золота из загрязненных или истощенных ванн в них погружают две пластины из коррозионностойкой стали поверхностью $\sim 0,5 \text{ дм}^2$ на литр ванны каждая. Через ванну пропускают постоянный ток плотностью $0,2 \text{ А/дм}^2$. Желательно ванну перемешивать и нагревать. На пластине-катоде оседает слой золота с возможными загрязнениями. В зависимости от содержания золота в ванне эта операция может длиться от полутора до нескольких десятков часов. Через определенное время катодную пластину следует вынимать из ванны, промывать дистиллированной водой, сушить, а осажденное золото соскабливать на чистую бумагу.

Не следует оставлять обессточенные катодные пластины в ванне, так как это приводит к химическому растворению золота. Если перерыв в подаче тока неизбежен, то на это время катодную пластину необходимо вынуть из ванны и промыть дистиллированной водой.

Полученное таким путем золото можно использовать для составления новой ванны, растворяя его в



царской водке, как это описано в разделе, посвященном составлению ванны для золочения, причем возможное загрязнение электролита примесными металлами не имеет значения.

5.9. Латунирование

Латунные покрытия применяются в основном для защитно-декоративной отделки различных изделий. Кроме того, их используют для покрытия стальных деталей, подлежащих обклейке резиной, поскольку они улучшают сцепление резины со сталью.

Основными составляющими латуни являются медь и цинк в разных сочетаниях, но в принципе преобладает медь. Типичная латунь, содержащая ~ 60 % Cu, имеет золотистый цвет. Полированные латунные покрытия украшают изделия, благодаря чему используются для отделки галантереи, окантовки мебели, конторского оборудования и т. д.

Латунирование производят в электролитах, содержащих комплексные соли меди и цинка и позволяющих совместное осаждение этих двух металлов. Общепринятый состав электролитически осаждаемой латуни содержит около 60–70% меди и 30–40% цинка. Осаждение латуни ведут в основном из цианистых электролитов. Составы цианистых электролитов латунирования приведены в табл. 5.25.

Электролит 1 предназначен для латунирования тонким слоем. В него добавляется также одна из следующих блескообразующих присадок: 0,001–0,01 г/л трехокиси мышьяка, растворенного в едком натре; 0,01 г/л декстрина, растворенного в горячей воде; 0,3–0,5 г/л фенола, растворенного в едком натре; 0,5–1,0 г/л крезолсульфоната натрия.



Таблица 5.25. Составы цианистых электролитов латунирования

Состав, г/л	Номер электролита					
	1	2	3	4	5	6
Цианистая медь	20	40	–	–	30–35	23–26
Цианистый цинк	20	42	60	–	8–12	8–10
Цианистый натрий	40	80	40	–	20–25	15–20
Цианистый калий	–	–	–	15	–	–
Цианистая медь-калий	–	–	50	–	–	–
Карбонат натрия	15	–	–	10	6–8	10–20
Бикарбонат натрия	–	–	–	–	8–12	–
Аммиак водный, мл/л	1,5	–	–	–	3–5	–
Едкий натр	–	10	60	–	–	–
Сернистый натрий	–	–	1	–	–	–
Кислый серноокислый натрий	–	–	–	20	–	–
Хлористый аммоний	–	–	–	2	–	–
Фтористый аммоний	–	–	–	–	–	2–5

Рабочая температура 22–28 °С, плотность тока 0,1–0,8 А/дм², pH = 10–11,5. Отношение площадей анода и катода от 2 : 1 до 3 : 2.

Электролит 2 предназначен для быстрого латунирования. Рабочая температура 45–55 °С, плотность тока 0,5–6 А/дм², pH = 11,5–12,5. Отношение площадей анода и катода 3 : 1.

С помощью электролита 3 производится белое латунирование. Осажденный слой белой латуни содержит 20–30 % меди и 80–70 % цинка. Он имеет не-



плохие механические свойства (большую твердость и стойкость к истиранию). Рабочая температура электролита 20–30 °С, плотность тока 1–3 А/дм².

Для осаждения специальных томпаковых покрытий (сплавов меди с цинком, содержащих более 80 % меди), которые применяются главным образом как декоративное покрытие предметов, применяется электролит 4. Электролит используется при комнатной температуре. Плотность тока 0,1–0,2 А/дм². Отношение площадей анода (из томпака) и катода 2 : 1.

Электролит 5 универсален. Для нанесения тонких слоев, например, перед никелированием, можно применять разбавленную ванну с сохранением указанных пропорций. Температура ванны 25–35 °С, плотность тока 0,3–0,5 А/дм², аноды из латуни. К этому электролиту можно добавлять блескообразователи, такие же, как у электролиту 1.

Широкую популярность в последнее время получили латунирование на основе блестящего никеля. Тонкий слой латуни сохраняет блеск никеля, благодаря чему достигается эффект блестящей латуни.

Электролит 6 применяют для декоративного латунирования с подслоем блестящего никеля при 20–27 °С, плотности тока 2 А/дм². Аноды латунные.

Изделия с нанесенным 10-мкм слоем никеля латунируют в электролите 6 около 1 мин, причем латунное покрытие должно получиться с блеском никеля. После латунирования необходима очень тщательная промывка в горячей и холодной воде попеременно несколько раз, а затем их пассивируют 10 с в растворе, содержащем хромовый ангидрид (3 г/л), концентрированную азотную кислоту (1 см³/л) и оксид цинка (0,8 г/л) при комнатной температуре. После промывки изделия нужно сразу же сушить сжатым воздухом



или в сушилке. Можно также воспользоваться старым, но хорошим методом сушки в опилках. С целью сохранения декоративного вида латунных покрытий их лакируют методом погружения или напыления прозрачных, бесцветных лаков.

Для составления цианидных электролитов запасную промытую ванну заполняют на $\sim \frac{2}{3}$ водой и после ее нагрева до 60 °С растворяют в ней цианид натрия. Добавив затем цианиды меди и цинка, раствор перемешивают до их полного растворения. После остывания раствора в него добавляют остальные компоненты и оставляют ванну на сутки, а затем отфильтровывают раствор в рабочую ванну и дополняют до нормы. Емкости с раствором для цианидного латунирования должны быть облицованы твердой резиной.

В связи с тем, что ванна содержит два металлических компонента, ее эксплуатация связана с определенными трудностями. Сильное газовыделение на поверхности изделий, находящихся в ванне, свидетельствует об избыточной концентрации свободного цианида. В крайних случаях может произойти полная задержка осаждения покрытия. В этом случае может помочь добавка, малыми порциями, цианидов обоих металлов.

Если содержание свободного цианида очень мало, то аноды покрываются бело-зеленым шламом. В этом случае следует добавить цианид натрия (3 г/л), а если не поможет, повторить добавку.

Когда содержание свободного цианида соответствует рецептуре, а скорость осаждения покрытия недостаточна, это свидетельствует об очень малом содержании металла в ванне. Тогда отливают часть раствора ванны в малую ванну и добавляют цианиды



натрия (6 г/л), меди (4 г/л) и цинка (2 г/л). После полного растворения этих добавок раствор отфильтровывают в рабочую ванну.

Наибольшие трудности возникают при получении покрытия требуемого цвета. Отметим, что красный цвет покрытия может быть вызван очень малой плотностью тока, очень высокой температурой ванны и избыточной концентрацией меди в ванне; светло-желтый цвет покрытия может быть вызван низкой температурой ванны, очень высокой плотностью тока и большой концентрацией цинка в ванне.

В ванне, эксплуатируемой многие месяцы, постепенно накапливаются карбонаты, кристаллы которых оседают на анодах и стенках ванны. Избыток карбонатов удаляют методом охлаждения ванны.

Если аноды покрываются белой коркой, то необходимо в ванну добавить хлорид аммония (1,5–2,0 г/л). Шероховатость покрытий свидетельствует о загрязнении ванны механическими частицами. В этом случае необходима фильтрация ванны.

Из нецианистых электролитов применяется пиррофосфатный электролит латунирования следующего состава, г/л: медь сернокислая — 4,8–5,0; цинк сернокислый — 4,4–4,6; пиррофосфат натрия — 50–60; сода кальцинированная — 30–40; щавелевая кислота — 10–15; борная кислота — 4–6. Рабочая температура 20–30 °С, плотность тока 0,8–1,2 А/дм², pH = 8,0–9,4.

Для получения латунного покрытия толщиной 0,6–0,8 мкм продолжительность электролиза составляет 3–5 мин.



5.10. Бронзирование

Электролитические бронзовые покрытия, содержащие 10–15 % олова, красивого желто-золотистого цвета рекомендуются для декоративной отделки настольных ламп, металлической галантереи, мебельной окантовки, и т. д.

Покрытия, содержащие более 20 % Sn похожи не на бронзу, а скорее, на серебро. Сплав, содержащий 45 % Sn, называется белая бронза.

В технике электролитическая бронза применяется для защиты некоторых гидравлических деталей и при изготовлении подшипников скольжения. На стальные детали, подвергаемые длительному воздействию горячей воды, наносят бронзовые покрытия толщиной ~ 40 мкм.

Бронзовые покрытия получают в процессе совместного гальванического осаждения меди и олова, причем состав получаемых бронз, их цвет и оттенок, а также их физико-химические свойства изменяются в зависимости от процентного содержания в них меди и олова. Практическое применение получили покрытия золотисто-желтого цвета, имеющие защитно-декоративное назначение и содержащие в своем составе от 10 до 15 % олова.

При меньшем содержании олова в осажденном покрытии его цвет приобретает красноватый оттенок, а при увеличении содержания олова сверх 20 % покрытие приобретает белый цвет.

Составы электролитов бронзирования приведены в табл. 5.26.



Таблица 5.26. Составы электролитов бронзирования

Состав (г/л) и режим	Номер электролита	
	1	2
Станнат натрия	33–35	30–45
Медноцианистая соль	70–75	10–15
Цианистый натрий (свободный)	12–15	12–15
Сода каустическая	7–8	7–8
Рабочая температура, °С	65–70	65–70
Плотность тока, А/дм ²	До 2–2,5	2–3
Выход по току, %	60	60–70

Электролит 1 используется для осаждения бронзовых покрытий золотисто-желтого цвета, содержащих 10–15 % олова. Аноды следует брать бронзовые литые того же состава, что и получаемое покрытие.

Электролит 2 используется для осаждения белой бронзы. В качестве анодов применяют медные и стальные пластины. Применение стальных анодов связано с необходимостью содержания оловянных соединений только в четырехвалентной форме, поэтому электролит необходимо последовательно корректировать станнатом натрия.

Вообще аноды могут быть бронзовыми, медными или смешанными. Бронзовые аноды склонны к пассивации при плотностях тока больших 1 А/дм². Определенное улучшение анодного процесса достигается добавкой в ванну натрийкалиевого тартрата (~ 50 г/л).

На практике применяют, в основном, медные аноды. Потерю олова восполняют добавкой цианида натрия, принимая, что расход цианида достигает 500 г на 1000 ч.

Белая бронза сходна с серебром и не темнеет в атмосфере, загрязненной серой. Большая твердость



этого сплава значительно повышает сопротивление истиранию покрытий, наносимых с целью декоративной отделки дешевых ювелирных изделий и металлической галантереи.

Для составления ванны для бронзирования в запасную ванну вливают около 2/3 воды, необходимой для составления ванны и сначала растворяют едкий натр. К теплomu раствору при непрерывном помешивании добавляют цианид натрия, затем цианид меди.

После полного растворения этих составляющих добавляют порциями станнат натрия и тщательно перемешивают. Если рецептура предусматривает еще и другие компоненты, то их добавляют в конце.

На дне ванны остается нерастворимый осадок в виде белого шлама. Ванну осторожно декапируют в рабочую ванну и доливают до нормы водой. Рекомендуется предварительная проработка ванны в течение нескольких часов со стальными катодами. В течение определенного времени применяют медные аноды, после выемки которых на пару часов подвешивают оловянные аноды и регулируют ток до получения золотистого налета на поверхности анодов.

Эксплуатация ванн бронзирования также не проста, как и других ванн для нанесения покрытий из сплавов, тем более что анодный процесс еще более сложен, чем при латунировании.

При функциональном бронзировании цвет покрытия не имеет большого значения, однако, при декоративном бронзировании он должен быть согласован с требованиями заказчика. Общие рекомендации таковы: повышение температуры способствует осаждению покрытий, обогащенных оловом; большое содержание цианидов и малая концентрация щелочи приводит к осаждению слоев, богатых медью; нормальная рабо-



та ванны зависит как от содержания металла, так и от концентрации свободного цианида и щелочи.

С целью придания покрытиям золотистого цвета следует сузить рабочую температуру до 68–71 °С и экспериментально подобрать остальные параметры процесса.

Вообще можно утверждать, что выбор оптимальных условий бронзирования зависит, в основном, от опыта гальванотехника, а все теоретические рекомендации не являются решающими.

5.11. Свинцевание

Полученное путем гальванического осаждения свинцовое покрытие используется главным образом в технике, так как очень красивая серая поверхность его быстро покрывается слоем окислов. Из-за этого свинцовые покрытия не рекомендуются для декоративных целей. Свинцовая поверхность хорошо сопротивляется агрессивному действию разбавленных серной, сернистой и плавиковой кислот, а также атмосферы, содержащей очень агрессивную двуокись серы. Поэтому она используется при изготовлении различных химических приборов, частей аккумуляторов и других технических устройств, где необходима хорошая противокоррозийная защита. К азотной кислоте и некоторым органическим кислотам, особенно уксусной, свинцовые покрытия не имеют большой стойкости и сильно ими разрушаются.

По сравнению со свинцовыми покрытиями, полученными погружением в ванну с расплавленным металлом, гальванические покрытия имеют то преимущество, что их можно нанести на самые различные металлические материалы (в том числе на чугун), при-



чем даже на мелкие детали, что исключено при работе с расплавленным свинцом.

В табл. 5.27 приведены составы электролитов, используемых для свинцевания.

Таблица 5.27. Составы и режимы электролитов свинцевания

Состав (г/л) и режим	Номер электролита					
	1	2	3	4	5	6
Борфтористоводородный свинец	180-200	—	—	—	—	—
Кремнефтористоводородный свинец	—	80-150	—	—	—	—
Парафенолсульфоновый свинец	—	—	140-200	—	—	—
Углекислый свинец	—	—	—	145	—	—
Борфтористоводородная кислота	40-45	—	—	—	—	—
Плавиковая кислота	—	—	—	115	—	—
Борная кислота	—	5-6	—	114	—	—
Кремнефтористоводородная кислота	—	20-35	—	—	—	—
Фенолсульфоновая кислота	—	—	20-40	—	—	—
Виннокислый свинец	—	—	—	—	75	—
Резинат кальция	—	—	—	—	4-8	—
Едкий натр	—	—	—	—	200	—
Окись свинца	—	—	—	—	—	5
Едкий кали	—	—	—	—	—	50
Катехинол	—	—	—	—	—	0,1
Столярный клей	0,5-1,0	0,5-1,0	0,5-1,0	0,2	—	—
Температура, °С	20-30	20-30	20-30	20-40	60-70	20-30
Плотность тока, А/дм ²	0,5-2,5	1,0-1,2	1,5-4,0	1-4	1-2	0,5



Электролит № 1 обеспечивает получение свинцовых покрытий при более высоких плотностях тока. Адгезия покрытий толщиной более 100 мкм неудовлетворительная, и для ее увеличения необходимо подвергать детали пескоструйной обдувке. Электролит № 2 по эксплуатационным качествам аналогичен электролиту № 1, но содержит более дешевые компоненты. Электролит № 3 позволяет получать более светлые слои свинца и с лучшей адгезией к основному металлу. Его применение, однако, вызывает дополнительные трудности с обезвреживанием сточных вод, содержащих производные фенола. Электролит № 4 — кислый фторборатный. Плотность тока 3–4 А/дм² для тонких покрытий (до 20 мкм) и 1 А/дм² при толщине покрытия более 0,1 мм; напряжение 1–4 В. Толщина покрытия зависит от назначения деталей. На стальных изделиях можно создать слой толщиной от 0,01–0,1 мм, в исключительных случаях при специальном назначении до 1 мм. Цветные металлы (особенно медь и латунь) можно покрыть слоем толщиной не более 10–30 мкм. Время металлизации определяется необходимой толщиной свинцового слоя. При плотности тока 1 А/дм² слой толщиной 1 мкм образуется приблизительно за 2 мин. В этой и других ваннах для свинцевания нужно использовать аноды только из чистого свинца. Электролит № 5 составлен на основе виннокислой соли свинца. Электролит № 6 — старый испытанный щелочной раствор с хорошим глубинным эффектом. Работает при напряжении 2,5–3 В и плотности тока 0,5 А/дм² и дает тонкие покрытия.

Борфтористоводородный электролит готовится растворением борфтористоводородного свинца в рабочей ванне, куда затем вводятся борфтористоводород-



ная кислота и клей, предварительно замоченный в воде для набухания.

При отсутствии борфтористоводородной соли свинца ее можно приготовить, растворяя в борфтористоводородной кислоте свинцовый глет (PbO) или свежеосажденный углекислый свинец, который получается осаждением из любой растворимой соли свинца действием раствора соды.

Для приготовления кремнефтористоводородного электролита вначале в отдельной емкости получают соль свинца, растворяя глет или свежееосажденный углекислый свинец в кремнефтористоводородной кислоте. Затем в рабочую ванну после отстаивания вводят последовательно растворы кремнефтористоводородного свинца, борной кислоты и кремнефтористоводородной кислоты. Основным компонентом фенолсульфонового электролита является фенолсульфоновый свинец $Pb(C_6H_5OSO_3)_2$ — соль фенолсульфоновой кислоты, которая получается в результате взаимодействия фенола и серной кислоты. Фенолсульфоновая кислота, реагируя с соединениями свинца, образует соответствующую соль.

Электролит № 4 готовят следующим образом: необходимое количество столярного клея, соответствующее общему количеству раствора, сначала растворяют в горячей воде и только потом смешивают его с остальными растворенными веществами. Для этого раствора используется железная ванна, выложенная твердой резиной или свинцом. Сосуд для приготовления электролита должен иметь эффективную вытяжку, ванна для металлизации вытяжку может не иметь.



5.12. Покрытие сплавами олова

Олово легко образует сплавы с многими металлами в различных соотношениях. Практическое применение нашли сплавы олово-свинец, олово-цинк, олово-никель, олово-висмут.

→ *Сплав олово-свинец.* Покрытие оловянно-свинцовыми сплавами с различным содержанием олова применяется для обеспечения пайки деталей легкими припоями. В отличие от чистого олова сплавы олово-свинец сохраняют способность к пайке более длительное время. Так, сплав, содержащий 60% олова, будучи оплавленным, сохраняет способность к пайке более года.

Для покрытия сплавами олово-свинец используют электролиты, составы и режимы которых приведены в табл. 5.28.

Таблица 5.28. Составы электролитов и режимы для сплавов олово-свинец

Состав (г/л) и режим	Номер электролита		
	1	2	3
Борфтористоводородный свинец (в пересчете на металл)	60–90	65–75	25–40
Борфтористоводородное олово (в пересчете на металл)	60:10	18–25	35–60
Борфтористоводородная кислота (свободная)	50–100	50–100	40–100
Борная кислота	25–40	25–40	25–40
Мездровый клей	0,5–1,0	1–2	3–5
Гидрохинон	0,8–1,0	0,8–1,0	1–2
Температура, °С	20–30	20–30	20–30
Плотность тока, А/дм ²	1–2	1–2	1–2



Электролит № 1 рекомендуется для покрытий сплавом, содержащим 12% олова; электролит № 2 — для сплава, содержащего 25% олова; электролит № 3 — для сплава, содержащего 60% олова.

Иногда применяют фенолсульфоновый электролит состава, г/л: фенолсульфоновый свинец (в расчете на металл) — 10–15; фенолсульфоное олово (в расчете на металл) — 27–35; фенолсульфовая кислота — 2–3. В этом электролите сплав олово-свинец, содержащий 60% олова, осаждается при плотности тока 0,5–0,8 А/дм².

В качестве анодов следует применять сплав, состав которого одинаков с составом осаждаемого покрытия. При использовании отдельных анодов из свинца и олова рекомендуется подавать на них ток пропорционально составу осаждаемого сплава.

Для приготовления электролитов борфтористоводородная кислота, взятая в количестве, необходимом для образования солей свинца и олова, делится примерно на две части. В одной части в отдельной емкости растворяют свинцовый глет или углекислый свинец, как это делается при приготовлении электролита свинцевания. Вторая часть кислоты используется для получения борфтористоводородного олова, если нет готового продукта.

Для получения борфтористоводородного олова вначале готовят борфтористоводородную медь, вводя углекислую медь небольшими порциями в борфтористоводородную кислоту. Раствор борфтористоводородной меди нагревают до температуры 50–55 °С и вводят в него металлическое олово в виде гранул, стружки или порошка. Для ускорения реакции олова берут на 1/5 часть больше расчетного количества и раствор периодически перемешивают. Процесс прекра-



щают после полного обесцвечивания раствора. Полноту удаления меди проверяют путем добавления раствора железистосинеродистого калия: если в растворе имеется медь, то образуется красно-бурый осадок. Следы меди удаляют путем контактного осаждения на стальную пластинку. Для приготовления 1 л электролита требуется 60 г металлического олова, 55–60 г углекислой меди, 40–55 г углекислого свинца.

Основные неполадки при осаждении сплавов олово-свинец и способы их устранения аналогичны неполадкам, наблюдаемым при свинцевании. Специфичными для данного покрытия являются: 1) снижение содержания олова в сплаве при нормальном составе электролита (для устранения этого дефекта необходимо ввести дополнительно 1–2 г/л клея); 2) снижение концентрации борфтористоводородной кислоты, которое вызывает ухудшение рассеивающей способности.

и *Сплав олово-цинк*. Этот сплав содержит от 20 до 30% цинка и является анодным покрытием по отношению к стали, легко паяется с бескислотными флюсами; применяется в качестве защитного покрытия стальных деталей с одновременным обеспечением паяемости. Для осаждения сплава олово-цинк используют электролиты щелочно-цианистые или пирофосфатные. Состав щелочно-цианистых электролитов, г/л: олово четыреххлористое (в пересчете на безводное) — 65–77, окись цинка — 4–6, калий цианистый (общий) — 40–50, натр едкий — 5–10. Состав пирофосфатных электролитов, г/л: олово сернокислое — 8–12, цинк сернокислый — 8–12, натрия пирофосфат — 180–250, аммоний азотнокислый — 1–2, клей мездровый или желатин — 0,5–1,0. Показатель pH = 7,5–8,5. Режимы осаждения покрытия: для щелочно-цианистого — температура 65–70 °С, катодная плотность тока 2–3 А/дм²; для



пирофосфатного — температура 50–65 °С, катодная плотность тока 0,5–1,0 А/дм².

В качестве анодов применяется сплав олово-цинк с содержанием олова 80%; анодная плотность тока 1,0–1,5 А/дм². Аноды в щелочно-цианистом электролите, как и в станнатном, должны находиться в частично запассивированном состоянии.

→ *Сплав олово-никель*. Сплав содержит 60% олова и сочетает в себе различные свойства — твердость и износоустойчивость, хорошие декоративные качества и способность к пайке. Многолетние наблюдения за оловянными сплавами по возможности появления игольчатых кристаллов показали, что на сплаве олово-никель это явление не отмечалось. Толщина покрытия для различных условий эксплуатации составляет от 6 до 12 мкм с подслоем меди до 48–30 мкм.

Электролит для получения сплава олово-никель имеет состав, г/л: двуххлористое олово — 40–50, хлористый никель — 250–300, хлористый аммоний — 100, фтористый аммоний — 60. Показатель pH = 3,5–4,5. Температура электролита 45–60 °С. Катодная плотность тока 0,5–1,0 А/дм², а анодная — 0,5 А/дм². В качестве анодов применяется сплав, содержащий 30% никеля и 70% олова.

Можно использовать никелевые и оловянные аноды, но при этом потребуются отдельное регулирование тока, проходящего через никелевые и оловянные аноды. Изменяя соотношение силы тока, проходящего через те или другие аноды, можно поддерживать постоянную концентрацию ионов никеля и олова в электролите.

→ *Сплав олово-висмут*. С целью улучшения способности оловянных покрытий сохранять способность к пайке на длительное время в состав покрытия



включается от 0,3 до 3,8% висмута в качестве легирующего компонента. Применение покрытия сплавом олово-висмут позволяет отказаться от операции оплавления, что сокращает трудоемкость производства и снижает вероятность иглообразования на покрытиях.

Толщина покрытия сплавом олово-висмут устанавливается в зависимости от условий эксплуатации, как и для олова. Составы электролитов и режимы осаждения сплава представлены в табл. 5.29.

Таблица 5.29. Составы электролитов и режимы покрытия

Состав (г/л) и режим	Номер электролита	
	1	2
Сернокислое олово	40–60	35–45
Серная кислота	100–110	120–140
Сернокислый висмут	0,8–1,5	0,8–1,5
Хлористый натрий	0,3–0,8	0,3–0,5
Препарат ОС-20 (В)	4–5	4–5
Формалин (40%), мл/л	–	5–10
Блескообразователь, мл/л	–	5–10
Температура, °С	20–30	20–30
Плотность тока, А/дм ²	1–2	2–4

Электролит № 1 применяется для получения матовых покрытий. При его использовании следует учитывать, что на оловянных анодах в отсутствие тока происходит потеря висмута вследствие его контактного выделения на олове. Поэтому аноды в электролите без тока оставлять не следует, а в перерывах между загрузками нужно перевешивать один из анодов на ка-



тодную штангу и извлекать их из ванны при длительных перерывах.

Электролит № 2 применяется для получения блестящих покрытий, которые обладают хорошими декоративными качествами и невосприимчивостью к “захватам” от рук рабочих при сборке. Наличие в электролите блескообразователя исключает возможность потери висмута вследствие его контактного выделения.

Электролит № 1 готовят следующим образом. В воду при тщательном перемешивании небольшими порциями вводят серную кислоту из расчета 60–80 мл/л (плотность 1,84). В полученный раствор вводят среднее рецептурное количество сернокислого олова и хлористого натрия. В небольшом количестве электролита растворяют сернокислый висмут и вливают в готовый раствор, так же поступают и с веществом ОС-20. Приготовленный электролит нуждается в проработке током при плотности тока 0,5–1,0 А/дм².

Электролит № 2 готовят аналогичным образом, вводя в последнюю очередь ОС-20, хлористый натрий, блескообразователь и сернокислый висмут. Блескообразователем служит продукт конденсации, который готовят следующим образом: 730 мл ацетона смешивают с 330 мл 25%-ного раствора аммиака и 400 мл 50%-ного раствора едкого натра. К смеси в вытяжном шкафу добавляют по каплям, непрерывно охлаждая и перемешивая, 400 мл уксусного альдегида. Температура смеси не должна превышать 25 °С. Ампулы с уксусным альдегидом следует предварительно охладить в холодной воде до температуры 10–15 °С. В результате реакции конденсации образуется продукт коричневого цвета, который после оттаивания образует верхний слой. Продукт конденсации отделяют сифонированием или в делительной воронке, или



осторожным смывом. Хранить его необходимо в закрытых бутылках темного цвета.

Формалин, вещество ОС-20 и продукт конденсации вводят в электролит в количестве 2–2,5 г/л каждого после прохождения 54 000 Кл (15 А·час) электричества.

5.13. Железнение

Гальваническое осаждение железа часто применяют для восстановления размеров изношенных или маломерных деталей. Железнение выгодно отличается от хромирования большой скоростью наращивания железа, достигающей до 400–500 мкм/ч, возможностью наращивать слой толщиной до 2–3 мм и низкой профессиональной вредностью. После шлифования по заданным размерам осажденный слой можно цементировать и закаливать.

Технология подготовки поверхности стальных деталей к железнению имеет свои особенности. Сущность их заключается в необходимости анодного протравливания покрываемой поверхности в электролите, состоящем из раствора серной кислоты с концентрацией 350–360 г/л с добавкой 10–15 г/л железного купороса. Протравливание ведут при анодной плотности тока 40–60 А/дм² для углеродистой стали и 15–20 А/дм² для чугуна с выдержкой 1–2 мин. Катоды из свинца или стали 08Х18Н10Т. Протравленные детали переносят в электролит железнения с выдержкой без тока 1–3 мин для наращивания слоя заданной толщины.

Для железнения применяют кислые электролиты двух типов: хлористые, в которых основой служит хлористое железо, и сернокислые на основе железного



купороса. Хлористое железо следует готовить непосредственно в мастерской путем растворения стружки малоуглеродистой стали в соляной кислоте.

Составы электролитов железнения приведены в табл. 5.30.

Таблица 5.30. Составы и режимы для электролитов железнения

Состав (г/л) и режим	Номер электролита			
	1	2	3	4
Хлористое железо	200–250	600–650	–	–
Железный купорос	–	–	200–250	400
Соляная кислота	2–3	2–3	–	–
Щавелевая кислота	–	–	1–4	–
Сернокислый калий	–	–	100–150	150
Фтористый натрий	–	–	–	10
Аскорбиновая кислота	–	–	–	2–4
Рабочая температура, °С	60–70	80–100	20–60	25–35
Показатель pH	–	–	2,5–3	2,5–3
Плотность тока, А/дм ²	20–40	20–30	3–10	12–15
Выход по току, %	90–95	85–90	80–90	85–90

Электролит № 4 не требует подогрева при достаточно высоких плотностях тока. Для всех электролитов аноды из низкоуглеродистой стали завешивают в чехлах из кислотостойкой ткани. Плотность тока повышают постепенно, начиная с 3–6 А/дм², доводя ее до рабочих величин через 10–15 мин от начала электролиза.

Скорость осаждения железа определяют по табл. 5.31.



Таблица 5.31. Скорость осаждения железа в зависимости от плотности тока и выхода по току, мкм/ч.

Плотность тока, А/дм ²	Выход по току, %			
	80	85	90	95
1	10,6	11,3	12,0	12,7
3	31,8	33,9	36,0	38,0
5	53,0	56,5	60,1	63,6
10	106,0	113,0	120,0	126,8
20	212	226	240	253,6
30	318	339	360	380,4
40	424	452	480	507,2
50	530	565	601	635,0



Получение покрытия без электрического тока, проводимое так называемым химическим способом, очень выгодно благодаря меньшей стоимости по сравнению с электрохимическим покрытием (нет необходимости в источниках постоянного тока, измерительных приборах, регулирующих устройствах и т.д.). Рабочие процессы при химическом способе достаточно просты, однако при этом нельзя получить такие толстые покрытия, как при электрохимическом способе. Химически можно металлизировать и неметаллические детали, например из пластмасс, стекла, керамики, кожи, дерева и т. п.

6.1. Меднение

Для получения тонкого токопроводящего слоя меди химическим восстановлением меди из растворов ее



солей применяют щелочные растворы меди в виде комплексных соединений. В большинстве случаев восстановителем служит формальдегид, 40%-ный раствор которого называют формалином. Составы растворов химического меднения представлены в табл. 6.1.

Таблица 6.1. Составы растворов химического меднения

Состав, г/л	Номер раствора					
	1	2	3	4	5	6
Сернистая медь	8–50	63	10–15	25–35	25–35	10–15
Виннокислый калий-натрий	–	–	50–60	170–180	–	–
Кислый виннокислый калий	–	113	–	–	–	–
Серная кислота, конц.	8–50	–	–	–	–	–
Трилон Б	–	–	–	–	40–50	–
Натрий лимоннокислый трехзамещенный	–	–	–	–	–	60–65
Едкий натр	–	–	10–15	40–50	30–40	6–7
Углекислый натрий	–	143	2–3	25–35	20–30	2–3
Хлористый никель	–	–	2–3	4–6	–	2–3
Формалин (40%), мл/л	–	–	15–20	20–25	20–25	8–10
Спирт этиловый	–	–	–	10–15	–	–
Железистосинеродистый калий	–	–	–	–	0,04–0,06	–
Тиосульфат натрия, мг/л	–	–	0,5–1,0	1,0–3,0	–	–
Диэтилдитиокарбонат натрия, мл/л	–	–	–	–	15–20	10–15
Этилендиамин (10 %-ный), мл/л	–	–	–	–	10–25	–
Показатель pH	–	–	12,6–12,8	12,8–13,0	12,5–12,8	12,2

Раствор № 1 предназначен для осаждения меди на железе, стали и чугуне. Металлизация производит-



ся после тщательной очистки и обезжиривания простым погружением на несколько секунд в указанный раствор. Медненные детали извлекают из раствора, промывают водой и сушат.

Раствор № 2 готовят следующим образом: сначала в половине требуемого количества воды растворяют кислый виннокислый калий и углекислый натрий. В другой половине воды растворяют сернистую медь. После растворения растворы смешивают.

Раствор № 3 содержит пониженное количество меди. При плотности загрузки деталей 2,5–4 дм²/л скорость осаждения меди 0,5–0,8 мкм/ч. Продолжительность меднения 20–30 мин, раствор хорошо стабилизирован. Раствор № 4 характеризуется большой производительностью, так как скорость осаждения при плотности загрузки 2–2,5 дм²/л составляет 2–4 мкм/ч. Продолжительность меднения 10–15 мин. Раствор № 5 предназначен для осаждения более толстых слоев меди и содержит в качестве комплексообразователя трилон Б. Раствор хорошо стабилизирован. Раствор № 6 устойчив при длительной работе, обеспечивает получение мелкокристаллической структуры меди, аналогичен по условиям работы раствору № 3.

Для приготовления растворов химического меднения необходимо сначала растворить расчетное количество сернистой меди и двуххлористого никеля в половине необходимого количества воды. В другой половине растворить едкий натр, комплексообразующее соединение (виннокислый калий-натрий, трилон Б, лимоннокислый калий) и углекислый калий. Влить порциями при перемешивании раствор меди в щелочной раствор. Приготовить в отдельной емкости растворы стабилизирующих добавок этилендиамина (10%-ный раствор), диэтилдитиокарбоната (10 г/л), желези-



стосинеродистого калия (10 г/л), серноватистокислого натрия (10 г/л) и вводить их в приготовленный раствор в количестве, предусмотренном составом.

Формалин вводить в раствор за 10–15 мин до начала работы. В процессе работы растворов расходуется медь, щелочь, формалин. Комплексообразующие вещества практически не расходуются, а лишь уносятся вместе с раствором деталями при выгрузке их из ванны.

При соблюдении всех правил эксплуатации растворы служат без замены до двух месяцев.

6.2. Никелирование

Основным преимуществом никелевых покрытий, нанесенных химическим путем, является однородная толщина независимо от формы изделия. Это характерно для всех процессов осаждения металла без применения тока.

Особенностью химического никелирования является непрерывное осаждение слоя, что создает возможность образования покрытий любой толщины.

Растворы для химического никелирования состоят из соли никеля, гипофосфита натрия и добавок. Основой являются соли никеля и гипофосфит натрия.

Для химического никелирования применяют как кислые, так и щелочные растворы. В качестве солей никеля применяют, в основном, сульфат или хлорид никеля в относительно небольшой (~ 5 г/л) концентрации. Содержание гипофосфита достигает 10–30 г/л. Добавки вводятся в виде комплексообразующих соединений, ускоряющих осаждение никеля, и стабилизаторов, препятствующих разложению электролита.



В качестве комплексообразующих соединений используются молочная, лимонная и аминокусная кислоты. Для стабилизации служат в основном соединения свинца, тиосульфат, тиомочевина и т. д.

В табл. 6.2 приведены составы растворов для химического никелирования.

Таблица 6.2. Составы растворов для химического никелирования

Состав, г/л	Номер раствора			
	1	2	3	4
Сульфат никеля	70	–	20–30	–
Ацетат натрия	–	–	10–15	–
Молочная кислота	–	–	25–30	–
Тиомочевина	–	–	0,0005–0,001	–
Гипофосфит натрия	10	10	15–20	15–25
Хлорид аммония	–	10	–	30
Цитрат натрия	30	–	–	30–50
Аммиак водный	–	–	–	70–100
Хлорид никеля	60	40	–	20–30

Раствор № 1 предназначен для осаждения никелевых покрытий на стали, меди или латуни. Значение pH раствора должно быть равно 5. Рабочая температура раствора 95 °С. Очищенные и обезжиренные детали никелируются от 3 до 5 ч до получения покрытия необходимой толщины. Раствор № 2 используют при 90 °С. Предметы оставляют в растворе на 1–3 ч. Значение pH раствора равно от 8 до 9 (достигается добавлением небольшого количества водного аммиака). Детали с осажденным слоем никеля промыть в воде и высушить. Их можно осторожно отполировать.



Раствор № 3 кислый, лучше всего работает при $\text{pH} = 4,3\text{--}4,8$. Рабочая температура $85\text{--}90\text{ }^\circ\text{C}$ должна поддерживаться во время всего процесса никелирования. Для регулирования pH служит, например, разбавленный 5%-ный раствор едкого натра.

Готовят раствор № 3 следующим образом: в дистиллированной воде, нагретой до температуры $60\text{ }^\circ\text{C}$, сначала растворяют ацетат натрия, затем сульфат никеля и добавляют молочную кислоту, предварительно нейтрализованную едким натром до $\text{pH} = 3,5\text{--}4,0$. Нагрев ванны до $85\text{ }^\circ\text{C}$, добавляют гипофосфит натрия. После этого можно приступить к никелированию.

Концентрация тиомочевины очень мала и в условиях мастерской нет возможности взвешивания с точностью до долей грамма. Так как избыток тиомочевины может привести к полной задержке процесса никелирования, лучше полностью отказаться от этого стабилизатора и воспользоваться раствором без тиомочевины.

Раствор № 4 щелочной. В дистиллированной воде, нагретой до $60\text{ }^\circ\text{C}$, растворяют цитрат натрия, хлориды аммония и никеля, добавляют порциями при постоянном перемешивании раствор аммиака с целью достижения $\text{pH} = 8\text{--}9$. При этом происходит заметное изменение цвета раствора с зеленоватого на голубой. После подогрева до $80\text{ }^\circ\text{C}$ добавляют гипофосфит, после чего раствор готов к эксплуатации.

При температуре менее $80\text{ }^\circ\text{C}$ эффективность раствора очень низка. При $80\text{ }^\circ\text{C}$ получают в течение 1 ч слой никеля толщиной $10\text{--}20\text{ мкм}$. При дальнейшем повышении температуры, например, до $95\text{ }^\circ\text{C}$ получают более толстые слои, но стабильность раствора снижается. В определенный момент может наступить внезапное разложение раствора, что сопровождается по-



явлением черного порошка на дне и стенках ванны. Такой раствор непригоден для дальнейшего использования.

Для никелирования в больших объемах рекомендуется использовать рабочие емкости из коррозионно-стойкой стали, тогда как для никелирования в малом объеме в основном служат стеклянные, фарфоровые или эмалированные емкости.

Наилучшим способом нагрева малых и средних емкостей является водяная рубашка. Опустив 5-л стеклянный сосуд в эмалированный 10-л бак с водой, мы можем получить водяную рубашку, пригодную для нагрева ее до температуры кипения. В стеклянном сосуде можно достичь температуры $83\text{--}85\text{ }^\circ\text{C}$, достаточной для проведения процесса.

Высокая температура и сильное газовыделение на поверхности изделий фиксируется обслуживающим персоналом по сильному неприятному запаху. Очевидно, что вся установка должна находиться под вытяжкой.

Стальные изделия можно никелировать химически без затруднений. На меди и латуни осаждение никеля начинается после кратковременного контакта с менее благородным металлом, например, железом или алюминием. Для никелирования алюминиевых сплавов обычно применяют щелочные растворы (например, раствор № 4).

На стенках и дне сосуда, применяемого для химического никелирования, могут оседать мелкие частички никеля, в особенности, если поверхность сосуда не очень гладка, имеет царапины. Перед дальнейшим использованием такого сосуда необходимо устранить осевшие частички никеля, растворяя их в азотной кислоте.



6.3. Хромирование

Детали из стали, меди и латуни химически хромируют в растворе следующего состава, г/л: хлористый хром — 1, фтористый хром — 14, гипофосфит натрия — 7, лимоннокислый натрий — 7, уксусная кислота ледяная — 10 мл, 20 %-ный раствор едкого натра — 10 мл.

Рабочая температура около 80 °С. Очищенные и обезжиренные детали металлизуются 3–8 ч. При химическом хромировании стальных предметов рекомендуется их сначала химически помеднить.

6.4. Цинкование

Тонкий слой цинка можно нанести химическим путем на детали из алюминия и его сплавов (которые до этого должны быть протравлены) с помощью раствора следующего состава, г/л: окись цинка — 75, едкий натр — 400. Рабочая температура комнатная.

Раствор лучше всего приготовить в железной ванне, выложенной твердой резиной. При растворении окиси раствор довольно сильно разогревается, поэтому его перед использованием необходимо охладить до комнатной температуры, при которой наносится цинковый слой. Полученное покрытие при правильной работе ванны имеет серый цвет по всей поверхности с равномерным оттенком. При нанесении покрытия ванну необходимо тщательно перемешивать.

Этот способ часто называется “цинковым травлением” и используется для получения цинковой основы



перед последующим никелированием алюминия и его сплавов.

6.5. Лужение

Химическое лужение применяется для покрытия мелких деталей из меди и ее сплавов тонким слоем олова (менее 1 мкм) для облегчения пайки и защиты их от окисления в условиях межоперационного хранения.

Составы растворов химического лужения приведены в табл. 6.3.

Таблица 6.3. Составы растворов химического лужения

Состав, г/л	Номер раствора			
	1	2	3	4
Хлористое олово	10–20	2–5	20	10
Молочнокислый натрий	–	–	200	–
Кислый виннокислый калий	–	–	–	20
Тиомочевина	80–90	–	–	–
Соляная кислота ($\rho=1,19$), мл/л	15–17	–	–	–
Хлористый натрий	75–80	–	–	–
Сегнетова соль	–	Насыщенный раствор	–	–

Раствор № 1 предназначен для лужения медных деталей. Детали в него погружаются на 25–30 мин. Температура раствора 60 °С. Детали загружаются в раствор с помощью корзиночки из латунной сетки. В процессе покрытия необходимо детали встряхивать. Ра-



створ химического лужения является раствором разового действия, 1 л раствора рассчитан на покрытие поверхности в 5 дм².

Раствор № 2 предназначен для лужения стальных деталей. В насыщенный и подогретый до 100 °С раствор сегнетовой соли добавляют хлористое олово. Рабочая температура 100–105 °С. Детали загружают в оцинкованные корзины и периодически встряхивают. Раствор также рассчитан на разовое использование: в 1 л раствора можно покрыть детали с суммарной поверхностью до 50 дм².

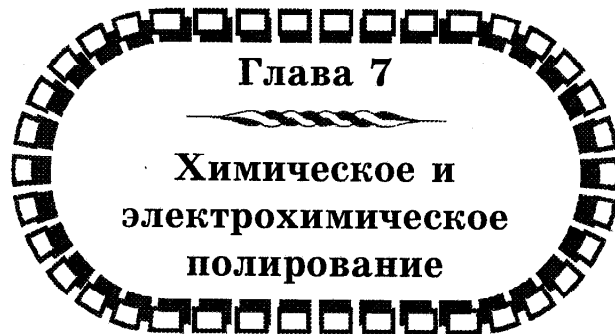
Раствор № 3 предназначен для химического лужения деталей из железа, меди, латуни.

Раствор № 4 предназначен для лужения цинка. Лужение производят, погружая деталь в раствор или поливая ее раствором.

6.6. Серебрение

Серебряное покрытие можно легко получить погружением деталей при комнатной температуре в следующий цианистый раствор, г/л: азотнокислое серебро — 10, цианистый калий (ЯД!) — 35.

В условиях мастерских лучше использовать не содержащий цианидов раствор следующего состава, г/л: азотнокислое серебро — 25, хлористый натрий — 1250, виннокислый натрий — 1250. Рабочая температура 60–80 °С.



7.1. Химическое полирование

Химическое полирование металлов осуществляется простым погружением в специальные ванны без применения электрического тока. Для обработки небольших предметов используются лабораторные стеклянные или фарфоровые стаканы и ванночки. Большие ванны изготовляют из специальных сталей.

Универсальный раствор для химического полирования имеет следующий состав: 920 г фосфорной кислоты концентрированной, 60 г азотной кислоты концентрированной, 20 г азотнокислого натрия, 1 г азотнокислой или сернокислой меди, 0,1 г смачивателя.

Рабочая температура ванны 90–100 °С. При полировании, которое протекает от 0,5 до 4 мин, выделяется большое количество удушливых и ядовитых паров. Поэтому ванна должна иметь эффективную вытяжную



вентиляцию или же полирование должно производиться в вытяжном шкафу.

Химическое полирование черных металлов используется не часто. Для химического полирования деталей из нержавеющей стали используется состав, г/л: серная кислота — 350–430, соляная кислота — 20–40, азотная кислота — 35–50, краситель оранжевый — 20–25.

Рабочая температура раствора порядка 65–70 °С, выдержка от 2 до 10 мин в зависимости от состояния поверхности.

Химическое полирование цветных металлов гораздо эффективнее, чем черных, и может применяться для обработки деталей из меди, алюминия и прочих металлов. Так, для деталей из меди и ее сплавов можно применять растворы, указанные в табл. 7.1.

Таблица 7.1. Составы и режимы химического полирования меди и ее сплавов

Состав (г/л) и режим	Номер раствора	
	1	2
Ортофосфорная кислота	935–950	1300–1400
Уксусная кислота ледяная	250–260	–
Азотная кислота	280–290	–
Азотнокислый калий	–	450–500
Рабочая температура, °С	15–30	90–100
Выдержка, мин.	1–6	0,5–2

Для химического полирования медных, медных и томпаковых деталей применяют также раствор следующего состава: серная кислота (плотность 1,84 г/см³)



— 400 мл, азотная кислота (плотность 1,4 г/см³) — 100 мл, соляная кислота (плотность 1,19 г/см³) — 5 мл, хромовый ангидрид — 300 г, вода — 1 л.

Раствор используют при комнатной температуре, выдержка 1,5–2 мин.

Для изготовления ванн применяют пентапласт, винилпласт, поливинилхлорид, керамику и другие кислотоустойчивые материалы. Все растворы для химического полирования требуют применения эффективной вентиляции.

Составы растворов и режимы для химического полирования алюминия и сплавов на его основе приведены в табл. 7.2.

Таблица 7.2. Составы растворов и режимы химического полирования алюминия и его сплавов

Состав (г/л) и режим	Номер раствора		
	1	2	3
Ортофосфорная кислота	1300–1400	1500–1600	840–860
Серная кислота	200–250	–	–
Азотная кислота	110–150	60–80	–
Щавелевая кислота	–	–	40–55
Карбоксиметилцеллюлоза	0,8	–	–
Рабочая температура, °С	100–110	60–70	55–75
Выдержка, мин.	2,5–4	КК 1	КК 1

Раствор № 1 рекомендуется для алюминия высокой чистоты и сплава АМГ-0,5; раствор № 2 — для сплавов АМГ и раствор № 3 — для марок АД-1, АМГ и АМЦ.

Для химического полирования мелких алюминиевых деталей рекомендуется также раствор следующе-



го состава: серная кислота (плотность $1,84 \text{ г/см}^3$) — 200 мл, азотная кислота (плотность $1,4 \text{ г/см}^3$) — 150 мл, ортофосфорная кислота (плотность $1,7 \text{ г/см}^3$) — 60 мл, мочевина — 5 г.

Рабочая температура $100\text{--}110 \text{ }^\circ\text{C}$. Полирование производят при погружении и встряхивании деталей, засыпанных в корзинки из стали, в течение $15\text{--}20 \text{ с}$.

Для химического полирования деталей из титана можно применять быстродействующий и весьма эффективный раствор следующего состава, мл/л: азотная кислота (плотность $1,41 \text{ г/см}^3$) — 400, серная кислота (плотность $1,84 \text{ г/см}^3$) — 400, плавиковая кислота (40% -ная) — 200.

Полирование ведется при температуре $80\text{--}95 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 мин. При этом скорость съема металла составляет $25\text{--}30 \text{ мкм/мин}$ для свежеприготовленного раствора и $7\text{--}10 \text{ мкм/мин}$ — для истощенного.

7.2. Электрохимическое полирование

Электрохимическое полирование гораздо эффективнее химического. Детали полируются электролитическим способом в специальной ванне с помощью постоянного электрического тока. Полируемые предметы подвешиваются в ванне как аноды.

Универсальный полировальный электролит используется для полирования как черных, так и цветных металлов. Он имеет следующий состав (массовая доля, %): ортофосфорная кислота — 65, серная кислота — 15, хромовый ангидрид — 6, вода — 14.

Полирование проводится при температуре $75 \text{ }^\circ\text{C}$ и анодной плотности тока $50\text{--}70 \text{ А/дм}^2$ в течение $3\text{--}7 \text{ мин}$. Используются свинцовые катоды.

Приготовление электролита начинают с растворе-



ния хромового ангидрида в небольшом объеме воды. Затем приливают фосфорную кислоту, после чего при перемешивании, постепенно, вводят серную кислоту, доводят добавками воды или выпариванием плотность электролита до $1,74 \text{ г/см}^3$ и прогревают при $110\text{--}120 \text{ }^\circ\text{C}$.

Для полирования деталей из нержавеющей стали хорошо зарекомендовал себя электролит следующего состава: 370 мл фосфорной кислоты концентрированной, 560 мл глицерина, 70 мл воды. Рабочая температура ванны $100\text{--}120 \text{ }^\circ\text{C}$, плотность тока $80\text{--}160 \text{ А/дм}^2$. Полированная поверхность образуется в течение $5\text{--}10 \text{ мин}$. Катоды из нержавеющей стали, максимальное напряжение постоянного тока 15 В.

Существует несколько разновидностей электролитов для полирования стали. Составы и режимы эксплуатации электролитов приведены в табл. 7.3.

Таблица 7.3. Составы и режимы электролитов для полировки стали

Состав (% по массе) и режим	Номер электролита		
	1	2	3
Фосфорная кислота (плотность 1,7)	65–75	45–50	65–70
Серная кислота (плотность 1,84)	10–15	25–27	15–20
Хромовый ангидрид	5	4	4–5
Вода	10–15	26–28	10–20
Рабочая температура, $^\circ\text{C}$	70–80	75–90	60–80
Плотность тока, А/дм^2	50–60	50–60	50–60

Электролит 1 применяется для полировки углеродистых сталей. Электролит 2 обычно используется для



полировки высокохромистых сталей в температурной области. Электролит 3 используется для полировки хромоникелевых коррозионностойких сталей.

Электролиты готовят следующим образом: сначала растворяют хромовый ангидрид в небольшом количестве воды, затем малыми порциями добавляют фосфорную и серную кислоту. Готовая смесь нагревается до температуры 100—105 °С, а плотность раствора доводится до величины 1,7—1,74 г/см³. По мере использования ванны в ней накапливается трехвалентный хром и железо, удаление которых из ванны очень сложно, и проще часть загрязненной ванны сменить на новую.

При электролитической полировке происходит заметное снятие металла, поэтому изделия с малыми размерными допусками, а также стальные пружины следует полировать с необходимой осторожностью. Слишком длительная выдержка изделий в ванне может быть причиной образования неустраняемого брака.

Для электролитической полировки используют стальные ванны, облицованные свинцом. Высокая температура ванны, доходящая до 90 °С и выше, делает невозможным применение пластмасс.

Раствор нагревают в освинцованной пароводяной рубашке. Нагрев необходим только перед началом работы, так как при большой плотности тока при полировке выделяется столько теплоты, что может возникнуть надобность в охлаждении ванны, что в случае пароводяной рубашки нетрудно. Катодами служат свинцовые листы.

Большие затруднения связаны с подвесками. Лучшими являются подвески из меди, которые хорошо проводят электрический ток. Всю поверхность кроме захватов следует изолировать пластмассой. Быстро



изнашивающиеся захваты с целью продления их службы необходимо покрывать электролитическим свинцом.

Для электролитической полировки сталей используют также электролиты с органическими соединениями. В табл. 7.4 приведены примерные составы и режимы работы ванн с органическими добавками для электролитической полировки стали.

Таблица 7.4. Составы и режимы работы электролитов для полировки стали

Состав (% по массе) и режим	Номер электролита	
	1	2
Фосфорная кислота (плотность 1,7)	45	65
Серная кислота (плотность 1,84)	55	15
Уротропин, г/л	8–10	–
Триэтаноламин	–	5
Вода	–	15
Рабочая температура, °С	60–70	60–70
Плотность тока, А/дм ²	25–50	25–50

Электролит 1 предназначен для полировки коррозионностойкой и углеродистой стали, а электролит 2 — для полировки коррозионностойкой стали.

Независимо от состава ванны электролитическая полировка оставляет на поверхности стали пассивированные слои, ухудшающие сцепляемость гальванических покрытий. С целью предупреждения этого необходимо подвергать полированные изделия кратковременному травлению в 5 %-ной соляной кислоте.

Если электролитическая полировка стали является последней операцией, то промытые изделия необ-



ходимо подвергнуть 15–20-мин обработке в 10 %-ном растворе едкого натра при 60–70 °С, что заметно влияет на повышение коррозионной стойкости.

Электролитическая полировка стали является хорошей подготовкой поверхности перед функциональным хромированием.

Для деталей из меди и латуни наиболее простым электролитом полирования является раствор ортофосфорной кислоты плотностью 1,6–1,65 г/см³. Рабочая температура электролита должна находиться в пределах 20–30 °С. При повышении температуры сверх указанной может иметь место растравливание поверхности, вследствие чего ванны для электрополирования снабжают охлаждающим устройством. Анодная плотность тока может быть от 5–10 до 30–50 А/дм² с применением медных листов в качестве катодов. Продолжительность процесса зависит от состояния поверхности и колеблется от 5–6 мин для шлифованных деталей до 2–3 мин для штампованных деталей из листового проката. Электролит требует предварительной проработки на бракованных деталях. При эксплуатации электролита следует соблюдать общие правила: в качестве материала подвесок применять медь или алюминий; полировать одновременно только детали одного наименования и изготовленные из металла одной марки; при больших количествах полируемых деталей производить очистку медных катодов жесткой щеткой в промывочной ванне.

Нормальная эксплуатация электролита начинается после накопления в нем меди не менее 3–5 г/л, для чего требуется его проработка в течение 3–4 ч, а при повышении содержания меди до 30 г/л электролит становится непригодным.



Для электрополирования латуни и томпака используют плотность тока от 5 до 15 А/дм² с выдержкой 1–3 мин. После промывки в холодной проточной воде детали пассивируют в течение 1–2 мин в растворе, содержащем 80–100 г/л хромового ангидрида и 1–2 г/л серной кислоты, при комнатной температуре.

Для полирования меди и ее сплавов также используется следующий электролит: 1000 мл воды, 10 г серной кислоты концентрированной, 12,5 г уксусной кислоты, 12,5 г хромового ангидрида, 37,5 г двуххромовокислого натрия.

Рабочая температура электролита 60–75 °С, плотность тока 25–50 А/дм². Катоды из нержавеющей стали или титана, кратковременно можно использовать свинцовые или железные катоды.

Высокой производительностью отличается электролит с добавкой триэтанолamina, применяющийся для меди, латуни и особенно для кремнистых и бериллиевых бронз и имеющий состав: ортофосфорная кислота — 1200 г/л, триэтанолamin — 50 мл/л.

Процесс ведут при температуре 20–30 °С с анодной плотностью тока от 15 до 50 А/дм² с применением катодов из нержавеющей стали, на которых металлическая медь осаждается в виде плотного слоя.

Для устойчивости электрического режима и сокращения продолжительности полирования в электролит часто добавляют хромовый ангидрид. Электролит, пригодный для полировки меди, латуни и гальванических медных покрытий, содержит следующие компоненты, г/л: ортофосфорная кислота — 850–900; хромовый ангидрид — 120. Плотность электролита 1,60–1,62 г/см³, анодная плотность тока 30–50 А/дм². Процесс ведется при температуре 20–40 °С с выдержкой 0,5–2 мин.



Электролит требует проработки при температуре до 40 °С и плотности тока до 50 А/дм², после чего производят полирование при более низких режимах. Катоды служат свинцовые пластины. Скорость растворения металла при плотности тока 40 А/дм² составляет 2–3 мкм/мин.

Для электролитической полировки алюминия применяют кислые и щелочные ванны. Лучший блеск получают в кислых ваннах, подобных ванне для полировки стали.

Кислая ванна имеет состав, г/л: фосфорная кислота (плотность 1,7) — 400–500, серная кислота (плотность 1,84) — 350–400, хромовый ангидрид — 50–60. Состав щелочной ванны, г/л: тринатрийфосфат — 320–350, углекислый натрий (сода) — 230–250.

При использовании кислой ванны требуется очень высокая плотность тока (25–50 А/дм²) и температура 65–75 °С. Время полировки 5–10 мин. С течением времени в ванне накапливается трехвалентный хром, снижающий проводимость и повышающий вязкость ванны, но не влияющий так отрицательно на протекание процесса, как при полировании стали. В результате анодного растворения изделий во время полировки ванна постепенно загрязняется алюминием, допустимая концентрация которого 30–35 г/л. Для дальнейшей эксплуатации необходима замена ванны наполовину свежим раствором. Рабочая плотность ванны должна сохраняться в пределах 1,65–1,70. Очень большая плотность ванны приводит к образованию белых пятен на поверхности изделий. В этом случае доливают воду, снижая таким образом плотность до 1,65 и нагревают ванну до 85 °С в течение 2 ч.

Щелочная ванна не дает такого большого блеска, как кислая, но состоит из простых компонентов. Рабо-



чая температура ванны достигает 80–85 °С, плотность тока 2–6 А/дм², время обработки 10–20 мин. Изделия погружают в ванну и после 30 с выдержки включают ток. После 20 минут полировки изделие теряет слой ~ 5 мкм. Радужный слой с поверхности полированных изделий удаляют в водном растворе, содержащем 55 см³ фосфорной кислоты и 30 г хромового ангидрида в 1 л. Обработка длится ~ 3 мин при 60 °С. Вместо вышеуказанного раствора можно применить 10%-ную азотную кислоту.

В качестве добавки, улучшающей работу щелочных ванн для полировки алюминия, применяют алюмокалиевые квасцы (~ 15 г/л), чем также снижают концентрацию тринатрийфосфата.

По мере эксплуатации в щелочных ваннах накапливается алюминий, легко удаляемый при декантации раствора, так как соединения алюминия осаждаются на дне ванны. Катоды в щелочных ваннах служат стальные листы.

Для электрополирования изделий из титана и его сплавов применяется электролит, имеющий следующий состав, массовая доля, %: этиленгликоль — 87–90, фтористый аммоний — 4–5, фтористоводородная кислота — 2–3, вода — 2–3.

Процесс полирования ведут при температуре 50–70 °С и плотности тока 20–25 А/дм².



Особо большое значение приобрела металлизация пластмасс (хромирование) с целью улучшения декоративных качеств изделий.

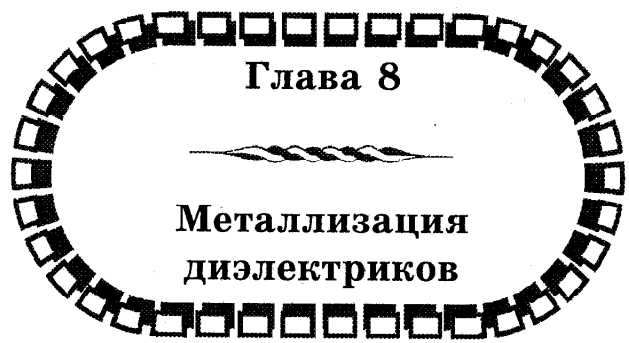
Блестящие покрытия никелем и хромом наносятся на ручки настройки и другие внешние детали радиоприемников и магнитофонов, отдельные детали легковых автомобилей, водопроводную арматуру, корпуса часов, авторучки, пуговицы и т. д.

Металлизация диэлектрических материалов может осуществляться различными методами: вакуумным напылением, распылением расплавленного металла или химико-электролитическим методом. Последний способ вследствие его большей экономичности и универсальности получил повсеместное распространение.

Чтобы стало возможным получить металлические покрытия на неэлектропроводящих материалах гальваническим путем, необходимо сначала на поверхности этих материалов осадить проводящую пленку, на которую уже затем можно нанести гальваническим путем необходимое металлическое поверхностное покрытие.

Химико-электролитическая металлизация производится путем обработки деталей в растворах, в которых металлическое покрытие получается в результате восстановления ионов металла веществами-восстановителями, входящими в состав раствора. Полученный тонкий слой металла, обычно меди или серебра, затем усиливается гальваническим способом до необходимой толщины. Таким образом, химическое восстановление металлов на поверхности деталей из диэлектрических материалов является основной операцией процесса металлизации.

Подготовка поверхности диэлектрических материалов перед химико-электролитической металлизацией



Глава 8

Металлизация диэлектриков

Детали из полимерных материалов (пластмассы), а также из неорганических диэлектрических материалов (стекло, кварц, ситаллы, ферриты и т. п.) получили чрезвычайно широкое распространение в современной промышленности.

Физико-химические свойства поверхности деталей из диэлектрических материалов значительно улучшаются посредством металлизации их различными металлами, при этом достигаются следующие результаты: увеличивается теплопроводность, создается электропроводящий слой, обеспечивается возможность соединения деталей пайкой.

Кроме того, детали из полимерных материалов после металлизации становятся более износостойчивы, задерживается старение материалов, повышается устойчивость к воздействию света и растворов.



заключается в механической или химической обработке с целью создания на поверхности шероховатостей, обеспечивающих необходимую прочность сцепления.

Механическая подготовка осуществляется посредством обработки поверхности абразивными материалами. Химическая подготовка заключается в травлении пластмассовых деталей в растворах сильных окислителей, которые, разрушая поверхностный слой, создают необходимую шероховатость поверхности и улучшают смачиваемость ее растворами при последующей обработке.

Осаждению проводящей пленки (в большинстве случаев химическому серебрению или меднению) должны предшествовать еще некоторые операции, которые позволяют увеличить адгезию как пленки, так и гальванического покрытия с поверхностью неэлектропроводящего материала.

Процесс подготовки заключается в тщательном обезжиривании поверхности, травлении и активации.

→ **Обезжиривание.** Если используются органические растворители, необходимо следить за тем, чтобы обезжириваемый материал не разрушился. Для этой цели хорошо использовать также венскую известь, смешанную с водой до кашеобразного состояния. Для очистки используется волосная щетка с последующим ополаскиванием проточной водой.

→ **Специальное травление поверхности неэлектропроводящего материала.** Оно производится главным образом у пластмасс для обеспечения хорошей адгезии с металлическими покрытиями. При травлении на поверхности пластмасс образуются микроскопические выемки, которые обеспечивают прочное сцепление с металлической пленкой.



Самый простой и универсальный способ травления состоит в погружении деталей в раствор, содержащий 1000 мл серной кислоты и 10 г бихромата калия.

Раствор нагревается до 50–70 °С и предметы погружаются в него на 10–25 мин. После окончания травления предметы нужно хорошо промыть проточной водой.

Используются и более сложные растворы для травления различных пластмасс. Составы этих растворов и режимы травления представлены в табл. 8.1.

Таблица 8.1. Составы растворов и режимы травления

Состав, г/л	Тип пластмассы		
	Полиэтилен	Полипропилен	Поликарбонат
Хромовый ангидрид	80	80	–
Серная кислота	1500	1500	–
Фосфорная кислота	–	–	–
Едкий натр	–	–	300
Температура, °С	80–85	80–90	100–105
Продолжительность обработки, мин	15–20	20–30	20–30

Ферритовые детали подтравливают в растворе, состоящем из следующих компонентов (в объемных частях): 1 часть фтористоводородной кислоты (40%-ной), 2 части серной кислоты (98%-ной), 1 часть соляной кислоты (36%-ной), 1 часть воды. Температура раствора комнатная, продолжительность обработки 1–10 с.

С целью матирования поверхности деталей из неорганических диэлектриков (стекло, фарфор) ис-



пользуют растворы, содержащие плавиковую кислоту. Растворы готовят смешиванием концентрированной серной и плавиковой кислот в соотношении 4 : 1. Обработка проводится в течение 5–10 мин.

→ *Активация.* Она заключается в погружении в 10%-ный активирующий водный раствор, который готовится непосредственно перед использованием из концентрата, содержащего: 200 г хлористого олова, 340 г соляной кислоты концентрированной, 500 мл воды дистиллированной.

Концентрат должен быть совершенно чистым, если появляются осадки или муть, его необходимо профильтровать. Активация производится в течение 3–4 мин в стеклянной, керамической или фарфоровой посуде. Затем материал опять промывается проточной холодной водой.

→ *Химическое серебрение активированного материала.* Приведем два метода серебрения. Первый метод серебрения дает очень хорошие результаты, особенно при металлизации стекла (изготовление зеркальных поверхностей, серебрение сосудов, колб ламп накаливания и электронных ламп и т. п.). Для приготовления раствора нужны следующие составы:

- *Состав А:* 24 г азотнокислого серебра, 36 г азотнокислого аммония, 1000 мл воды дистиллированной. После тщательного растворения раствор доливаеся дистиллированной водой до 1,5 л.

- *Состав Б:* 38 г едкого натра (без примесей ионов хлора), 1000 мл воды дистиллированной. После растворения доливаеся водой до 1,5 л.

- *Состав В:* 25 г сахарозы, 3 г винной кислоты, 250 мл воды дистиллированной.

Раствор необходимо кипятить в течение 20 мин, а затем долить водой дистиллированной до 1 л. Все по-



лученные составы нужно хранить отдельно в темных бутылках с притертыми пробками.

Раствор для серебрения получается при смешивании составов А и Б, к которым непосредственно перед серебрением добавляется состав В.

Предметы, предназначенные для серебрения, сначала нужно тщательно очистить в горячем растворе соды, а затем проточной водой. Операция серебрения состоит в погружении в свежую перемешанную ванну; при температуре около 20 °С достаточно 10 мин. Металлизацию можно проводить 2 или 3 раза последовательно, однако каждый раз в свежем растворе.

Посеребренные предметы сушат при температуре 50 °С в течение 1 ч или при нормальной температуре 24 ч. Нанесенный при серебрении слой можно легко снять азотной кислотой (если речь идет о стекле, фарфоре или керамике).

Химическое серебрение можно также выполнить в аммиачном растворе азотнокислого серебра с помощью восстановительного раствора, например виннокислого натрия-калия. Для этого надо приготовить следующие составы.

- *Состав А:* 300 г азотнокислого серебра (химически чистого), 1000 мл воды дистиллированной.

После полного растворения при постоянном перемешивании добавляют 10- или 15%-ный водный раствор аммиака, пока полученный осадок полностью растворится. В этот момент добавляют еще 2,5 мл раствора аммиака и готовый состав переливают в бутылку коричневого цвета. Хранить его следует в холодном месте. При смешивании аммиака с раствором азотнокислого серебра иногда наступает бурная реакция, поэтому рекомендуется соблюдать повышенную осторожность и работать по возможности в вытяжном шкафу.



• *Состав Б* — *восстановительный*: 245 г виннокислого натрия-калия (сегнетова соль), 940 мл воды дистиллированной.

После растворения при помешивании добавить 30 мл формалина (40%-ного раствора формальдегида). Готовый состав перелить в бутылку. Перед серебрением из указанных составов приготавливают растворы В и Г.

• *Состав В*: 100 мл состава А, 900 мл воды дистиллированной.

При постоянном помешивании добавить небольшое количество 5%-ного раствора азотнокислого серебра, чтобы появилась слабая серая муть. Состав профильтровать и хранить в темной бутылке. Он должен быть использован в течение 24 ч.

• *Состав Г*: 200 мл состава Б, 800 мл воды дистиллированной.

Состав перелить в бутылку. Детали, предназначенные для химического серебрения, хорошо очистить, обезжирить (кроме прочего и венской известью) и подготовить к погружению или обливанию раствором для серебрения. Раствор для серебрения подготавливают непосредственно перед серебрением из составов В и Г (100 мл состава В и 20 мл состава Г). После смешивания раствор мутнеет. В этот момент нужно производить серебрение, так как начинает выпадать слой серебра. Этим способом можно химически серебрить не только металлы, но и стекло, фарфор, керамику, пластмассы и т. п. После одноразового использования раствор для серебрения полностью истощается и для серебрения других изделий необходимо приготовить новый раствор из составов В и Г.

Осажденный тонкий равномерный слой серебра прочно сцепляется с микроскопическими наростами



солей олова, образовавшихся в течение активации в выемках, оставшихся от травления. Этим создается основа электропроводящего слоя, прочно сцепляющегося с неэлектропроводящим материалом.

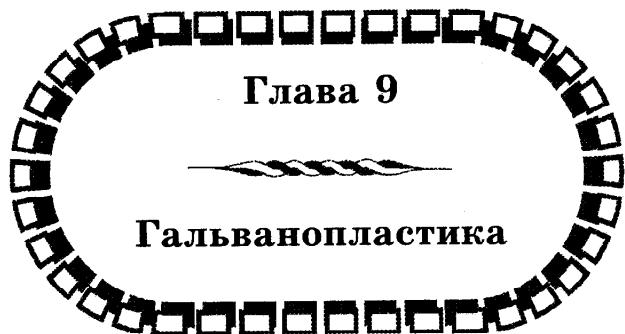
После серебрения изделия необходимо тщательно промыть.

→ *Химическое меднение*. При химическом меднении можно применять раствор активирования, содержащий соли серебра, состава: серебро азотнокислое — 2 г/л; гидрат окиси аммония (25%-ный раствор) — 15–20 мл/л; спирт этиловый — 200–300 мл/л.

Спирт вводится с целью ускорения высыхания активирующего раствора на поверхности деталей. Под действием света подсушенный слой активатора из серебряной соли буреет, что позволяет судить о равномерности нанесения активирующего слоя.

Для получения тонкого токопроводящего слоя меди химическим восстановлением меди из растворов ее солей применяют щелочные растворы меди в виде комплексных соединений, а в качестве восстановителя служит формалин.

Составы растворов химического меднения представлены в табл. 6.1. Процесс приготовления растворов и режимы химического меднения такие же, как и при нанесении покрытий на металлы. Они описаны в разделе 6.1.



Глава 9

Гальванопластика

Гальванопластика была известна еще в XIX в., но широко ее использовать в промышленности начали в середине XX в. Сначала ее применяли для изготовления скульптурных портретов и барельефов. Широкое применение гальванопластики в промышленных масштабах началось в середине XX в.: производство грампластинок и волноводов, форм для литья и пресования, сеток и фольги, печатных плат, предметов искусства и сложных конструкций.

С помощью гальванопластики можно с большей точностью, чем любым другим способом, воспроизводить предметы до мельчайших подробностей. Появляется возможность изготавливать предметы столь сложных форм, что производство их другими способами либо невозможно, либо слишком дорогостояще. Гальванопластику применяют для изготовления изделий с

уникальной детали (формы) большими сериями. Формой называется специально разработанный, сконструированный и изготовленный образец для снятия копии с него с использованием технологии гальванопластики. С формы, которая может быть весьма дорогой, получают определенное число копий. Копии, в свою очередь, могут служить для получения новых форм: это увеличивает темп производства.

Копия — это заготовка, полученная электролитическим осаждением металла на поверхности формы и отделенная от нее. В дальнейшем, после механической обработки, копию используют по назначению.

Независимо от природы материала формы ее поверхность должна быть электропроводной (на поверхности непроводников наносят электропроводный слой).

По теплофизическим свойствам (коэффициенты объемного и линейного расширения, температура плавления, теплоемкость, теплостойкость) материалы выбирают так, чтобы изготовленные из них формы не разрушались и не искажались при воздействии температуры в процессе механической и химической обработки. Значение температурного коэффициента объемного расширения учитывают при определении размеров готового предмета или инструмента для облегчения отделения копии от формы.

Форма может быть неразборной или состоять из нескольких частей. При конструировании формы должен быть выполнен ряд условий:

- Должно отсутствовать механическое зацепление между формой и копией после наращивания последней.
- Должны отсутствовать острые углы.
- Должны быть места для электрических контактов.



- Возможность многократного использования формы.
- Копия от формы должна отделяться легко и без повреждений.

Для форм однократного использования (расплавляемых, растворимых) необходимо обеспечить отсутствие острых углов и предусмотреть места для электрических контактов.

На границу раздела форма – копия наносят разделительный слой, позволяющий их раззять. Физико-химические свойства этого слоя зависят от свойств материала формы, копии и растворов (электролитов).

На поверхность неметаллических форм наносят электропроводные слои вакуумным напылением, химическим осаждением, напылением расплавленных металлов или восстановлением окислов.

Изготовление форм. Выбор материала для изготовления формы — важный этап в технологии гальванопластики. Материалы для форм подразделяются на расплавляемые, растворяемые, разрушаемые, эластичные, постоянные (неразрушаемые) и комбинированные (из различных материалов).

Перед выбором материала для формы следует продумать конструкцию изделия, которое необходимо изготовить, наметить шаги технологического процесса, изготовить технологическую оснастку. Так, металлические неразрушаемые формы предусматривают одну технологическую последовательность, а расплавляемые или растворяемые — другую.

При выборе материала для формы надо учитывать следующие варианты использования формы:

- форма будет использована для серийного изготовления копий;
- форма уникальная, разового применения и будет изготовлена в одном экземпляре;



- форму будут изготавливать серийно.

Проектируя форму, предусматривают место электрического контакта. Точность подгонки одной фигуры к другой определяется зазором не более 0,02 мм. Большой зазор заполняют припоем или замазкой с 10–50% порошка графита или металла.

Для изготовления форм применяют различные способы. Для изготовления форм из металла, воска и гипса используют литье. С помощью механической обработки (токарной, слесарной и т.п.) изготавливают формы из металла, дерева и пластмассы. Поверхности изготавливают с соответствующим параметром шероховатости, при необходимости поверхности шлифуют и полируют. Форма должна иметь технологические припуски (площадки), как правило, размером от нескольких до десятков миллиметров. Припуски удаляют с копии при механической обработке.

Литьем изготавливают формы из легкоплавких сплавов. Для расплавляемых или постоянных форм можно применять цинк, кадмий и их сплавы. Для этих же целей используются также алюминий АД1 и его сплав Д16. Часто формы растворяют в 20%-ном растворе гидроксида натрия или 15%-ном растворе соляной кислоты. Сплав Zn-Al-Cu применяют для литья полых форм, которые затем растворяют в 1%-ном растворе HCl. Формы из алюминия и его сплавов с медью изготавливают механическим способом, а формы из сплавов алюминия с кремнием (силумин) — литьем.

Плоские изделия небольших размеров (цифры, буквы и т.п.) изготавливают на плоских алюминиевых формах. Изделия наращивают из электролитов меднения. Силу сцепления регулируют изменением толщины окисной пленки, получаемой анодированием. Изделия снимают с поверхности при помощи липких лент.



Магний и его сплавы в гальванопластике можно использовать, как алюминий и его сплавы, в качестве расплавляемых, растворимых и неразрушаемых форм.

Медь и ее сплавы применяют в гальванопластике после нанесения на поверхность форм никеля и хрома. Латунь и бронза хорошо обрабатываются на станках. В технологии изготовления грампластинок используют форму из легированной стали со слоем толщиной 0,1 мм электролитически осажденной блестящей меди. С поверхности меди многократно снимают никелевые копии, которые наращивают в сульфаминовокислых электролитах.

Неметаллические материалы для изготовления форм применяют так же часто, как и металлические. Из агар-агара и желатина изготовляют комбинированные формы. Материал наносят на поверхность основы (металл, стекло) из растворов, затем на поверхности создают необходимый рельеф или рисунок, высушивают, напыляют медь или никель. Наращивают первичный слой в кислом электролите меднения или никелирования, устанавливают экран и продолжают интенсивное осаждение слоя металла необходимой толщины. При стеклянной основе затруднение вызывают размещение и монтаж контактов. Контакт из фольги располагают на технологических площадках.

Поверхность, например, деревянной формы покрывают твердыми и полутвердыми битумами с температурой размягчения соответственно 60–90 и 25–50 °С. На поверхность битума наносят электропроводный слой порошка металла или графита. Копию отделяют от формы после расплавления битума.

В гальванопластике используют также выплавляемые формы из восковых сплавов. Поверхность форм из воска рекомендуется покрывать лаком перед хими-



ческой металлизацией. Восковые формы применяют в художественной гальванопластике. При проектировании следует учитывать усадку восковых композиций. Предпочтение отдают нехрупким и нелипким восковым сплавам с минимальной текучестью, способностью хорошо сохранять заданную форму и не корчиться при хранении.

Восковые сплавы являются хорошим материалом для изготовления отпечатков барельефов, медалей, с которых необходимо изготовить точную копию. Восковую форму графитируют или металлизуют напылением, при этом очень важно обеспечить контакт с электропроводным слоем вокруг изделия.

Формы из композиций на основе каучуков позволяют решать уникальные задачи. В некоторых случаях формы наполняют, например, воском, жидкостью или воздухом. Если выпустить воздух, то форму легко отделить от копии за счет деформации. В свободном состоянии форма принимает первоначальный вид.

Эластичные формы можно изготовлять из композиций на основе каучуков, сополимеров поливинилхлорида и поливинилхлорида с винилацетатом.

Преимущество пластмассовых форм — высокая химическая стойкость и возможность механической обработки, а также хорошая растворимость в органических растворителях и низкая температура плавления. В гальванопластике применяются следующие полимерные материалы: эпоксидные смолы, поливинилхлорид, акрилаты, полиэтилен, полиметилметакрилат (органическое стекло), полистирол и др.

Для увеличения проводимости, механической прочности и уменьшения усадки эпоксидные составы наполняют порошками железа, меди, алюминия (до 75%).



Рефлекторы, параболоиды, эллипсоиды, призмы изготавливают в формах из эпоксидных смол. Так, эпоксидную форму для параболоидов снимают со стеклянного оригинала, на поверхность которого наносят разделительный слой, состоящий из меди и окиси кремния.

На формах из органического стекла наращивают рабочие поверхности пресс-форм, которые используют для изготовления изделий из пластмасс. С применением форм из органического стекла изготавливают некоторые детали механизма часов.

Пластмассовую форму можно получить литьем, прессованием, выточить на токарном станке. В некоторых случаях форму удаляют после нагревания пластмассы.

Иногда формы изготавливают из древесины. К достоинствам древесины относятся высокое сопротивление ударным и вибрационным нагрузкам, высокие теплоизоляционные свойства, малый температурный коэффициент линейного расширения, хорошая сопротивляемость действию кислот и газов, легкая обрабатываемость и др. К недостаткам древесины относятся изменение свойств во времени, различие механических свойств в продольном и поперечном направлениях, гигроскопичность (вызывающая изменение массы, размеров и формы древесины), легкая возгораемость и подверженность гниению. Поверхность деревянных форм пропитывают воском (при нагревании), битумом, олифой или покрывают нитролаком, клеями БФ-2, БФ-4, БФ-6. Электропроводный слой создают нанесением порошка графита или металла; можно применять химическое восстановление металла.

Из графита и углеграфитовых материалов изготавливают неразрушаемые формы, которые могут выдер-



жать очень высокую температуру, имеют естественный разделительный слой на границе раздела форма-копия, допускают наращивание изделий в расплавах. Графит имеет положительный температурный коэффициент расширения.

Из керамических материалов для изготовления форм используют гипс. Его поверхность покрывают воском или битумом, а в некоторых случаях олифой, лаками. Из гипса выполняют отпечатки с форм-изделий. Во избежание прилипания гипса поверхность изделий покрывают графитом или смазывают лаком. Гипс используют для изготовления разрушаемых форм.

В зависимости от природы материала формы (металл, неметалл) и характера загрязнений выполняют различные этапы подготовки поверхности: травление, обезжиривание, декапирование, нанесение разделительного или электропроводного слоев, промывание водой и т. д. После этих операций изменяется характер поверхности по сравнению с исходной, т. е. происходит ее модифицирование.

→ *Подготовка поверхности форм.* Перед занесением разделительного (металлические формы) или электропроводного (нематаллические формы) слоев поверхность форм необходимо тщательно очистить. Для металлических форм применяют два способа обезжиривания — химический и электрохимический. При химическом обезжиривании используют органические, щелочные растворы, водные моющие составы. Методы обезжиривания металлических поверхностей описаны в разделе 2.2.

Весьма эффективно катодное электрохимическое обезжиривание, например, в электролите следующего состава (г/л): гидроокись натрия — 20, тринатрийфосфат — 20, углекислый натрий — 20. Рабочая тем-



пература 40–60 °С, плотность тока 2,5 А/дм, время обезжиривания 1–2 мин. После электрохимического обезжиривания изделие промывают водой, декапируют 5%-ным раствором серной кислоты и наносят разделительный слой, например, в растворе двуххромовокислого калия. Медь декапируют в 5%-ной азотной кислоте, никель — в 5%-ной соляной кислоте или в 20%-ной серной кислоте.

Важный этап подготовки поверхности формы — изоляция тех ее частей, на которых не будет осажаться металл. Для этой цели используют разнообразные материалы.

К подготовке поверхности формы можно отнести нанесение на поверхность из алюминиевых и цинковых сплавов меди из цианистого электролита, на поверхность медных форм — никеля, на поверхность медных, никелевых и стальных форм — хрома. Эти операции проводят с различными целями: на сплавы алюминия и цинка осаждают металлические покрытия для защиты их от коррозии и упрочнения поверхности, никель и хром наносят для создания естественного разделительного слоя, гарантирующего отделение копии от формы.

Перед нанесением проводящего слоя поверхность пластмасс обезжиривают. Для этого лучше использовать моющие растворы или аммиачную пасту на основе венской извести. Обезжиренную поверхность неметаллических материалов подвергают травлению.

Поверхность ряда неметаллических форм перед металлизацией модифицируют: восковые формы покрывают лаком, деревянные — лаком, олифой или клеем типа БФ, гипсовые — пропитывают воском либо покрывают олифой, лаком или клеем БФ.

→ *Разделительные слои.* Разделительные слои наносят только на металлическую форму. Отделение



копии от формы по разделительному слою — основная характерная особенность гальванопластики. Разделительные слои выбирают так, чтобы во время наращивания копия самопроизвольно не отделялась от формы и в то же время не требовались большие усилия для их разъединения. Разделительные слои могут быть неорганическими (соли, окислы) и органическими (коллоиды, золи, пленки).

→ *Неорганические разделительные слои.* Окисные разделительные слои образуются самопроизвольно на ряде металлов: серебре, золоте, никеле, хrome, титане, алюминии, кремнистом чугуне. Эти металлы часто используют для нанесения на поверхность форм из сталей, алюминиевых и цинковых сплавов, меди. Так, например, медь покрывают никелем или серебром. Окисные пленки в бихромате калия (0,05–0,2%-ный раствор, рабочая температура 25 °С, pH ≈ 4) наносят на поверхность серебряных, никелевых и свинцовых форм. От концентрации, температуры, водородного показателя pH и продолжительности выдержки в растворе зависят сплошность окисного слоя и его толщина. При отсутствии сплошности возможно прирастание копии к форме, а избыточная толщина приводит к местным отслаиваниям. Толщина окисных слоев колеблется в пределах 0,5–1,0 нм.

На медные формы, покрытые серебром, наносят разделительные слои из йодистого серебра. Для этого формы погружают в раствор: йодистый калий — 50 г, йод — 10 г, вода — 100 г, этиловый спирт до 1 л.

Раствор сульфида натрия (1%-ный) используют для создания поверхностного слоя сульфида на свинце, меди, серебре, железе, никеле, а селенистую кислоту (5%-ную) — для получения разделительного слоя на меди.



Формы из легкоплавких сплавов, содержащих свинец, подвергают анодной обработке в 10%-ной серной кислоте при плотности тока 8–10 А/дм². При этом возникает разделительный слой из перекиси свинца.

→ *Органические разделительные слои.* Органические разделительные слои образуются при смачивании поверхности формы эфиром, бензином или спиртом и испарении этих веществ. Разделительная пленка состоит из растворимых высокомолекулярных жиров или восков.

Существует ряд несложных составов для нанесения на металлы, например, масляная эмульсия, состоящая из 10–20% минерального масла, эмульгатора (лаураты, стеараты), связующего (спирты, гликоляты, гликолевые эфиры), 80–90% воды, а также смесь бензотриазола (0,1–1,0%), спирта (5–20%) и воды (остальное).

Разделительный слой можно образовать окунанием формы в силиконовое масло.

Хорошо оправдали себя составы разделительных слоев, содержащие пчелиный воск: графит — 480 г, пчелиный воск — 120 г, канифоль — 60 г, толуол (или четыреххлористый углерод) — до 1 л.

Для нанесения разделительных пленок используют коллоидные растворы яичного белка с бурой, желатина, рыбьего клея. Яичный белок используют для всех металлических систем, а желатин и рыбий клей рекомендуют для отделения никеля от никеля.

Пленки, адсорбированные из коллоидных растворов, сохраняются после трехкратного изготовления копии. Отделение копии от формы требует мастерства, поскольку в этом случае силы сцепления больше, чем при использовании окисных разделительных слоев.



Органические разделительные слои удаляют с поверхности очисткой в щелочном растворе (можно применять щетки).

→ *Электропроводные слои.* В качестве форм часто используют неметаллические материалы, на поверхности которых нужно образовать электропроводный слой. Его нанесению предшествуют операции очистки поверхности, травления и активации, которые позволяют увеличить адгезию электропроводного слоя с поверхностью неэлектропроводящего материала.

Основной операцией процесса металлизации является химическое восстановление металлов на поверхности форм из диэлектрических материалов.

→ *Обезжиривание.* Если используются органические растворители, необходимо следить за тем, чтобы обезжириваемый материал не разрушился. Для этой цели хорошо использовать также венскую известь, смешанную с водой до кашеобразного состояния. Для очистки используется волосная щетка с последующим ополаскиванием проточной водой.

→ *Специальное травление поверхности неэлектропроводящего материала.* Травление неэлектропроводящих материалов производится в растворах сильных окислителей, которые, разрушая поверхностный слой, создают необходимую шероховатость поверхности и улучшают смачиваемость ее растворами при последующей обработке.

При травлении на поверхности диэлектриков образуются микроскопические полости, которые обеспечивают прочное сцепление с металлической пленкой.

Самый простой и универсальный способ травления состоит в погружении деталей в раствор, содержащий 1000 мл серной кислоты и 10 г бихромата калия.



Раствор нагревается до 50–70 °С и предметы погружаются в него на 10–25 мин. После окончания травления предметы нужно хорошо промыть проточной водой.

Более подробно операции обезжиривания и травления диэлектриков описаны в главе 8.

Перед проведением реакции химического осаждения серебра, меди, никеля и других металлов поверхность материалов подвергают *активированию*. Активирование поверхности включает две последовательные операции (сенсibilизацию и активацию), которые проводят в растворах хлористого олова и хлористого палладия (можно — в растворах азотнокислого серебра).

Сенсibilизацию проводят в течение 30–60 с в 2–10%-ном солянокислом растворе хлористого олова (рН = 1–3). Сущность процесса сенсibilизации состоит в том, что на поверхности адсорбируется хлористое олово, которое гидролизуется до основного хлорида олова во время промывания водой. Степень равномерности распределения полученного соединения на поверхности определяет равномерность распределения возникающих в последующем процессе активации активных центров — кристаллов палладия (или серебра). Исключение стадии гидролиза хлористого олова при промывке водой сенсibilизированной поверхности приводит к неравномерному распределению первичных центров формирования электропроводного слоя. На сенсibilизованной поверхности стекла, в последующем не промытой водой, образуются отдельные кристаллы в виде призм размером 100–200 нм.

Активацию сенсibilизированной поверхности проводят в течение 10–20 с в 0,02–0,1%-ных солянокислых растворах хлористого палладия (рН = 1–3). На



сенсibilизированной поверхности хлористый палладий восстанавливается до металла под воздействием соединений двухвалентного олова.

Активацию поверхности можно проводить и в растворах, одновременно содержащих соли хлористого олова и хлористого палладия (например, 0,25–5 г/л хлористого палладия, 40–60 мл/л соляной кислоты и 12–22 г/л хлористого олова).

После активации можно проводить осаждение металлов на форму по одному из рецептов, приведенных в главе 7.

Электропроводные слои наносят также путем обработки поверхности формы порошком или суспензией. Очищенный и высушенный порошок графита наносят на поверхность формы кистью или ватным тампоном. Поверхность тщательно обрабатывают до блеска. Избыток графита сдувают. Таким же образом наносят порошки меди, никеля, серебра, бронзы (размер частиц от 2 до 60 мкм). Для увеличения проводимости металлических порошков их обрабатывают раствором азотнокислого серебра.

Порошки графита, никеля, меди используют также в виде суспензий в органических жидкостях (бутилацетате, ацетоне, бензине и др.). Суспензию наносят кистью или окунают в нее изделие. Растворитель для неметаллической формы подбирают таким, чтобы он частично растворял или травил поверхность формы.

→ *Наращивание копий*. Нарастивание копий на готовую форму — это обычный электролитический процесс осаждения металла, который подробно описан в главе 5.

Технология электрохимического процесса в гальванопластике с применением металлических и неметаллических форм различна.



Нанесение первичных слоев металла на неметаллическую форму с электропроводным слоем на поверхности выполняют при плотности тока не более 2 A/дм^2 (это ограничение определяется толщиной электропроводной пленки).

На электропроводные слои серебра рекомендуются наносить первичные слои из серноокислых и сульфаминовокислых электролитов никелирования, щелочных электролитов никелирования, меднения и серебрения. Не следует использовать хлористый электролит никелирования и серноокислый электролит меднения — первый из-за взаимодействия серебряной поверхности с ионами хлора, второй из-за высокого содержания серной кислоты, вызывающей местное растворение тонкого ($\approx 0,1 \text{ мкм}$) серебряного слоя.

Из любых электролитов наращивают копии на электропроводные слои, полученные химическим меднением или никелированием.

Электропроводный слой из порошков меди, никеля, бронзы, серебра позволяет применять для нанесения первичного слоя любой электролит. На графитированную поверхность лучше осаждать медь.

Нанесение первичного слоя металла на формы с электропроводным слоем является ответственной операцией. Используемые для этого электролиты должны быть тщательно очищены и должны содержать поверхностно-активные вещества, смачивающие поверхность формы для получения беспористого первичного слоя.

Нанесение первичных слоев на поверхность металлических форм из легированной стали, никеля, меди и сплавов меди, цинка и алюминия имеет свои особенности, проявляющиеся во взаимодействии их поверхности с разными электролитами. На указанные метал-



лы и сплавы первичные слои осаждают из цианистых электролитов (медь можно осаждать из пиррофосфатного электролита меднения). После нанесения первичного слоя окончательное наращивание копии продолжают из любого требуемого по технологии электролита. На низколегированные стали первичный слой наносят из щелочных электролитов.

Поверхность формы из легированных сталей и никеля перед наращиванием копии из меди модифицируют тонким слоем никеля из хлористых электролитов, а поверхность медной формы перед изготовлением никелевой копии модифицируют никелем и наносят разделительный слой. Не следует забывать о нанесении разделительного слоя в соответствии с технологией.

Разделительные слои также зависят от типа электролита. Естественные окисные слои и слои, полученные в присутствии хромовокислого калия, используют главным образом для никелевой гальванопластики. Органические разделительные слои (остатки на поверхности после высыхания бензина, бензола, яичный альбумин и др.) применяют в медной гальванопластике. Яичный белок может служить разделительным слоем и при наращивании никелевых копий.

Сульфидные разделительные слои хорошо проявляли себя при нанесении на поверхность форм из никеля, меди, свинца, олова и их сплавов.

Интенсивное наращивание толстых слоев металлов выполняют после нанесения первичного слоя. Производительность процесса гальванопластики определяется продолжительностью интенсивного наращивания. Наращивание при высокой плотности тока — ответственный этап, определяющий эксплуатационные свойства копии. Для интенсивного наращива-



ния пригодны в основном кислые электролиты никелирования и меднения, а также электролиты на основе указанных для осаждения сплавов. К ним относятся сернокислые, сульфаминовокислые, борфтористоводородные, кремнефтористоводородные, хлористые электролиты (последние два — только для осаждения никеля). Фторборатные электролиты меднения и никелирования для осаждения меди и никеля допускают плотность тока 20–40 А/дм², что в аналогичных условиях вдвое больше, чем в сернокислых и в сульфаминовокислых электролитах.

Для интенсификации наращивания толстых слоев металлов применяют различные способы: вращение или возвратно-поступательное движение катода, уменьшение расстояния между катодом и анодом, перемешивание электролита воздухом, применение ультразвука.

К перспективной технологии относится получение копий, состоящих из слоев металлов с различными свойствами, например, слой никеля — слой меди, осажденный из электролита с выравнивающей добавкой, слой никеля — слой пластичной меди — слой железа. Послойное осаждение позволяет изготавливать изделия, сочетающие в себе свойства специальных сплавов и чистых металлов.

Нередко на рабочую поверхность копии наносят функциональные покрытия: хром, композиционные абразивные и антифрикционные покрытия, черный никель или хром, и др.

Одной из острых проблем в гальванопластике является равномерность нанесения слоев металла. Для регулирования распределения металла по поверхности копии в процессе электролитического осаждения существуют следующие способы:



- установка профилированных и дополнительных анодов, дополнительных катодов, непроводящих экранов;
- введение выравнивающих добавок в электролит, использование импульсного и реверсивного тока, наложение переменного тока на постоянный;
- перемешивание растворов, покачивание, вращение, вибрация деталей, использование в процессе электролиза ультразвука.



кой, в связи с чем образуется сильное разрежение, вредное для человека.

В гальванической мастерской недопустимы прием пищи и курение. Гальваническая мастерская должна иметь помещения для переодевания, мытья, приема пищи, курения.

Во время перерывов в работе ванны следует прикрывать крышками. Во время длительных перерывов, например, ночью, вентиляция обычно выключается и из ванн, несмотря на их прикрытие, выделяются вредные испарения. Перед входом с помещением с ваннами следует включить вентиляционную установку, причем выключатель должен быть снаружи помещения. Только после 15-мин вентиляции можно войти в помещение, снять крышки с ванн и приступить к работе.

→ *Составление ванн.* Цианидные ванны составляют из солей, отвешенных в кладовой для хранения отравляющих веществ. Весовщики должны быть в защитной одежде, резиновых перчатках и масках. Взвешивание следует производить под вытяжкой. Отвешенные цианиды растворяют в гальванической мастерской в ваннах при включенной вентиляции. Корректировка цианидных ванн может проводиться только квалифицированным персоналом.

При составлении кислотных ванн необходимо придерживаться известного основного правила: кислота вливается в воду, а не наоборот!

В гальванотехнических мастерских металлы применяются в виде цинковых, кадмиевых, медных, свинцовых, никелевых, серебряных, латунных, оловянных и стальных анодов.

В соответствии с общим правилом аноды следует очищать мокрым способом. При сухой очистке образуется пыль, легко попадающая в человеческий организм.

Глава 10

Техника безопасности в гальванической мастерской

Работники гальванических мастерских подвержены воздействию весьма вредных и токсичных соединений.

Каждый работник гальванической мастерской должен получить инструктаж и предупреждение об опасностях, связанных с его работой, что должно быть зафиксировано в соответствующих документах. Работники гальванических мастерских должны проходить регулярный медосмотр и без согласия врача не могут выполнять некоторые операции.

Помещения гальванических мастерских должны отвечать условиям, предписанным санитарными службами. Основным условием является активная вентиляция. Часто встречается исправно действующая вытяжная установка при полном отсутствии приточной. Воздух, поступающий в помещение через щели в окнах и дверях, не уравнивает убыли, вызванной вытяж-



Свинец и его соединения исключительно токсичны. Острое быстрое отравление свинцом в гальванических цехах довольно редко, чаще наблюдается медленное отравление, в особенности у людей, занятых электролитическим свинцеванием. Замедленное отравление свинцом приводит к малокровию. На деснах возле зубов образуются серые свинцовые рубцы, наступает общее ослабление организма, человек худеет, теряет аппетит. Основное условие для лечения — перерыв в работе со свинцом.

Кадмий и его соли могут попадать в организм в виде пыли при очистке анодов, взвешивании и пересыпке соединений кадмия, а также при вдыхании паров.

К типичным признакам начальной стадии отравления кадмием относится так называемое кадмиевое кольцо желтого цвета, образующееся на шейках зубов. Замедленное отравление вызывает головную боль и головокружение, боль в грудной клетке и кашель, портит зубы. Пыль сульфата или оксида кадмия приводит к язвам носовой перегородки.

Металлический цинк не опасен для человеческого организма, однако соединения цинка вызывают раздражение слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей. Оксид цинка (цинковые белила) поставляется в виде мелкого, легко пылящего порошка. При работе с ним рекомендуется носить противопыльную маску, так как попадая в организм через органы дыхания, он вызывает колит и гастрит.

Более опасно воздействие хлорида и сульфата цинка, могущее привести к образованию язв желудка и кишечника.

Медь и ее соли могут попасть в человеческий организм в виде пыли, вдыхаемой при чистке анодов и токовых штанг, а также при пересыпке соединений меди.



Частое соприкосновение с соединениями меди приводит к замедленному отравлению, проявляющемуся в общей усталости, кишечных заболеваниях, потере веса. Пыль меди может вызвать так называемую медную горячку, характеризующуюся металлическим сладковатым вкусом во рту, жжением слизистых оболочек, а также сухостью в горле.

Сульфат меди, попадая в полость рта, разъедает слизистую оболочку, на которой появляются характерные зелено-голубые язвы.

Никель и его соединения, как правило, считаются не вредными для человеческого организма, однако у некоторых рабочих, обслуживающих никелевые ванны, появляется кожная болезнь, называемая никелевой экземой. Их необходимо перевести на другое рабочее место.

Металлическое олово практически не вредно, однако присутствующий в олове в виде загрязнения свинец оказывает свое отрицательное воздействие. Хлористое олово может вызвать раздражение кожи (жжение, покраснение).

Хром в гальванических мастерских используется в виде соединений, в основном в виде хромового ангидрида и бихроматов натрия или калия. Соединения хрома действуют, прежде всего, как сильный раздражитель кожи и слизистых оболочек. На коже образуются экзема и нарывы. Пары хромовой кислоты в течение короткого времени приводят к острому воспалению слизистой оболочки носа, что может привести даже к перфорации носовой перегородки.

Вдыхание распыленной хромовой кислоты может привести к повышению кислотности, катару и язве желудка; часты конъюнктивит, воспаление десен и гортани.



Металлическое серебро нетоксично. Широко применяемый нитрат серебра оказывает сильно прижигающее воздействие, дубящее кожу. Пыль нитрата серебра раздражает слизистую оболочку и может вызвать слезотечение. Работа с нитратом серебра может быть причиной так называемой сребрицы, вызванной оседанием серебра на тканях организма, которые приобретают серый цвет с металлическим оттенком вплоть до черного. Это явление не вредно для здоровья и его трактуют как "косметический дефект".

→ *Химикаты, применяемые в гальванических цехах.* Основными кислотами, применяемыми в гальванических цехах, являются соляная, серная, азотная, фосфорная и плавиковая. Соляная кислота действует раздражающе на слизистую оболочку дыхательных путей и глаз. Сильное действие соляной кислоты вызывает катар дыхательных путей, а также появление нарывов в носовой перегородке. В случае попадания соляной кислоты в пищевод (и далее) может наступить прободение желудка, кишечника.

Серная кислота приводит к химическому и тепловому ожогу. Вдыхание паров серной кислоты вызывает сильное раздражение слизистых оболочек. Серная кислота является обезжиривающим соединением, приводящим при попадании на кожу к ее омертвлению. Медленное отравление сопровождается болями, общей слабостью, ослаблением сердечной деятельности, катаром дыхательных путей, повреждением зубов, появлением симптомов астмы.

Азотная кислота приводит к очень болезненным ожогам, трудно и долго заживающим. При травлении металлов образуются оксиды азота, поражающие кровь и нервную систему. Азотная кислота является сильным окислителем — одежда, политая этой кисло-



той, может загореться. Пары азотной кислоты раздражают слизистую оболочку глаз и дыхательных путей и могут вызвать конъюнктивит и повреждение роговицы, воспаление легких и бронхов, а также отек легких.

Плавиковая кислота действует очень токсично при вдыхании. Она вызывает на коже очень тяжелые и трудно заживающие ожоги, очень вредно влияет на зрение. Плавиковая кислота воздействует на стекло, поэтому запрещено держать плавиковую кислоту в стеклянных сосудах.

Фосфорная кислота менее токсична, чем вышеупомянутые кислоты, но она раздражает и обжигает кожу вследствие обезвоживания тканей.

Щелочи применяются, в основном, для обезжиривания металлов и в качестве составляющих гальванических ванн.

Едкий натр — сильно отравляющее вещество, очень агрессивно действующее на кожу. В особенности опасен ожог глаз: может привести к повреждению яблока и слепоте. Растворы едкого натра размягчают эпидерму, следствием чего является омертвление кожи. Пыль едкого натра и туман над ним поражают слизистые оболочки.

Раствор аммиака поражает дыхательные органы, особо опасен взрыв баллона с аммиаком. Большая концентрация этого газа в помещении приводит к сильной сердечной недостаточности. Очень опасно поражение глаз раствором аммиака.

Несмотря на огромную токсичность, цианидные растворы продолжают применять в гальванотехнике. Цианиды поставляются в сухом виде в специальных упаковках, обозначенных заметным предупреждающим знаком. Склаживать цианиды необходимо в специальных помещениях, утвержденных соответствующи-



ми санитарными организациями. На складе цианидов не разрешается хранить другие материалы, в особенности кислоты.

Особенно опасны цианидные соединения в виде газообразной синильной кислоты, образующейся в результате реакции цианидов с кислотами. Не следует использовать одни и те же промывочные ванны для промывки изделий после цианидных и кислых ванн.

Цианидные соединения поглощаются через дыхательные пути, пищевод и кожу. При остром отравлении наступает поражение дыхательных путей в течение нескольких секунд и заканчивается смертью. При легком отравлении происходит раздражение слизистых оболочек, появляются конъюнктивит, давление в висках и общая слабость. При замедленных отравлениях наступают изменения в крови, появляется потливость, снижается кровяное давление.

До недавнего времени широко применяли бензин для предварительной промывки изделий из стали и цветных металлов. Среди многих органических растворителей бензин мало токсичен, однако не в такой степени, чтобы его можно было применять в открытых сосудах, как это часто практикуется в ремесленных мастерских.

Прежде всего бензин очень взрыво- и пожароопасен. Он может также вызвать нарушение работы нервной системы, ожоги кожи, головные боли, раздражение слизистых оболочек и конъюнктивит. Этилированный бензин из-за содержания в нем свинца не рекомендуется для применения в гальванических мастерских.

→ *Оказание первой помощи.* Повреждения, ожоги и отравления в гальванических мастерских требуют квалифицированной медицинской помощи, тем не ме-



нее, огромное значение имеет быстрое вмешательство и помощь со стороны коллег, соответственно обученных и имеющих необходимые средства помощи.

В аптечке должен быть целенаправленно подобран набор перевязочных материалов, некоторых лекарств, растворов для промывания и, кроме того, ножницы, скаканы и т. д.

В случае царапины не следует дотрагиваться до раны пальцами, а осторожно промыть ее 3%-ным раствором перекиси водорода или другого антисептического средства. Нельзя лить йод прямо на рану, следует смазать йодом лишь края раны. Механические загрязнения следует устранить из раны, затем закрыть ее чистой марлей, поверх марли — ватой и забинтовать.

При артериальном пульсирующем кровотечении (ярко-красная кровь) следует как можно быстрее наложить жгут выше раны. При венозном кровотечении (темно-красная кровь) следует наложить на рану сильно сжимающую повязку.

Чтобы предупредить случаи травм при работе на механических установках, следует применять защитные ограждения, защитные очки, рукавицы и т. д.

При ожогах кожи кислотами или щелочами следует осторожно снять с пострадавшего одежду и обмыть пораженную кожу большим количеством холодной воды. Не рекомендуется при этом использовать ткань или губки. Если есть уверенность, что ожог вызван щелочью, то рекомендуется поврежденное место промыть 1%-ным водным раствором уксусной, лимонной, борной или винной кислоты.

Часто предписание пользоваться при работе защитными очками не выполняется, вследствие чего происходят многочисленные травмы глаз. Особенно опасно попадание в глаза щелочи. В этом случае первая по-



мощь заключается в промывке глаз водой. В первую очередь необходимо раскрыть сжатые веки, затем промыть глаза большим количеством чистой воды, направляя струю от носа к виску. Для этого рекомендуется пипетка, повсеместно применяемая в химических лабораториях. На промытый глаз накладывают защитную повязку. Дальнейшее лечение проводит окулист.

Твердые частицы, попавшие под верхнее или нижнее веко, можно устранить с определенной осторожностью уголком влажной ткани. Частицы, торчащие в глазном яблоке, удаляет окулист.

В случае попадания кислоты в пищевод следует руководствоваться следующими рекомендациями: не вызывать рвоту, не давать для питья соды, так как выделяющийся вследствие химической реакции газ приводит к вздутию желудка. Для питья давать молоко, куриный белок, растительное масло или активированный уголь. В белок четырех яиц добавляют 0,5 л воды, активированный уголь дают в виде водной взвеси.

При ожогах пищевода щелочами следует руководствоваться следующими рекомендациями: не вызывать рвоты; давать для питья 3%-ный водный раствор уксусной или лимонной кислоты (сок лимона), молоко с активированным углем или яичный белок.

После оказания первой помощи следует передать пострадавшего под опеку врача. Желательна доставка врачу образца вещества, которое стало причиной ожога.

В случае отравления цианидами следует немедленно обратиться к врачу и одновременно немедленно приступить к оказанию первой помощи, так как все решают даже секунды.

Отравление цианидами может наступить вследствие поглощения сухого или растворенного цианида,



вдыхания синильной кислоты, действия цианида через кожу.

Прежде всего необходимо перенести пострадавшего в теплое помещение с чистым воздухом. Затем необходимо вызвать рвоту, вливая в рот порциями 3%-ный раствор перекиси водорода. Ватный тампон, насыщенный раствором нитроамила из ампулы, надлежит держать под носом пострадавшего в течение 15–20 с. Эту операцию следует повторять многократно, через каждые 2 мин.

После снятия с пострадавшего одежды, пораженной цианидом, необходимо смыть с тела остатки цианида водой комнатной температуры. Эту операцию совершают в перчатках. Если больной не дышит, необходимо применить искусственное дыхание.

Дальнейшие меры предпринимает медицинская служба. Если первая помощь, оказанная коллегами, привела к заметному улучшению состояния больного, то это не означает, что можно отказаться от помощи врача.

При тепловом ожоге в первую очередь необходимо погасить тлеющие части одежды, поливая их водой. При легких ожогах помогает компресс из этилового спирта, а затем повязка из чистой марли. Смазка жиром или вазелином не допускается.

При ожогах больших поверхностей всю одежду просто срезают. Если образовались пузыри, то их не следует устранять путем прокола, необходимо лишь наложить компресс из спирта и закрыть марлей. Необходимо как можно быстрее передать потерпевшего под наблюдение врача.

Основным условием безопасности при работе является хорошее состояние электропроводки и электрических устройств, а также правильная их эксплуатация. Штепсельные вилки и розетки, провода не долж-



ны быть повреждены. Потребители тока должны быть заземлены. Лицам, не имеющим специальной квалификации, производить ремонт электрических установок запрещается.

Пораженного электротоком надо мгновенно изолировать от источника тока, расстегнуть на нем одежду и производить массаж сердца, искусственное дыхание до прибытия врача.

При отравлении органическими растворителями необходимо вывести (или вынести) пострадавшего на свежий воздух, снять одежду с растворителем и обернуть пострадавшего одеялом. До прибытия врача проводить искусственное дыхание. При отравлении растворителями не следует пострадавшему давать молока, масла и жиров, так как они ускоряют поглощение растворителя организмом человека. Если существует предположение, что растворитель достиг пищевода, то следует вызвать рвоту. Если растворитель попал в глаза, то его следует устранять легким продуванием и промывкой водой.



Литература

1. Вирбилис С. Гальванотехника для мастеров — М.: «Металлургия», 1990.
2. Ямпольский А.М., Ильин В.А. Краткий справочник гальванотехника — Л.: «Машиностроение», 1981.
3. Шкержик Я. Рецептурный справочник для электротехника — М.: «Энергоатомиздат», 1989.
4. Садаков Г.А. Гальванопластика — М.: «Машиностроение», 1987.



Оглавление

Предисловие	3
Глава 1. Общие сведения	
о гальванотехнике	6
1.1. Электролиз	7
1.2. Расчеты при составлении растворов	12
1.3. Расчеты при катодном осаждении металлов	14
1.4. Определение pH электролита	18
Глава 2. Механическая и химическая подготовка поверхности	19
2.1. Механическая обработка поверхности	20
2.2. Химическая обработка поверхности	28
2.2.1. <i>Обезжиривание</i>	28
2.2.2. <i>Травление и декапирование</i>	34
2.3. Пассивирование поверхности металлов	45
Глава 3. Химическое окрашивание и патинирование металлов	51
3.1. Окрашивание стали и железа	51
3.2. Окрашивание цинка	53
3.3. Окрашивание олова	55
3.4. Окрашивание меди и ее сплавов	56
3.5. Патинирование медных сплавов	60
3.6. Окрашивание серебра	61



3.7. Окрашивание золота	63
Глава 4. Оксидирование алюминия и его сплавов	64
4.1. Химическое оксидирование алюминия и его сплавов	65
4.2. Анодирование алюминия и его сплавов	67
4.3. Окрашивание анодированных алюминиевых изделий	73
Глава 5. Гальваническое нанесение покрытий	80
5.1. Меднение	83
5.2. Никелирование	90
5.3. Хромирование	104
5.4. Цинкование	119
5.5. Кадмирование	128
5.6. Лужение	134
5.7. Серебрение	145
5.8. Золочение	158
5.9. Латунирование	170
5.10. Бронзирование	175
5.11. Свинцевание	178
5.12. Покрытие сплавами олова	182
5.13. Железнение	188
Глава 6. Химическое покрытие металлами	191
6.1. Меднение	191
6.2. Никелирование	194
6.3. Хромирование	198
6.4. Цинкование	198
6.5. Лужение	199
6.6. Серебрение	200



Глава 7. Химическое и**электрохимическое полирование 201**

7.1. Химическое полирование 201

7.2. Электрохимическое полирование 204

Глава 8. Металлизация**диэлектриков 212****Глава 9. Гальванопластика 220****Глава 10. Техника безопасности****в гальванической мастерской 238****Для заметок**