

**Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Ивановский государственный политехнический университет»**

**В.Е. Румянцева**

**ПРОЦЕССЫ КОРРОЗИОННОЙ  
ДЕСТРУКЦИИ  
И ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ**

**Учебное пособие**

**Иваново 2016**

УДК 620.193(075.8):620.197

**Румянцева, В.Е. Процессы коррозионной деструкции и защиты металлов:** учебное пособие / В.Е. Румянцева. – Иваново: ИВГПУ, 2016. – 156 с.

В пособии даны современные представления о термодинамике и кинетике коррозии металлических конструкционных материалов, условиях возникновения коррозионных процессов, рассмотрены основные виды коррозии и коррозионных разрушений, а также способы защиты строительных конструкций и изделий, приведена классификация покрытий, изложены основы электроосаждения металлов. Большое внимание уделено условиям и закономерностям нанесения покрытий на металлические основы с подробным описанием наиболее распространенных способов подготовки поверхности изделий, а также контроля качества покрытий. Издание содержит разработанные для каждого раздела контрольные вопросы.

Учебное пособие предназначено для бакалавров, магистров, аспирантов и преподавателей высших учебных заведений, осуществляющих подготовку студентов по направлениям: «Строительство», «Технологические машины и оборудование», «Материаловедение и технологии материалов», «Технологии транспортных процессов».

**Рецензенты:** кафедра «Химия и технология высокомолекулярных соединений» ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» (заведующий кафедрой президент ИГХТУ, чл.-кор. РАН, д-р хим. наук **О.И. Койфман**);

канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник Научно-исследовательского института охраны труда в г. Иваново **Н.С. Касьяненко**

**Научный редактор** д-р техн. наук, доц. **О.Г. Циркина**

**Редакторы:** **О.Р. Ростов**

**Т.В. Федорова**

Подписано в печать 20.02.2016. Формат 60 × 84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.

Печать трафаретная. Усл. печ. л. 9,07. Уч.-изд. л. 6,0. Тираж 100 экз.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Ивановский государственный политехнический университет»

Издательский центр ДИВТ

✉ 153000, г. Иваново, Шереметевский проспект, 21

© ФГБОУ ВО «ИВГПУ», 2016

© Румянцева В.Е., 2016

## О Г Л А В Л Е Н И Е

<b>Введение</b> .....	<b>4</b>
<b>1. Коррозия металлов и сплавов</b> .....	<b>5</b>
1.1. Классификация коррозионных процессов .....	6
1.2. Электрохимическая коррозия металлов .....	11
1.3. Термодинамика электрохимической коррозии .....	12
1.4. Условия возникновения коррозионного процесса .....	15
1.5. Кинетика электрохимической коррозии .....	17
1.6. Пассивное состояние металлов .....	21
1.7. Химическая коррозия металлов .....	25
1.8. Основные виды коррозии и коррозионных разрушений .....	36
1.9. Защита металлов от коррозии .....	43
<b>2. Общие сведения о покрытиях</b> .....	<b>47</b>
2.1. Классификация покрытий .....	47
2.2. Методы нанесения покрытий на металлические основы .....	53
2.3. Классификация и области применения гальванических покрытий .....	55
2.4. Условные обозначения и выбор типа покрытия .....	60
<b>3. Электрохимические и химические покрытия металлами</b>	<b>64</b>
3.1. Технологические схемы покрытий металлами .....	64
3.2. Цинкование и кадмирование .....	67
3.3. Оловянирование и свинцевание .....	85
3.4. Меднение, никелирование, хромирование .....	98
3.5. Фосфатирование, анодное и химическое оксидирование ...	143
<b>Заключение</b> .....	<b>155</b>
<b>Библиографический список</b> .....	<b>156</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Развитие народного хозяйства в значительной степени определяется производством металлов и сплавов, которые являются основными конструкционными материалами для создания различного оборудования, машин, приборов, строительных конструкций и т.д. Уровень производства металлов характеризует промышленно-технический потенциал каждой страны. Ежегодные убытки от коррозии исчисляются десятками миллиардов рублей. Установлено, что за год в результате коррозии примерно 25 % изделий из металлов и сплавов приходят в негодность и направляются на переплавку.

Разрушение материалов и оборудования из металлов и сплавов можно резко снизить, применяя различные методы защиты от коррозии, а именно: нанесение защитных металлических и неметаллических (полимерных, лакокрасочных, резиновых) покрытий, ингибиторов коррозионной среды; осуществляя анодную и катодную защиту и т.д. Среди множества методов защиты от коррозии самым распространенным является метод нанесения покрытий, в частности, гальванических.

Гальванотехника в связи с бурным развитием различных отраслей промышленности, возникновением новых направлений техники в последнее время превратилась в весьма разветвленный и специализированный метод производства. Разрабатываются и используются новые методы декоративной отделки материалов, защиты их от коррозии, создаются покрытия с заранее заданными специальными свойствами. Методы гальванотехники применяют не только для нанесения покрытий, но и для получения полуфабрикатов сложных деталей и элементов конструкций. Электрохимические методы все чаще применяют для решения многих сложных задач, когда другие технологические процессы не пригодны или малоэффективны. Поэтому представляется целесообразным рассматривать вопросы теории коррозии и практики гальванотехники в одном издании.

## 1. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Металлы и металлические сплавы – одни из основных конструкционных материалов, применяемых в различных отраслях народного хозяйства. Однако машины и аппараты, трубы, приборы и другие изделия под воздействием различных физико-химических, биологических факторов разрушаются или теряют (снижают) свои потребительские качества.

Разрушение изделий из металлов под воздействием внешней среды получило название *коррозии*. Слово «коррозия» происходит от латинского *corrodo* (обгрызать, изгрызать), где корень *-rodo-* означает «разъедать».

О коррозии (ржавлении) металлов известно с древнейших времен, однако в современном понимании термин появился в 1667 г. в английском журнале «Philosophical Transactions» в связи с описанием локальной коррозии бронзовых пушек в крепости на о. Ямайке. В России явление коррозии металлов в газовых средах и растворах кислот исследовал М.В. Ломоносов. Термин «коррозия» в русском языке появился в начале XX в. До этого времени употреблялись близкие по смыслу слова славянского происхождения – «ржа», «ржавление».

Коррозия – процесс самопроизвольный, всегда негативный с точки зрения промышленной практики. В Международном стандарте ИСО 8044-1986 под термином «коррозия» подразумевают физико-химическое взаимодействие между металлом и средой, в результате которого происходит изменение и часто ухудшение функциональных характеристик металла, среды или включающей их технической системы.

Среда, в которой происходит разрушение металла или сплава, называется *коррозионной* или *агрессивной*, а образующиеся в результате коррозии химические соединения – *продуктами коррозии*.

## 1.1. Классификация коррозионных процессов

Металлы и сплавы могут разрушаться под действием химического (*химическая коррозия*), электрохимического (*электрохимическая коррозия*), биологического (*микробиологическая* или *микробная коррозия*), радиационного (*радиационная коррозия*) и механического (*эрозия*) воздействий внешней среды. Причем процессы коррозии и эрозии (изнашивание, истирание и т.п.) при эксплуатации аппаратуры могут протекать одновременно, например, при работе насосов, мешалок, винтов и т.д.

Способность металла сопротивляться коррозионному воздействию среды называют *коррозионной стойкостью*.

Коррозия металла или сплава происходит, как правило, на границе раздела фаз, т.е. на границе соприкосновения твердого вещества с газом или жидкостью.

Причиной коррозии является *термодинамическая неустойчивость* металла в окружающей среде. Подавляющее большинство металлических элементов в земной коре находятся в окисленном состоянии – в виде оксидов, сульфидов и других соединений. Металлургическая промышленность осуществляет восстановление металлов из их природных соединений. Металл в виде изделия при его эксплуатации в природных условиях, в химической промышленности и в других отраслях взаимодействует с компонентами окружающей среды, например с кислородом воздуха, по реакции  $2M + O_2 \rightarrow 2MO$ .

Для определения направления реакции нужно знать изменение энергии Гиббса  $\Delta G$  (изобарно-изотермического потенциала) в системе:

$$\Delta G = G_1 - G_2,$$

где  $G_1$  и  $G_2$  – энергия Гиббса исходных веществ и продуктов реакции соответственно.

Самопроизвольно протекают те процессы, которые сопровождаются уменьшением энергии Гиббса, т.е. для которых  $G_1 < G_2$  или  $\Delta G < 0$ .

Для рассмотренной выше реакции окисления у всех металлов (кроме золота) при стандартных условиях  $\Delta G^\circ < 0$ . Следовательно, металлы самопроизвольно переходят в окисленное состояние при взаимодействии с окислительным компонентом окружающей среды. Чтобы продлить срок службы металлических изделий, необходимо осуществлять специальные мероприятия по защите металлов от коррозии.

Коррозионные процессы классифицируют по механизму взаимодействия металла со средой; по виду коррозионной среды; по виду коррозионных разрушений; по объему разрушенного металла; по характеру дополнительных воздействий, которым подвергается металл одновременно с действием коррозионной среды.

- По механизму реакции взаимодействия металла со средой различают *химическую* и *электрохимическую коррозию*. Коррозию, протекающую под влиянием жизнедеятельности микроорганизмов, относят к *биологической*, а протекающую под действием радиоактивного излучения – к *радиационной*.

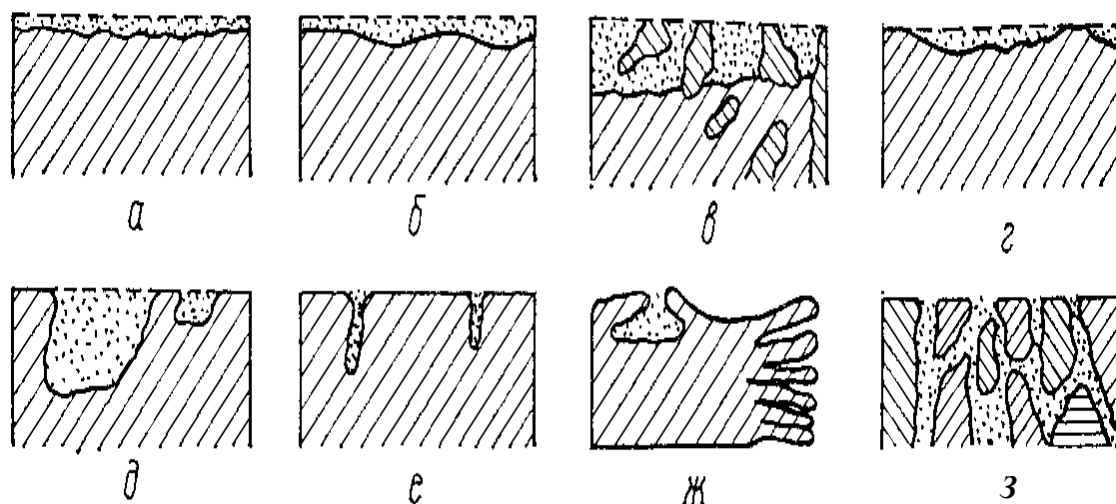
- По виду коррозионной среды, участвующей в коррозионном разрушении металла или сплава, различают коррозию в *жидкостях-неэлектролитах*, *коррозию в растворах и расплавах электролитов*, *газовую*, *атмосферную*, *подземную (почвенную) коррозию*, *коррозию под действием блуждающих токов* и др.

- По характеру изменения поверхности металла или сплава либо по степени изменения их физико-механических свойств в процессе коррозии независимо от свойств среды различают несколько видов коррозионных разрушений (рис. 1.1).

Если коррозия охватывает всю поверхность металла, то она называется *сплошной* (рис. 1.1, *а*, *б*). Такой вид коррозии металлов наблюдается под действием кислот, щелочей, атмосферы.

Сплошная коррозия может быть равномерной (рис. 1.1, *а*), т.е. разрушение металла происходит с одинаковой скоростью по всей поверхности, и неравномерной (рис. 1.1, *б*), когда скорость коррозии на

отдельных участках поверхности неодинакова. Примером равномерной коррозии могут служить взаимодействия меди с азотной, железа с соляной, цинка с серной кислотами; алюминия – с растворами щелочей. Аналогично корродируют стальные трубы на открытом воздухе.



**Рис. 1.1. Виды коррозии:**

- а* – сплошная равномерная; *б* – сплошная неравномерная;  
*в* – структурно-избирательная; *г* – пятнами; *д* – язвами;  
*е* – точками (питтинговая); *ж* – подповерхностная;  
*з* – межкристаллитная**

Сплавы некоторых металлов подвержены *избирательной* коррозии, когда один из компонентов (или одна из структур) сплава разрушается, а остальные практически остаются без изменений. При соприкосновении латуни с серной кислотой происходит *компонентно-избирательная* коррозия – коррозия цинка, а сплав обогащается медью. Такое разрушение легко заметить, так как происходит покраснение поверхности изделия вследствие увеличения концентрации меди в прокорродировавшей области. При *структурно-избирательной* коррозии (рис. 1.1, *в*) происходит преимущественное разрушение какой-либо одной структуры сплава. Например, при соприкосновении стали с кислотами разрушается ферритная структура, а карбид железа остается без изменений. Этому виду коррозии особенно подвержен чугун.



При *местной (локальной)* коррозии на поверхности металла обнаруживаются поражения в виде отдельных пятен-поражений, не сильно углубленных в толщу металла (см. рис. 1.1, *з*), язв-поражений, сильно углубленных в толщу металла (см. рис. 1.1, *д*), точек (питтингов), иногда еле заметных глазу, но глубоко проникающих в металл (см. рис. 1.1, *е*). Коррозия в виде язв и точек очень опасна для таких конструкций, где важно поддерживать условия герметичности и непроницаемости (емкости, аппараты, трубопроводы, применяемые в химической промышленности).

*Подповерхностная* коррозия начинается с поверхности металла при разрушении на отдельных участках его защитного покрытия (пленки оксида и др.). В этом случае разрушение идет преимущественно под покрытием, и продукты коррозии сосредотачиваются внутри металла. Подповерхностная коррозия часто вызывает вспучивание и расслоение металла (см. рис. 1.1, *ж*). Определить ее возможно только под микроскопом.

*Межкристаллитная* коррозия – разрушение металла по границам кристаллитов (зерен) с потерей его механической прочности; внешний вид металла при этом не меняется, но он легко разрушается на отдельные кристаллики под механическим воздействием (рис. 1, *з*). Объясняется это образованием между зернами металла или сплава рыхлых малопрочных продуктов коррозии. Под действием коррозионной среды одна из структур, расположенная по границе зерна в виде непрерывной цепочки, растворяется при потенциалах активного состояния; в этом случае анодная реакция локализуется на границе зерна, а само зерно металла (объем) находится в пассивном состоянии и разрушается мало.

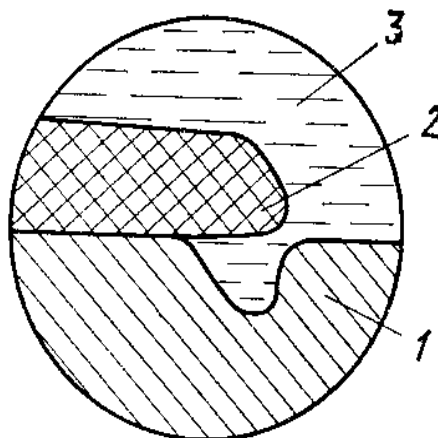
*Щелевая* коррозия – разрушение металла под прокладками, в зазорах резьбовых креплениях, в клепаных соединениях и т.п. Она чаще развивается на участке конструкции, находящейся в зазоре (щели) (рис. 1.2).

- По характеру дополнительных воздействий, которым подвергается металл одновременно с воздействием агрессивной среды, можно выделить коррозию под напряжением, коррозию при трении и кавитационную коррозию.

*Коррозия под напряжением* – это коррозия при одновременном воздействии коррозионной среды и постоянных или временных напряжений.

Если это растягивающие напряжения, возможно коррозионное растрескивание, когда разрушение происходит не только по границам кристаллитов, а разделяется на части и сам кристаллит металла. Это очень опасный вид коррозии, особенно для конструкций, несущих механические нагрузки (мосты, оси, тросы, рессоры, автоклавы, паровые котлы, двигатели внутреннего сгорания, водяные и паровые турбины и др.). Одновременное воздействие циклических растягивающих напряжений и коррозионной среды вызывает *коррозионную усталость*, т.е. происходит понижение предела усталости металла. Этому виду коррозии подвержены валы гребных винтов, рессоры автомобилей, канаты, охлаждаемые валки прокатных станов и др.

*Коррозия при трении* – разрушение металла при совместном действии коррозионной среды и трения. При перемещении двух поверхностей относительно друг друга в условиях воздействия коррозионной среды происходит коррозия истиранием, или *фреттинг-коррозия*. Устранить коррозию при трении возможно правильным выбором коррозионно-стойкого и стойкого к истиранию конструкционного материала, снижением коэффициента трения, применением покрытий и т.д.



**Рис. 1.2. Щелевая коррозия:**  
1 – металл; 2 – диэлектрик;  
3 – коррозионная среда

*Кавитационная коррозия* – разрушение поверхности металла или сплава, вызываемое одновременным коррозионным и механическим воздействием агрессивной среды (например, коррозия лопастей гребных винтов водного транспорта).

## 1.2. Электрохимическая коррозия металлов

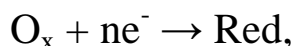
*Электрохимическая коррозия* – разрушение металлических материалов в результате электрохимического взаимодействия их с коррозионной средой (электролитом). Электрохимическая коррозия может протекать в атмосфере, если на поверхности металла конденсируется влага (*атмосферная коррозия*), а также в растворах или расплавах электролитов.

При электрохимической коррозии на металле одновременно протекают две реакции:

- *анодная* (ионизация атомов металла с переходом их в раствор электролита – растворение металла):



- *катодная* (восстановление окислителя  $O_x$ ):



где Red – восстановленная форма реагирующего вещества,  $O_x$  – окислитель.

Эти реакции являются сопряженными, связанными между собой балансом электрических зарядов электрохимических процессов: электроны, высвобождающиеся в процессе ионизации атомов металла под действием электролита, переходят к окислителю, который при этом восстанавливается. Следует обратить внимание, что при электрохимической коррозии катион металла вступает в связь не с окислителем, а с другим компонентом коррозионной среды, способным сольватировать катионы, например:



или образовывать комплексные соединения



без участия валентных электронов металла.

К коррозии (растворению) металла приводит протекание собственно анодной реакции. Если поверхность металла и коррозионная среда однородны, катодная и анодная реакции протекают с одинаковой скоростью в любой точке поверхности металла, и металл растворяется равномерно (*общая коррозия*). Поверхность реальных металлов и сплавов обычно неоднородна, различной по составу может быть и коррозионная среда. Это приводит к тому, что анодная реакция ионизации атомов металла сосредоточивается на отдельных небольших участках поверхности металла, а на остальной поверхности протекает катодная реакция, т.е. имеет место *локальная коррозия*.

### 1.3. Термодинамика электрохимической коррозии

Причиной коррозии металлов является их термодинамическая неустойчивость в коррозионной среде. Мерой термодинамической неустойчивости служит изменение энергии Гиббса, наблюдаемое при взаимодействии металла с электролитом:

$$\Delta G = -nF E^p, \quad (1.1)$$

где  $n$  – число электронов, участвующих в электрохимическом процессе;

$F$  – число Фарадея, равное 96 485 Кл/моль;  $E^p = E_k^p - E_a^p$  – разность

равновесных потенциалов катодной  $E_k^p$  и анодной  $E_a^p$  реакций, В.

Термодинамически коррозионный процесс возможен лишь при  $\Delta G < 0$ , поэтому  $E^p > 0$ , следовательно,  $E_k^p > E_a^p$ . Это означает, что электрохимическая коррозия металла будет происходить, если в растворе присутствует окислитель, равновесный потенциал которого положительнее равновесного потенциала металла.

Равновесный (обратимый) потенциал  $E^p$  для реакции  $Ox + ne^- = Red$  рассчитывают по уравнению Нернста:

$$E^p = E^\circ + 2,3 (RT/nF) \lg(a_{Ox}/a_{Red}), \quad (1.2)$$

где  $E^\circ$  – стандартный потенциал электрохимической системы (приводится в справочных таблицах), В;  $R = 8,31$  Дж/(моль·К) – газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура, К;  $a_{Ox}$  – активность окисленной формы вещества;  $a_{Red}$  – активность восстановленной формы вещества.

Равновесный потенциал анодной реакции:

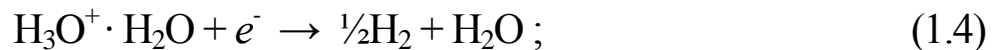
$$E_M^P = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}}, \quad (1.3)$$

где  $a_{M^{n+}}$  – активность ионов металла в растворе;  $a_{Red} = a_M = 1$  – для индивидуального металла;  $E_M^P$  – равновесный потенциал металла.

Для расчета равновесного потенциала катодной реакции  $E_k^P$  нужно знать, какой компонент коррозионной среды будет окислителем.

В водных растворах окислителями, как правило, являются ионы водорода и растворенный кислород. В этом случае основные катодные реакции следующие:

- восстановление (разряд) ионов водорода:



- восстановление (ионизация) растворенного кислорода:



Равновесный потенциал реакции (1.4) рассчитывают по уравнению

$$E_{H_3O^+/H_2} = E^\circ_{H_3O^+/H_2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{H_2}}{a_{H_3O^+}}, \quad (1.6)$$

где  $E^\circ_{H_3O^+/H_2}$  – стандартный потенциал водородного электрода, при всех температурах принятый равным нулю;  $n = 1$ ;  $a_{H_3O^+}$  – активность ионов водорода в растворе;  $P_{H_2}$  – парциальное давление водорода, атм.

Когда  $P_{H_2} = 1$  атм и с учетом того, что  $-\lg a_{H_3O^+} = \text{pH}$ , для температуры 25 °С получим

$$E_{H^+/H_2} = 0 \text{ В}. \quad (1.7)$$

Равновесный потенциал реакции (1.5) равен:

$$E_{O_2/OH^-} = E_{O_2/OH^-}^0 - \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}}{a_{OH^-}^4}, \quad (1.8)$$

где  $E_{O_2/OH^-}^0$  – стандартный потенциал кислородного электрода, равный 0,401 В при 25 °С,  $n = 4$ ;  $P_{O_2}$  – парциальное давление кислорода, атм;  $a_{OH^-}$  – активность гидроксид-ионов в растворе.

При  $P_{O_2} = 1$  атм и с учетом того, что  $a_H a_{OH^-} = K_{H_2O}$  ( $K_{H_2O}$  – ионное произведение воды, равное  $1,27 \cdot 10^{-14}$  при 25 °С), получим:

$$E_{O_2/OH^-} = E_{O_2/OH^-}^0 - \frac{RT}{4F} \ln \frac{1}{a_{OH^-}^4} = E_{O_2/OH^-}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-}. \quad (1.9)$$

Для характеристики термодинамической устойчивости электрохимических систем в водных растворах можно использовать диаграмму потенциал-рН (диаграмму электрохимической устойчивости воды). На диаграмме (рис. 1.3) приведены линии равновесного потенциала водородного (линия 1) и кислородного (линия 2) электродов,

рассчитанные по уравнениям (1.7) и (1.9), и отмечены значения стандартных потенциалов некоторых металлов. Металлы, потенциалы которых расположены ниже линии 1, могут корродировать под действием окислителей  $H^+$  ( $H_3O^+$ ) и растворенного  $O_2$ , так как  $E_M^p < E_{H^+/H_2}^p$  и

$E_M^p < E_{O_2/OH^-}^p$ . Если потенциал металла находится между линиями 1 и 2, то окислителем, вызывающим коррозию металла, будет только растворенный кислород

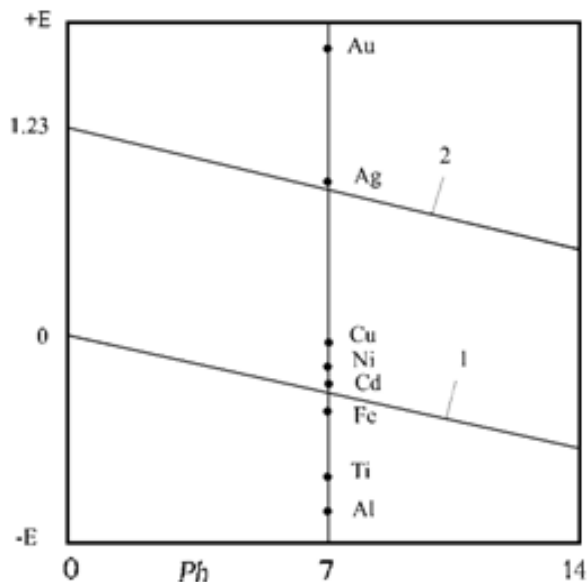


Рис. 1.3. Диаграмма электрохимической устойчивости воды при 25 °С

вызывающим коррозию металла, будет только растворенный кислород ( $E_M^p < E_{O_2/OH^-}^p$ ). Коррозию благородных металлов, равновесный потен-

циал которых находится выше линии 2, могут вызвать только сильные окислители с равновесным потенциалом более положительным, чем в реакциях (1.4) и (1.5).

Таким образом, сопоставляя равновесные потенциалы металла и предполагаемого окислителя, можно сделать вывод о вероятности коррозионного процесса.

#### 1.4. Условия возникновения коррозионного процесса

Уравнение Нернста позволяет рассчитать значение равновесного потенциала металла, погруженного в раствор собственных ионов. В этом случае происходит обмен ионами между металлом и раствором



и скорость восстановления ионов металла, выраженная через плотность тока  $i_M^{\rightarrow}$  (ток прямой реакции, ток разряда), равна скорости растворения металла  $i_M^{\leftarrow}$  (ток обратной реакции, ток ионизации). Скорость обмена ионами металла между металлом и раствором при равновесном потенциале называют *током обмена*  $i_o$ , который в этих условиях равен

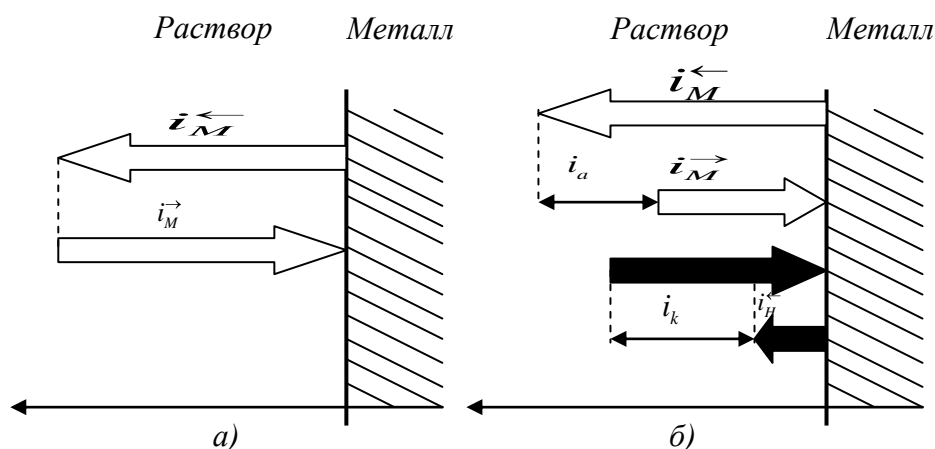
$$i_o = i_M^{\rightarrow} = i_M^{\leftarrow} \quad (1.11)$$

Схема установления равновесного потенциала показана на рис. 1.4, а. Примером электрохимической системы, в которой устанавливается равновесный потенциал, является Ag в растворе AgNO<sub>3</sub>.

Таким образом, при установлении равновесного потенциала границу металл – раствор пересекает только один вид ионов – катионы металла. При этом наблюдается баланс по зарядам (1.10) и баланс по веществу, т.е. коррозия отсутствует.

В реальных условиях во взаимодействии металла и электролита участвуют не только катионы данного металла, но и другие ионы (или молекулы). Установившееся при этом значение потенциала называется *неравновесным* или *необратимым*. В таких условиях анод-

ная реакция обеспечивается в основном ионами металла, а катодная – другими ионами, например ионами водорода, присутствующими в электролите.



**Рис. 1.4. Схема установления потенциалов:**  
**а – равновесного; б – стационарного**

Необратимый потенциал возникает, например, при погружении цинка в раствор серной кислоты  $Zn/H_2SO_4$ . В этом случае анодная реакция заключается в растворении цинка:



а катодная – в выделении водорода:



Значения необратимых потенциалов определяют опытным путем, так как их нельзя рассчитать по уравнению Нернста. Установившееся значение необратимого потенциала в результате равенства суммарных скоростей (можно измерить по плотности тока  $i$ ) катодных  $i^{\rightarrow}$  и анодных  $i^{\leftarrow}$  процессов

$$i_M^{\rightarrow} + i_H^{\rightarrow} = i_M^{\leftarrow} + i_H^{\leftarrow} \quad (1.12)$$

называется *стационарным потенциалом* (*потенциалом коррозии*  $E_{кор}$ ).

При установлении стационарного потенциала (см. рис. 1.4, б) будет протекать коррозионный процесс, скорость которого выражается равенством



$$i_{кор} = i_M^{\leftarrow} - i_M^{\rightarrow} = i_H^{\rightarrow} - i_H^{\leftarrow} = i_a = i_k \quad (1.13)$$

где  $i_M^{\leftarrow} - i_M^{\rightarrow} = i_a$ , а  $i_H^{\rightarrow} - i_H^{\leftarrow} = i_k$  и, следовательно,  $i_{кор} = i_a = i_k$ .

Таким образом, при потенциале коррозии соблюдается баланс электрических зарядов [уравнение (1.12)], но происходит изменение массы металла в результате его электрохимического растворения (коррозии) [уравнение (1.13)].

На значение необратимого потенциала влияют температура, перемешивание раствора и его концентрация, природа и состояние поверхности металла.

Необратимые потенциалы определяют скорости электрохимической коррозии. Чем более отрицательное значение имеет потенциал металла, тем больше возможность перехода металла в ионное состояние, т.е. скорость электрохимического растворения.

Потенциал коррозии  $E_{кор}$  и ток коррозии  $i_{кор}$  являются основными характеристиками коррозионного процесса.

## 1.5. Кинетика электрохимической коррозии

### 1.5.1. Катодная и анодная поляризация

Скорость коррозионного процесса определяется количеством растворившегося металла, которое эквивалентно количеству электричества, протекающему за определенный промежуток времени.

Электрохимическая коррозия – частный случай необратимых электрохимических процессов, поэтому для определения скорости коррозии можно исходить из закона Фарадея

$$\Delta m = \frac{Q}{F} \cdot \frac{A}{n} \quad (1.14)$$

где  $\Delta m$  – изменение массы металла в коррозионном процессе;  $Q$  – количество электричества, Кл;  $A$  – атомная масса металла;  $F=96500$  Кл/моль-эquiv – постоянная Фарадея;  $n$  – количество электронов, отда-

ваемое атомом металла;  $I$  – сила тока, А;  $\tau$  – время, с;  $i$  – плотность тока, А/м<sup>2</sup>;  $S$  – поверхность электрода, м<sup>2</sup>;  $\mathcal{E}$  – электрохимический эквивалент металла, г/А·с.

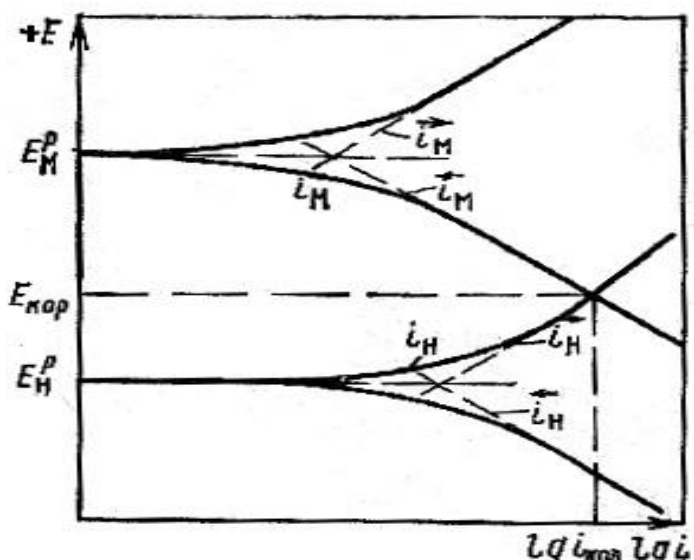
Скорость электрохимической коррозии можно выразить не только через плотность тока коррозии, А/м<sup>2</sup>

$$i_{кор} = \Delta m / (\mathcal{E} S), \quad (1.15)$$

но и через потерю массы металла с единицы поверхности в единицу времени,  $K_m^-$ , г/м<sup>2</sup>·ч

$$K_m^- = (\mathcal{E} \cdot 3600 I) / S. \quad (1.16)$$

Одной из особенностей электрохимической коррозии является зависимость ее скорости от электродных потенциалов анодной и катодной реакций. В процессе коррозии значения электродных потенциалов изменяются (рис. 1.5): потенциал анодной реакции (кривая  $i_M$ ) смещается в сторону более положительных значений, а потенциал катодной реакции (кривая  $i_H$ ) – в сторону более отрицательных значений относительно равновесных потенциалов реакций.



**Рис. 1.5. Зависимость скоростей реакций разряда и ионизации металла ( $i_M^{\rightarrow}$  и  $i_M^{\leftarrow}$ ) и водорода ( $i_H^{\rightarrow}$  и  $i_H^{\leftarrow}$ ), а также суммарной скорости растворения металла  $i_M$  и выделения водорода  $i_H$  от потенциала**

Кривые  $i_M$  и  $i_H$  характеризуют зависимость скоростей анодной (растворение металла) и катодной (выделение водорода) реакций коррозионного процесса от потенциала и называются *анодная* и *катодная поляризационные кривые*. Точка пересечения анодной и ка-

тодной кривых указывает на оси абсцисс максимальную плотность тока коррозии, а на оси ординат – потенциал коррозии.

Отклонение потенциалов электрохимических реакции при прохождении тока от равновесных значений называется *электродной поляризацией* (катодной или анодной). Поляризация возникает вследствие торможения электродной реакции в одной из стадий электрохимического процесса. Рассмотрим особенности катодных и анодных реакций коррозии.

В процессе коррозии с выделением водорода происходит восстановление гидратированных ионов водорода в кислой среде по реакции (1.17), а в щелочной и нейтральной средах – по реакции (1.18):



Замедление процесса выделения водорода вызывает катодную поляризацию вследствие торможения процесса связывания электронов, высвобождающихся в анодной реакции ионизации металла. Смещение потенциала катодной реакции в сторону отрицательных значений вследствие затруднения процесса разряда ионов водорода называется *перенапряжением водорода*. Таким образом, создавая перенапряжение водорода, можно снижать интенсивность коррозионных процессов.

Во многих коррозионных процессах катодный процесс представляет восстановление растворенного в электролите кислорода с образованием гидроксид-иона. В нейтральных и щелочных средах ионизация кислорода протекает по реакции (1.19), а в кислых средах – по реакции (1.20):



Катодная поляризация может возникать в этом случае из-за недостаточной диффузии кислорода вследствие малой растворимости его в воде или в связи с затруднением собственно катодной реакции – ионизации кислорода (перенапряжением ионизации кислорода) при

условии высоких скоростей подвода кислорода, например при перемешивании электролита).

Коррозия металлов с ионизацией кислорода встречается очень часто. Она наблюдается в случаях, когда металлы находятся в контакте с атмосферой, водными растворами, почвой и другими средами, в которых имеется растворенный кислород.

Скорость анодных реакций может уменьшаться из-за замедленности перехода металла в раствор в виде ионов (перенапряжение ионизации металла) или в результате замедленности диффузии их вглубь раствора от поверхности. Причиной анодной поляризации может быть также образование защитных пленок на металле при его взаимодействии с компонентами электролита. В этом случае растворение металла сильно уменьшается, и потенциал металла сдвигается в сторону положительных значений.

Различают несколько областей потенциалов, в которых протекает анодная реакция коррозионного процесса (рис. 1.6). Участок 1 анодной поляризационной кривой отвечает активному состоянию металла.

Особенностью анодных реакций коррозионного процесса в области активного растворения является то, что они состоят из нескольких стадий, в которых принимают участие компоненты раствора.

Схематически анодную реакцию можно записать:

1) адсорбция аниона электролита с образованием поверхностного комплекса:



2) электрохимическая стадия, определяющая скорость всего процесса:



причем  $ne^-$  могут отщепляться в несколько стадий (например, последовательно по одному электрону в каждой из стадий);

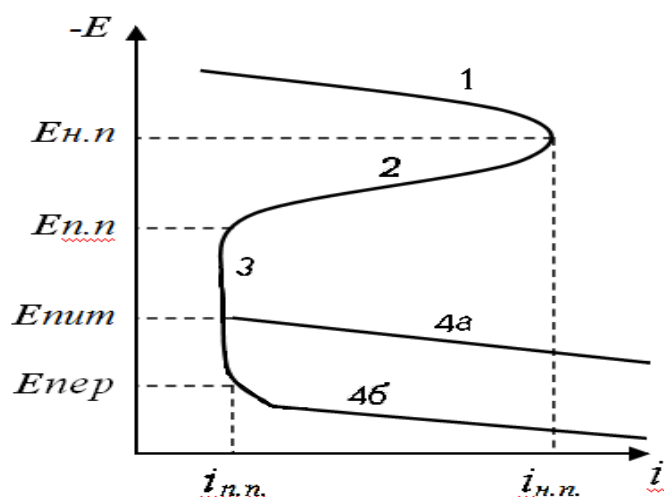


Рис. 1.6. Потенциостатическая анодная поляризационная кривая:  
**1** – область активного растворения металла; **2** – активно-пассивное состояние металла; **3** – пассивное состояние металла;  
**4** – нарушение пассивного состояния металла; **4a** – питтингообразование, **4б** – перепассивация;  $E_{н.п.}$  и  $i_{н.п.}$  – потенциал и ток начала пассивации;  $E_{п.п.}$  и  $i_{п.п.}$  – потенциал и ток полной пассивации;  $E_{питт}$  – потенциал питтингообразования;  $E_{пер}$  – потенциал перепассивации

3) распад комплекса на простые ионы:



Доказано, что скорость реакции ионизации железа в серной кислоте зависит от концентрации сульфат-иона и pH. Это означает, что в элементарных стадиях анодной реакции участвуют сульфат-ион и ион водорода.

## 1.6. Пассивное состояние металлов

Ряд металлов (железо, хром, никель, титан, алюминий, цирконий и др.) в концентрированных растворах окислителей разрушаются значительно меньше, чем в более слабых растворах, – происходит *пассивация* металлов. Металл в данном случае называют *пассивным*.

Таким образом, пассивное состояние характеризуется относительно высокой коррозионной стойкостью, вызванной торможением анодной реакции ионизации металла в определенной области потенциала (см. рис. 1.6, участок 3).

Снижение скорости коррозии происходит в результате образования на поверхности металла фазовых (чаще всего оксидных) или адсорбционных слоев, тормозящих анодный процесс, оно начинается при потенциалах области активно-пассивного состояния (см. рис. 1.6, участок 2).

В процессе пассивации происходит резкое смещение электродного потенциала металла в положительную сторону. Например, железо в активном состоянии имеет потенциал около  $-0,4$  В, а в пассивном –  $+1,0$  В. Такое изменение электродного потенциала указывает на торможение анодного процесса электрохимической коррозии.

Пассивность зависит от состава, структуры и состояния поверхности металла и сплава, природы и концентрации агрессивной среды, температуры, наложения постоянного тока, движения раствора и т.д. Создать пассивное состояние можно, изменив состав сплава, внешние условия и состав агрессивной среды, соприкасающейся с металлом. Легко пассивируют металлы и сплавы окислители-пассиваторы: водные растворы  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , азрированные растворы электролитов и др.

Способность к пассивации зависит от свойств металла. Так, никель легко переходит в пассивное состояние под действием некоторых органических (уксусная, лимонная, щавелевая) и минеральных (борная, ортофосфорная) кислот и в растворах ряда нейтральных солей; алюминий – в концентрированных растворах азотной и хромовой кислот; хром – в разбавленной азотной кислоте. Все указанные металлы пассивируются значительно легче, чем железо, поэтому при введении в состав железоуглеродистых сплавов легко пассивирующихся металлов (Сг, Al, Ni) получают сплавы, коррозионная стойкость которых близка к стойкости легирующего элемента, хотя его содержание в сплаве невелико. Следует отметить, что металл, находящийся в пассивном состоянии, теряет некоторые свои свойства (например, пассивированное железо не вытесняет медь из растворов ее солей). Кроме того, запассивированное в концентрированной  $\text{HNO}_3$  железо становится устойчивым и

в разбавленной азотной кислоте, воде, а также в некоторых других средах и (после сушки) сухом воздухе.

Пассивированный металл или сплав при изменении внешних факторов, связанных со свойствами электролита может вновь становиться активным. Процесс перехода металла из пассивного состояния в активное называют *активацией*. Вещества или процессы, вызывающие этот переход, называются *активаторами*. Активацию могут вызывать восстановители ( $H_2$ ,  $Na_2SO_3$ ,  $Na_2S_2O_3$ ), некоторые ионы ( $H^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ), катодная поляризация, повышение температуры, нарушение целостности пассивной пленки на поверхности металла. В присутствии, например, иона хлора наступает нарушение пассивного состояния при потенциале питтингообразования  $E_{num}$  (см. рис. 1.6, участок 4а) по реакции



Разрушение пассивирующего слоя происходит вначале в отдельных точках на поверхности – питтингах.

В зависимости от свойств и концентрации пассиватора и активатора в растворе возможны периодические переходы поверхности металла из активного состояния в пассивное, и наоборот. Механизм процесса пассивации сложен и недостаточно изучен. Наиболее широко признаны две теории пассивности: *пленочная* и *адсорбционная*.

По *пленочной* теории пассивность металлов в водных растворах электролитов объясняется созданием на поверхности металла тонких защитных пленок – продуктов взаимодействия металла с окислителями или другими соединениями. Такие защитные пленки могут образоваться и в результате анодной поляризации, особенно в тех случаях, если в сплав введен легко пассивирующийся элемент. Анодная пассивность является результатом образования на поверхности металла нерастворимых продуктов, например:



Следует подчеркнуть, что коррозионная стойкость металла в пассивном состоянии зависит от строения, толщины, пористости защитной пленки и ее устойчивости в данной среде.

Пленочная теория не объясняет большого числа явлений, наблюдаемых при пассивации.

По *адсорбционной теории*, пассивность металла объясняется возникновением на его поверхности мономолекулярных слоев кислорода, который насыщает валентности всех или наиболее активных поверхностных атомов металла, т.е. образуется неактивный поверхностный слой металла. Причем при пассивности не обязательно заполнение всей поверхности металла адсорбционным слоем кислородных атомов. Это необходимо только на активных участках поверхности, например по узлам и ребрам кристаллической решетки. Молекулы кислорода, вызывающие пассивацию металла, образуются из молекул воды или ионов гидроксила, первоначально адсорбирующихся на поверхности металла.

Как указывалось выше, металл может переходить в пассивное состояние под действием окислителей или анодной поляризации. Но он сохраняет свою пассивность только при определенной концентрации окислителя или при определенном значении потенциала металла при его анодной поляризации. Так, низколегированная и высоколегированная стали устойчивы к азотной кислоте при концентрациях от 30 до 90 %, и их пассивируют именно при этих концентрациях, но повышение концентрации  $\text{HNO}_3$  до 94 % приводит уже к разрушению сталей. Таким образом, в сильно окислительных коррозионных средах или при очень сильной анодной поляризации происходит нарушение пассивности металла, называемое *перепассивацией* (см. рис. 1.6, участок 4б). Причиной этого явления считают образование в средах с весьма положительным окислительно-восстановительным потенциалом оксидов металлов высшей валентности, хорошо растворимых в данной среде. Так, для хрома, находящегося в



пассивном состоянии, перепассивация обусловлена доокислением нерастворимого  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  по реакции



Перепассивации подвержены низколегированные стали в концентрированной  $\text{HNO}_3$ , нержавеющие стали – в 30 %  $\text{HNO}_3$  с добавкой  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  при температуре выше 50 °С. Перепассивацию некоторых металлов вызывают растворы серной кислоты и ее соли.

Способность многих металлов пассивироваться широко используют в технике. Например, изделия из алюминия применяют в воде и воздухе, из титана – в агрессивных средах. Перевести металлы и сплавы в пассивное состояние можно следующими способами.

1. Легированием металла другим легко пассивирующимся металлом (понижение анодной активности), например: углеродистой стали – хромом, совместно хромом и никелем; никеля – хромом.

2. Легированием металла другим металлом, повышающим скорость катодного процесса, например железа – медью; легированных сталей – платиной, палладием, медью; титана – платиной; циркония – палладием.

3. Применением электрохимической защиты и ингибиторов коррозии.

4. Применением катодных покрытий.

## 1.7. Химическая коррозия металлов

При соприкосновении металлических конструкций с растворами неэлектролитов и сухими газами также может происходить их разрушение – *химическая коррозия*.

Химическую коррозию, происходящую при нагревании в газах и парах, называют *газовой (высокотемпературной) коррозией*.

При химической коррозии окисление металла и восстановление окислителя протекает *в одном акте*, т.е. атомы металла непосредственно соединяются химической связью с окислителем, отнимающим валентные электроны металла.

При химической коррозии продукты коррозии, как правило, остаются на поверхности прокорродировавшего металла или сплава.

### 1.7.1. Коррозия в растворах неэлектролитов

Большинство органических жидкостей не являются электролитами, не обладают высокой химической активностью. К таким жидкостям относятся сернистая нефть и продукты ее переработки, безводные спирты, хлороформ, бензол, толуол, хлорированные углеводороды и др., а также некоторые жидкости неорганического происхождения, например расплавленная сера, жидкий бром и др. Коррозия металлов и сплавов в безводных растворах неэлектролитов протекает с меньшей скоростью, чем в растворах электролитов, однако происходит все же значительное разрушение металлических конструкций, особенно при нагревании. Многие органические жидкости, не содержащие воды и других примесей, при нормальных условиях, а иногда и при нагревании инертны к таким материалам, как сталь, но присутствие следов воды вызывает процесс коррозии. Так, сталь в тетрахлориде углерода в присутствии воды подвергается коррозии, поскольку в результате гидролиза  $CCl_4$  образуется агрессивная электропроводная среда, и химическая коррозия переходит в электрохимическую:



Процесс коррозии ускоряют содержащиеся в нефти и продуктах ее переработки соединения серы (сероводород, меркаптаны и др.). Они легко реагируют с железом, свинцом, медью, серебром, сурьмой, образуя сульфиды, меркаптиды. Это приводит к разрушению аппаратуры, причем, чем больше в жидких продуктах серы, тем сильнее коррозия. Так, в мазуте, содержащем 3,7 % серы, скорость коррозии стали (0,12 % С) в 6 раз больше, чем в мазуте, содержащем 0,5 % серы. Повышение температуры также увеличивает скорость коррозии. Присутствие соединений серы в феноле усиливает коррозию. Например, скорость коррозии стали в чистом феноле

при температуре 350 °С одинакова со скоростью коррозии стали в феноле, содержащем 0,137 % серы при температуре 300 °С. Расплавленная сера реагирует практически со всеми металлами, сильно разрушает олово, свинец, медь, в меньшей степени – углеродистые стали, титан и алюминий.

Сталь может корродировать при соприкосновении с бензинами, так как углеводороды бензинов под действием кислорода воздуха окисляются, образуя органические кислоты.

Жидкий бром сильно разрушает алюминий, углеродистые стали, титан, в меньшей степени – никель. Платина, тантал, серебро и свинец устойчивы к бром.

Металлические конструкции, работающие в растворах неэлектролитов, готовят из материалов, устойчивых в данной среде, например из высокохромистых сталей, используемых для оформления каталитического и термического крекинга нефти, либо из сталей с нанесенными на их поверхность защитными покрытиями.

### 1.7.2. Газовая коррозия

*Газовая (высокотемпературная) коррозия* – это коррозия металлов в газах при высоких температурах. Особенно часто реакторы, арматура печей, детали двигателей внутреннего сгорания, изделия, получаемые из металлов и сплавов методами литья под давлением, подвергаются воздействию высоких температур и таких газов, как кислород, соединения хлора и серы, оксиды азота, сероводород.

Рассмотрим наиболее распространенный случай газовой коррозии – взаимодействие металла с кислородом с образованием слоя оксидов по реакции



Толщина такого слоя может быть различной: от мономолекулярного слоя до слоя толщиной в несколько миллиметров.

Направление химической реакции окисления металлов определяется парциальным давлением кислорода  $P_{O_2}$  в смеси газов и равновесным давлением диссоциации оксида  $P_{O_2}^{равн}$  при данной температуре. Если  $P_{O_2} > P_{O_2}^{равн}$ , то реакция протекает в направлении образования оксида металла, т. е. металл подвергается коррозии.

Скорость газовой коррозии зависит от природы металла, состава сплава, химической активности газовой среды, свойств продуктов коррозии, образовавшихся на поверхности металла, температуры среды, времени контакта среды с металлом и др.

При взаимодействии металла с кислородом продуктами коррозии являются оксидные пленки различной толщины, от свойств которых зависит дальнейший процесс коррозии. Поэтому важно знать свойства образующихся пленок, механизм и законы их роста, отношение их к воздействию температуры, давления и т.д. Толщина образовавшихся пленок зависит от свойств металла, среды и других факторов. Пленки бывают тонкие (до 40 нм), средние (от 40 до 500 нм) и толстые (более 500 нм).

Тормозить коррозионный процесс могут только пленки, обладающие защитными свойствами. Защитные пленки должны быть сплошными, беспористыми, твердыми, износостойкими и инертными к агрессивным, средам, иметь высокую адгезию (прилипание) к металлу и коэффициент термического расширения, близкий к коэффициенту термического расширения металла. Сплошные пленки образуются в том случае, если мольный объем оксидной пленки  $V_{мо}$  больше атомного объема металла  $V_m$ , из которого образуется пленка.

### **1.7.3. Законы роста пленок на поверхности металлов**

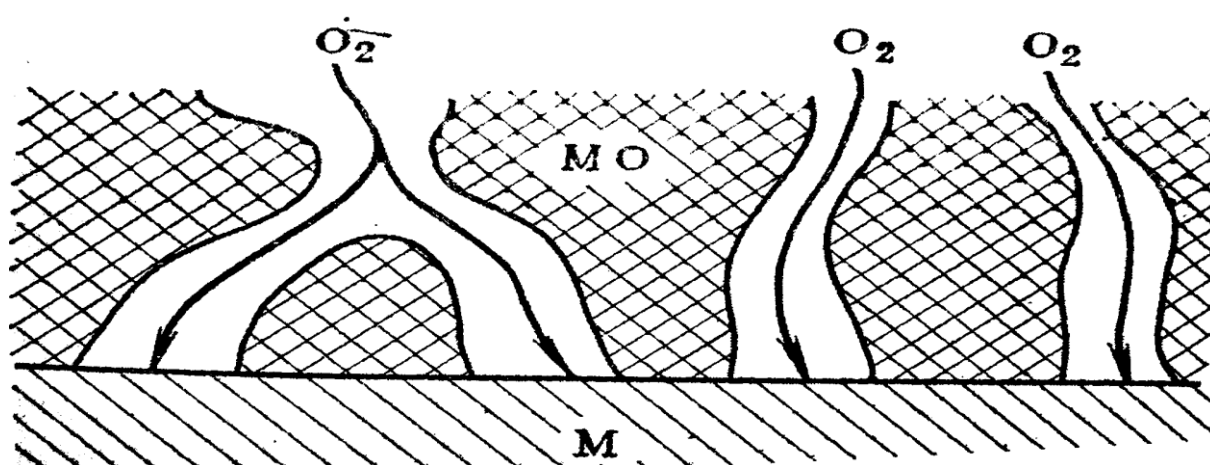
Процессы газовой коррозии многостадийны и протекают на границе раздела фаз металл – газовая среда по следующим стадиям:

- а) подвод газообразных веществ к поверхности раздела фаз;
- б) адсорбция газа поверхностью металла;

в) химическое взаимодействие;

г) отвод (десорбция, возгонка) продуктов коррозии из зоны реакции (в отдельных случаях).

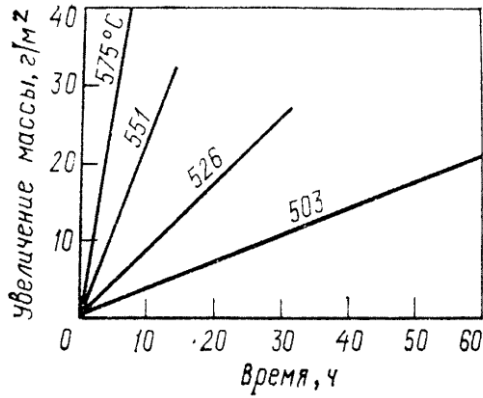
Если образуется пористая пленка, лимитирующей стадией процесса коррозии является химическое взаимодействие металла с газом (рис. 1.7). Скорость роста пленки в этом случае будет постоянной, а ее толщина  $y$ , пропорциональной времени окисления  $\tau$ , т.е.  $dy/d\tau = k$  (где  $k$  – константа скорости химической реакции).



**Рис. 1.7. Схема образования пористой оксидной пленки на поверхности металла**

Проинтегрировав полученное уравнение, получим, что толщина пленки прямо пропорциональна времени ( $y = k\tau + c_0$ ).

В большинстве случаев значение константы мало или равно нулю, поэтому увеличение толщины пленки происходит по линейному закону ( $y = k\tau$ ). Такой закон окисления характерен для щелочных и щелочноземельных металлов (рис. 1.8), когда образуются несплошные пленки.

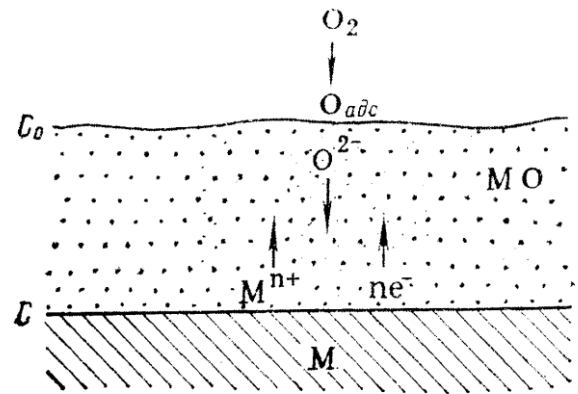


**Рис. 1.8. Коррозия магния в среде кислорода при различных температурах**

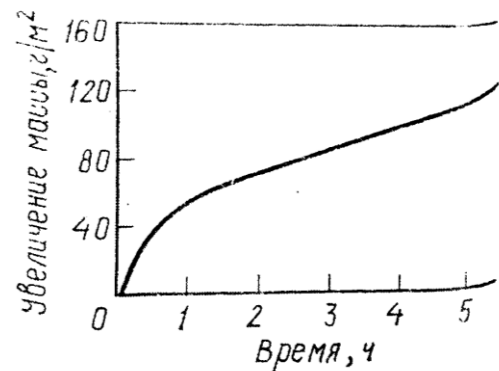
ная пленка – газ и адсорбция его; г) ионизация адсорбированного кислорода и перемещение его ионов в слое оксида; д) взаимодействие ионов кислорода с металлом с образованием оксида (рис. 1.9).

Скорость коррозии при низкой температуре определяется стадией д). Повышение температуры приводит к увеличению скорости химической реакции и толщины пленки, тогда как скорость диффузии возрастает очень медленно, в результате чего скорость коррозии начинает подчиняться законам диффузии. Следовательно, скорость роста пленки обратно пропорциональна ее толщине, т.е.  $dy/dt = k/y$ . Проинтегрировав это уравнение, получим пара-

Образование защитной (сплошной, непористой) пленки на металлах проходит в несколько стадий: а) переход ионов металла и электронов из металлической фазы в оксид; б) диффузия их в слое оксида; в) подход кислорода к поверхности раздела оксид-



**Рис. 1.9. Схема процесса образования защитной пленки на поверхности металла**



**Рис. 1.10. Окисление меди на воздухе при 800 °С**

болическую зависимость  $y^2 = kt + c_0$  или  $y^2 = k_1 t + c_0$ . Из уравнения следует, что скорость коррозии определяется стадией диффузии и уменьшается во времени. Большинство применяемых в технике металлов окисляются в основном по параболическому закону (рис. 1.10). Например, медь и никель окисляются при  $t > 500$  °С, железо – при  $t > 700$  °С.

При окислении меди до температуры 100 °С, тантала – до 150 °С, никеля – до 650 °С, железа – до 400 °С наблюдается более медленный рост пленки, чем это следует из параболического закона. Для этих металлов характерна логарифмическая зависимость между толщиной пленки и временем ее роста:  $y = \ln(k\tau)$ .

При окислении металлов и сплавов обычно наблюдается отклонение от рассмотренных выше законов. При изменении температуры закон окисления меняется, как правило, практически для всех металлов. Отклонение процесса окисления от того или иного закона также зависит от строения продуктов коррозии, их адгезии, прочности, сплошности.

#### 1.7.4. Влияние температуры и состава среды на скорость газовой коррозии

Скорость газовой коррозии резко повышается (практически во всех случаях) с возрастанием температуры и выражается приближенно уравнением

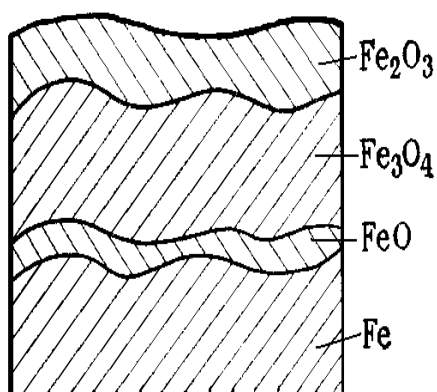
$$k = A \exp(-E_a/R),$$

которое после логарифмирования имеет вид

$$\ln k = \ln A - E_a/R,$$

где  $A$  – константа;  $\ln$  – натуральный логарифм;  $E_a$  – энергия активации;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура.

Следует иметь в виду, что это соотношение может нарушаться или осложняться, если изменяются структура либо свойства металла или пленки при изменении температуры.

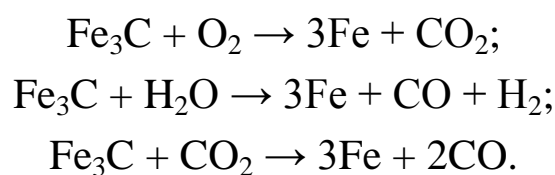


**Рис. 1.11. Схема образования окалины при нагревании железа на воздухе**

Для примера рассмотрим частные случаи газовой коррозии. В технике аппаратура, изготовленная из железа, стали и чугуна, очень часто подвергается воздействию температуры и газов (кислорода воздуха, водорода, соединений, содержащих серу и углерод и др.). При нагревании железа, стали и чугуна в воздухе они окисляются с образованием окалины, имеющей сложное строение (рис. 1.11).

Оксид железа  $Fe_2O_3$  образуется до температуры  $100\text{ }^{\circ}C$ , а  $Fe_3O_4$  – при  $400\text{--}575\text{ }^{\circ}C$ . Эти оксиды имеют кристаллические решетки сложного строения, и процессы диффузии кислорода в них затруднены, тогда как  $FeO$  образуется при температуре выше  $575\text{ }^{\circ}C$  и имеет простую решетку гранецентрированного куба, содержащую дефекты, в результате чего  $FeO$  не обладает свойствами защитной пленки. Поэтому применять углеродистые стали можно только до температуры  $575\text{ }^{\circ}C$ .

Следует отметить, что кислород, пары воды, диоксид углерода и другие кислородсодержащие вещества при температуре выше  $700\text{ }^{\circ}C$  могут обезуглероживать сталь и чугун:



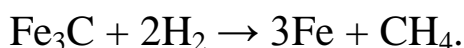
Снижение концентрации углерода в поверхностном слое стали приводит к изменению структуры сплава и ухудшает механические свойства, особенно предел прочности при растяжении. При коррозии чугуна происходит увеличение его объема за счет окисления железа в результате проникновения агрессивных газов по границам зерен и включениям графита.

Поведение цветных металлов в атмосфере кислорода различно. Алюминий и его сплавы устойчивы к воздействию кислорода воздуха, а магний и его сплавы легко разрушаются. Никель жаростоек к



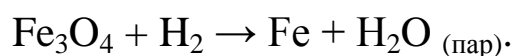
атмосфере, содержащей кислород, диоксид углерода, аммиак, т.е. способен хорошо противостоять при высоких температурах химическому воздействию, в частности, окислению на воздухе или в иной газовой среде. Стали, легированные хромом, алюминием, кремнием, устойчивы при нагревании в окислительных газовых средах.

При повышенных температурах и давлениях стали, медь и ее сплавы разрушаются под действием водорода. Такой процесс разрушения называется *водородной коррозией*. Водородная коррозия обусловлена способностью водорода к адсорбции, диффузии и растворению в металле. Молекулярный водород, проникая в металл, распределяется в дефектах кристаллической решетки или по границам зерен. С железом он образует твердый раствор, который характеризуется высокой хрупкостью и малой прочностью. Растворенный водород обезуглероживает сталь, т.е. разрушает цементит:

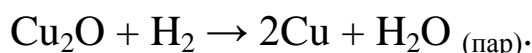


Образовавшийся метан не выделяется из металла, а скапливается по границам зерен, и в результате возникающего повышенного давления происходит внутрикристаллическое растрескивание. Обезуглероживание стали зависит от температуры, давления водорода и времени соприкосновения с ним изделий.

Растворенный в железе водород реагирует с оксидами, восстанавливая их:



Образовавшиеся пары воды ослабляют связь между кристаллитами, что приводит к хрупкости, созданию внутреннего давления и к дальнейшему растрескиванию металла. Аналогичное действие оказывает водород на медь и ее сплавы при температуре выше 400°C:



При содержании в меди более 1 %  $\text{H}_2$  медь становится хрупкой («водородная болезнь»), поэтому ее не применяют для изготовления аппаратуры, работающей под давлением при повышенной температуре.

При повышенных температурах водород растворяется во многих металлах. Образовавшиеся гидриды этих металлов являются хрупкой фазой, резко снижают пластичность, приводят к возникновению больших растягивающих напряжений и внутрикристаллическому растрескиванию.

Монооксид углерода CO при высоких температурах и давлениях разрушает сталь, никель и другие металлы. Так, железо начинает реагировать с ним при температуре выше 120°C с образованием пентакарбонила железа:



а никель – при 200°C с образованием тетракарбонила никеля Ni(CO)<sub>4</sub>. Высоколегированные хромистые и хромоникелевые стали, марганцовистые бронзы не корродируют в среде CO. При высоких температурах все металлы разрушаются под действием сухого хлора и хлороводорода HCl (табл. 1.1).

**Таблица 1.1**

**Верхние допустимые температуры применения металлов и сплавов в сухом хлоре и хлороводороде**

Материал	Т, °С атмосферы	
	Хлор	Хлороводород
Алюминий	100	150
Медь	100	120
Никель	550	600
Углеродистая сталь Ст.3	150	350
Нержавеющая сталь 12Х18Н10Т	300	500

Наиболее стойкими материалами в рассматриваемых газах при повышенных температурах являются никель, его сплавы, а также нержавеющие стали. Объясняется это тем, что продукты коррозии, в основном хлориды никеля и хрома, благодаря низкому давлению насыщенных паров обладают защитными свойствами.

Газообразные продукты, содержащие серу, разрушают железо, стали, чугун и цветные металлы при нагревании, особенно в присутствии паров воды. Газы, содержащие  $SO_3$  и  $H_2S$ , интенсивно разрушают углеродистые стали при  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , а медь – при комнатной температуре. Никель подвергается коррозии в среде этих газов при температуре  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Хром устойчив к сернистым газам, так как на его поверхности образуется сульфид хрома  $Cr_2S_3$ , обладающий защитными свойствами. Поэтому хромистые стали с повышенным содержанием хрома (больше 12 %) более стойки, чем хромоникелевые. Особенно устойчивы высокохромистые стали.

Алюминий устойчив к воздействию сероводорода до  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Повысить устойчивость хромистых сталей, содержащих 20–30 % (масс.) Cr, к воздействию газов и температуры до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  можно введением в их состав 4–5 % (масс.) алюминия. Скорость коррозии металлов при высоких температурах приведена в табл. 1.2.

**Таблица 1.2**

**Скорость газовой коррозии металлов, г/(м<sup>2</sup>·сут)  
при 700 и 900 °С (по Гадфильду)**

Металл	O <sub>2</sub>		H <sub>2</sub> O (пары)		CO <sub>2</sub>		SO <sub>2</sub>	
	700	900	700	900	700	900	700	900
Хром	4,7	22,0	0,5	12,0	2,7	13,0	1,6	32,0
Железо	511	1243	622	575	587	1133	354	5000
Кобальт	37,0	931,0	8,0	259	27,0	443	598	1633
Никель	9,6	28,0	0,3	14,0	3,9	36,0	923	837
Медь	120	439	33,0	153	65,0	123	1,3	2,0
Вольфрам	412	3762	21,0	1792	139,0	139	470	290

## 1.8. Основные виды коррозии и коррозионных разрушений

### 1.8.1. Атмосферная коррозия

*Атмосферной* называется коррозия металлов в воздухе при температуре окружающей среды. Она является одним из наиболее распространенных видов коррозионного разрушения металлов. Приблизительно 80 % всех металлических конструкций эксплуатируются в атмосферных условиях. Различают несколько видов атмосферной коррозии.

*Сухая атмосферная коррозия* развивается при относительной влажности ниже 60 %. Изменение состояния поверхности происходит медленно. При появлении тончайшей пленки влаги сухая атмосферная коррозия переходит во влажную, а при попадании капель – в мокрую атмосферную коррозию.

*Влажная атмосферная коррозия* возникает при капиллярной, адсорбционной или химической конденсации, при условиях, когда относительная влажность ниже 100 %.

*Капиллярная конденсация* зависит от микрорельефа поверхности и увеличивается с ростом пористости и шероховатости поверхности.

*Адсорбционная конденсация* заключается в образовании тончайшего слоя молекул воды, связанных адсорбционными силами. При относительной влажности ниже 100 % может конденсироваться слой влаги в несколько десятков молекулярных слоев.

*Химическая конденсация* обусловлена гигроскопичностью образующихся продуктов коррозии и других химических соединений, имеющих на поверхности металла.

*Мокрая атмосферная коррозия* наблюдается при непосредственном воздействии дождя, снега, тумана, а также при капельной конденсации влаги на поверхности металлов при относительной влажности 100 %. Механизм атмосферной коррозии зависит от толщины слоя электролита на поверхности металла. При толщине плен-

ки электролита менее 10 нм наблюдается сухая коррозия, протекающая по химическому механизму.

При влажной коррозии толщина пленки составляет до 0,1 мкм и при мокрой коррозии – от 0,1 до 1 мкм. Такая коррозия протекает по электрохимическому механизму с катодной реакцией восстановления кислорода.

Для большинства металлов увеличение скорости коррозии в зависимости от относительной влажности происходит скачкообразно, причем для каждого металла – при разной влажности воздуха. Это значение относительной влажности называется *критической влажностью*; для меди она составляет 80 %, для железа – 70 %.

Опасность атмосферной коррозии возрастает с продолжительностью увлажнения поверхности металла, которая различна в разных климатических районах: например, для Прибалтики она составляет 3250 ч/г (наиболее опасный район), а для Средней Азии – 750 ч/г (наименее опасный район). Скорость коррозии зависит также от *коррозионной агрессивности* атмосферы, характеризующейся температурой, влажностью и загрязненностью коррозионно-активными агентами – сернистым газом, хлоридами, аммиаком, оксидами азота. В зависимости от количественных характеристик коррозионной агрессивности условия эксплуатации изделий разделяют на 8 групп (ГОСТ 9.303-84).

Снижение уровня загрязнений воздуха промышленными выбросами химических, металлургических и других производств одновременно с уменьшением коррозионной агрессивности атмосферы имеет огромное значение для охраны окружающей среды и сохранения здоровья человека.

Для защиты металлов от атмосферной коррозии применяют защитные неметаллические (смазки, лакокрасочные покрытия) и металлические (цинковые, многослойные) покрытия, ингибиторы коррозии уменьшают загрязненность воздуха.

## 1.8.2. Подземная коррозия

*Подземная коррозия металлов* является разновидностью электрохимической коррозии, протекающей в почвах и грунтах. Подземной коррозии подвергаются нефтяные, газовые и водные трубопроводы, а также сваи, кабели и другие подземные сооружения. Коррозионная активность почвы и грунта определяется их пористостью, влажностью, солевым составом и кислотностью, присутствием микроорганизмов.

Наиболее характерным катодным процессом в случае подземной коррозии является восстановление кислорода, хотя в почвах, имеющих сильноокислую реакцию (рН ниже 3), может происходить выделение водорода. Подземные трубопроводы могут корродировать также за счет возникновения коррозионных элементов, являющихся следствием различной аэрации или неодинакового состава почвы на соседних участках. Анодные и катодные участки могут быть значительно удалены друг от друга. Грунтовая коррозия очень опасна, так как она часто проявляется в виде глубоких раковин и точечных язв (питтингов). Защита от почвенной коррозии осуществляется путем изоляции металлов нефтебитумными композициями, а также липкой полиэтиленовой или полихлорвиниловой лентой в сочетании с электрохимическими методами защиты.

*Электрокоррозия* – электрохимическая коррозия под действием блуждающих токов, возникающих вследствие недостаточной изоляции рельсов электротранспорта от земли и утечки постоянного тока. Металлические магистрали (трубопроводы, кабели), находящиеся в почве, становятся частью параллельной электрической цепи, причем место входа тока становится катодной зоной (происходит подщелачивание почвы и выделение водорода), а участок выхода – анодной зоной (происходит усиленное растворение металла). Борьбу с этим видом коррозии проводят путем применения комплекса защитных мер: осуществляют дренаж, т.е. отвод тока от анодной зоны трубо-

провода с помощью металлического проводника обратно в рельс; применяют изоляцию опасных мест металлоконструкций; увеличивают сопротивление на стыках.

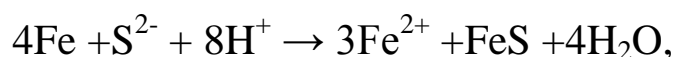
### 1.8.3. Морская коррозия

Коррозии в морской воде подвергаются металлические части морских судов, металлические сооружения портов, нефтепромыслов и другие металлоконструкции.

*Морская коррозия* протекает по электрохимическому механизму с катодной реакцией восстановления кислорода. Присутствие хлорид-иона препятствует пассивации металла, а высокая электропроводность морской воды создает условия, благоприятные для протекания контактной коррозии. В зоне периодического смачивания поверхности металла возникает усиленная коррозия, обусловленная облегчением доступа кислорода (*коррозия по ватерлинии*). Защиту от морской коррозии осуществляют с помощью лакокрасочных и металлических (например, кадмиевых толщиной 150–200 мкм) покрытий. Широко используют электрохимические методы защиты.

### 1.8.4. Биологическая коррозия

*Биокоррозия* вызывается жизнедеятельностью различных микроорганизмов, использующих металлы как питательную среду или выделяющих продукты, разрушающие металлы. Наиболее опасны анаэробные (развивающиеся при отсутствии кислорода) сульфат-редуцирующие бактерии, находящиеся в илистых и болотных грунтах. Бактерии восстанавливают ионы сульфатов в ионы сульфидов:



ускоряющие коррозию металлов.

Жизнедеятельность аэробных бактерий протекает только при наличии кислорода. Бактерии окисляют серу до серной кислоты, концентрация которой в отдельных местах может достигать 10 %.

Железобактерии поглощают железо в ионном состоянии и выделяют его в виде нерастворимых соединений при  $\text{pH} = 4\div 10$ . Поскольку нерастворимые продукты распределяются по поверхности металла неравномерно, возникает электрохимическая гетерогенность поверхности, усиливающая коррозию.

### 1.8.5. Питтинговая коррозия

*Питтинговая (точечная) коррозия* – коррозия металла в виде отдельных точечных поражений, когда остальная поверхность металла находится в пассивном состоянии. Питтинговой коррозии подвержены углеродистые и нержавеющие стали, сплавы на основе алюминия, никеля, титана и других легкопассивирующихся металлов и сплавов в морской воде, рассолах холодильных машин, смесях соляной и азотной кислот.

Питтинговая коррозия возникает, если созданы условия перехода металла в пассивное состояние: например, в растворе есть окислители – хроматы, нитраты и т.д. при одновременном присутствии в коррозионной среде ионов-активаторов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) в концентрации, равной критической или выше. Критическая концентрация галогенид-иона зависит от природы металла, наличия других анионов в растворе, некоторых других факторов. Появление питтинга связано с вытеснением адсорбированного кислорода галогенид-ионом или с разрушением оксидной пленки под действием галогенид-иона на участках поверхности, где связь металл – кислород ослаблена. Этому благоприятствует наличие неметаллических примесей (особенно сульфида марганца) в сталях, некоторые режимы термообработки сплавов. Чтобы произошло взаимодействие поверхности металла с ионом галогенида, нужно, чтобы потенциал металла достиг потенциала пит-



тингообразования. Некоторые кислородсодержащие анионы (сульфат, хромат, нитрат) предотвращают питтинговую коррозию, т.к. способны вытеснять Cl с поверхности металла.

Для защиты от питтинговой коррозии применяют рационально легированные сплавы (хромоникелевые стали, легированные молибденом, кремнием), ингибиторы коррозии. Наибольшую коррозионную стойкость в средах с большим содержанием иона хлора имеет титан.

### 1.8.6. Межкристаллитная коррозия

*Межкристаллитная коррозия* распространяется по границам кристаллитов (зерен) металла. Этому виду коррозии подвержены некоторые сплавы (хромистые и хромоникелевые стали, сплавы на основе алюминия, никеля), у которых при определенных режимах термообработки, при старении или под напряжением изменяется химический состав на границе зерна по сравнению с составом в объеме зерна. Под действием коррозионной среды одна из структур, расположенная по границе зерна в виде непрерывной цепочки, растворяется при потенциалах активного состояния. В этом случае анодная реакция локализуется на границе зерна, а само зерно металла (объем) находится в пассивном состоянии и разрушается мало.

Причиной межкристаллитной коррозии нержавеющей сталей считают выпадение по границе зерна карбидов хрома  $Cr_{23}C_6$  или  $(CrFe)_{23}C_6$  при нагревании в интервале температур 450–850 °С. Так как при этих температурах скорость диффузии углерода выше, чем хрома, в образовании карбидов по границе зерна принимает участие весь углерод сплава, а хром – только находящийся на границе зерна. Это приводит к обеднению границы зерна хромом и уменьшению способности переходить в пассивное состояние. Поэтому в коррозионной среде граница зерна растворяется.

Для устранения межкристаллитной коррозии нержавеющей сталей нужно предотвратить выпадение карбидов хрома по границе зе-

рен. Это достигается снижением содержания углерода в стали, легированием стали карбидообразующими элементами (титан, тантал, ниобий), образующими более труднорастворимые карбиды, чем карбиды хрома, проведением термообработки при режимах, препятствующих образованию карбидов хрома.

### **1.8.7. Контактная коррозия**

*Контактная коррозия* – электрохимическая коррозия, вызванная контактом металлов, имеющих разные стационарные потенциалы в данном электролите. При этом коррозия металла с более отрицательным потенциалом обычно усиливается, а коррозия металла с более положительным потенциалом замедляется или полностью прекращается. Контактная коррозия часто наблюдается в морской воде, имеющей хорошую электропроводность. Она может протекать и в атмосферных условиях (максимальная – в месте непосредственного контакта разнородных металлов). Этот вид коррозии возникает также, когда металл имеет на поверхности пористое металлическое покрытие, отличающееся по своему потенциалу от потенциала металла основы.

В зависимости от природы коррозионной среды металлы принято подразделять на группы, в пределах которых возможны контакты металлов друг с другом, поскольку они имеют близкие значения стационарных потенциалов. На основании опыта эксплуатации металлов и сплавов в естественных условиях и лабораторных испытаний в коррозионных средах (морская вода, хлорид натрия) металлы подразделяют на следующие группы: I – магний, цинк; II – кадмий, алюминий и его сплавы; III – железо, свинец, олово; IV – никель, нержавеющие стали, медь, латуни, бронзы, медноникелевые сплавы; V – серебро; VI – золото, платина.

Защита металлов от контактной коррозии осуществляется правильным подбором контактирующих металлов, использованием изолирующих прокладок, применением электрохимических методов защиты, введением ингибиторов коррозии.

## 1.9. Защита металлов от коррозии

Большинство широко применяемых металлов неустойчивы в окружающей среде и корродируют. Меры противокоррозионной защиты помогают сэкономить миллионы тонн металла и тем самым сократить расходы на его производство.

Противокоррозионные мероприятия необходимо планировать на стадии проектирования промышленного оборудования. В такие мероприятия входит правильный подбор материала и методов защиты его от коррозии, а также выбор рационального способа изготовления металлоконструкции в противокоррозионном отношении: чтобы не было мест для скопления влаги, было меньше щелей, зазоров, нежелательных контактов металлов и механических напряжений. При соединении узлов металлоконструкции следует отдавать предпочтение сварным соединениям перед клепаными и болтовыми. В настоящее время антикоррозионная защита осуществляется тремя основными способами.

♦ Первым из них является легирование или обработка материала конструкции в массе в процессе металлургической обработки другими металлами или специальными добавками, способными увеличить его сопротивление коррозионному износу (разрушению). Например, добавка к обычной углеродистой стали 18 % хрома и 8 % никеля дает возможность получить нержавеющую сталь. Такой сплав обладает высокими антикоррозионными свойствами не только в любых атмосферных условиях, но и во многих агрессивных средах.

Однако этот метод борьбы с коррозией не всегда можно использовать в силу экономических, технологических и других соображений, например, ввиду того, что коррозионно-стойкие материалы имеют низкую пластичность и высокую стоимость. На практике большинство изделий готовят из дешевых и доступных материалов с последующей защитой их от коррозии.

♦ Второй способ заключается в особой обработке коррозионной среды с целью снижения ее агрессивных свойств по отношению к данному материалу. Этот способ защиты целесообразно применять только при ограниченном объеме коррозионной среды. Защита металла от коррозии достигается либо снижением концентрации агрессивного компонента, либо введением в коррозионную среду веществ, снижающих скорость коррозии. Вещества, используемые с этой целью, называются *ингибиторами* коррозии.

По условиям применения их разделяют на две группы. К первой относят ингибиторы для водных (кислых, щелочных и нейтральных) сред, которые применяются для защиты изделий, контактирующих в процессе эксплуатации с агрессивными жидкостями. Вторая группа ингибиторов используется для защиты металлов только при длительном хранении и носит название летучих ингибиторов.

Механизм действия большинства водных и летучих ингибиторов имеет электрохимический характер и заключается в следующем. Ингибиторы, адсорбируясь на поверхности корродирующего металла, тормозят протекание анодных или катодных реакций в коррозионных микрогальванических элементах или, образуя экранирующую пленку, изолируют металл от электролита либо оказывают смешанное замедляющее действие.

Анодные ингибиторы – вещества, способные образовывать на поверхности металла устойчивые тонкие ( $\sim 0,01$  мкм) пленки, тормозящие переход ионов металла в раствор. К анодным ингибиторам относятся хроматы, бихроматы щелочных металлов, нитриты, фосфаты и др.

Катодные ингибиторы тормозят протекание отдельных стадий катодного процесса, связывая или затрудняя выделение деполяризующих агентов, которыми чаще всего являются кислород воздуха (в случае атмосферной коррозии) или водород (в условиях жидких агрессивных сред).

К летучим ингибиторам относятся вещества, обладающие высоким давлением пара и хорошей адсорбируемостью на поверхности защищаемого металла. Большое значение для обеспечения эффективной защиты имеет способность летучих ингибиторов затруднять конденсацию влаги из окружающего воздуха на металлических элементах конструкций.

♦ Третий, наиболее распространенный и универсальный, способ антикоррозионной защиты состоит в создании непроницаемого барьера между конструкционным материалом и коррозионной средой в виде различных защитных покрытий.

### **Контрольные вопросы**

1. Что такое коррозия металлов? Причины ее возникновения.
2. По каким признакам классифицируют коррозионные процессы?
3. Каковы условия возникновения сплошной и локальной коррозии?
4. Назовите разновидности локальной коррозии.
5. Какие виды коррозии возникают при одновременном действии коррозионной среды и механических нагрузок на металл?
6. Назовите виды атмосферной коррозии.
7. В каких условиях возникает подземная коррозия?
8. В чем заключаются особенности морской коррозии?
9. В каких условиях возникает питтинговая коррозия? Методы защиты.
10. Каковы причины межкристаллитной коррозии нержавеющей сталей? Назовите методы борьбы с данным видом коррозионного разрушения.
11. Контакты каких металлов считают допустимыми?
12. Что такое электрохимическая коррозия?
13. При каких условиях электрохимическая коррозия термодинамически возможна?

14. Поясните, что такое равновесный и неравновесный потенциалы.
15. Запишите катодные реакции коррозионного процесса в водных растворах и уравнения для расчета их равновесных потенциалов.
16. Рассмотрите особенности катодных реакций выделения водорода и восстановления кислорода.
17. В чем заключаются особенности анодных реакций коррозионного процесса?
18. Что понимают под пассивным состоянием металлов?
19. Назовите факторы, способствующие переходу металла в пассивное состояние, и факторы, нарушающие пассивное состояние.
20. Какие вы знаете теории пассивности металлов?
21. Что такое перепассивация металлов?
22. Что такое химическая коррозия металлов?
23. Приведите примеры коррозии металлов в растворах неэлектролитов.
24. Сформулируйте условие возможности окисления металла кислородом.
25. Какими свойствами должна обладать защитная пленка?
26. Приведите законы роста сплошных и пористых оксидных пленок.
27. Чем контролируется скорость газовой коррозии металлов в условиях образования несплошных пленок продуктов коррозии?
28. По какому закону изменяется толщина пленки во времени, когда скорость окисления металла контролируется диффузией?
29. Как изменяется скорость газовой коррозии металлов с повышением температуры?
30. Что такое обезуглероживание стали?

## **2. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПОКРЫТИЯХ**

### **2.1. Классификация покрытий**

Покрытия – специально создаваемые на физических поверхностях покровные пленки из различных металлических и неметаллических материалов. Всесторонняя характеристика покрытий осуществляется в результате их классификации:

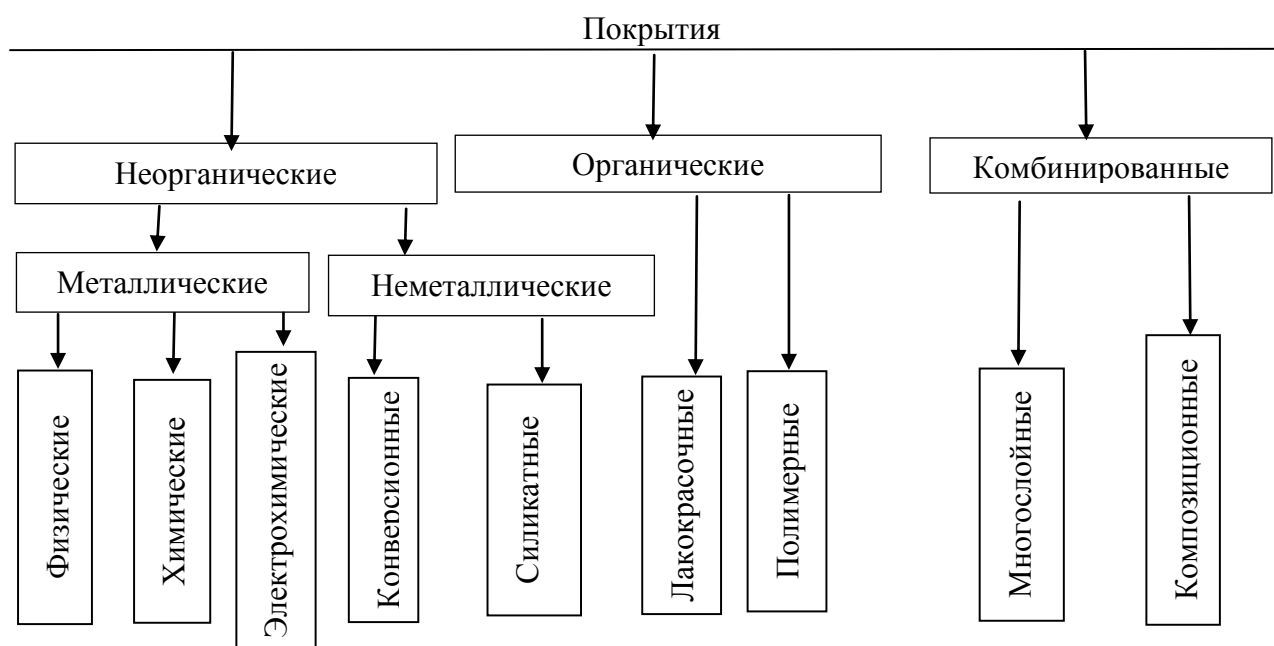
- по функциональным свойствам;
- по физико-химической природе;
- по способам нанесения на различные материалы.

#### **2.1.1. Классификация покрытий в зависимости от их функциональных свойств**

В зависимости от *функциональных свойств* покрытия подразделяются на декоративные, защитные и специальные. Однако такая классификация является в значительной мере условной, т.к. трудно выделить случаи, когда одно из этих свойств выступает в чистом виде. Строго можно лишь говорить о преобладании той или иной функции в комплексе свойств покрытий, т.е. об основной цели, ради которой данный вид покрытия применялся. В практике чаще всего бывает так, что декоративные покрытия выполняют защитные функции, а специальные почти всегда обладают определенными защитными или декоративными свойствами.

#### **2.1.2. Классификация покрытий в зависимости от их физико-химической природы**

*По своей физико-химической природе* все покровные пленки делятся на неорганические, органические и комбинированные.



● В группу **неорганических** входят металлические и неметаллические покрытия.

В практике *металлических покрытий* чаще всего применяются такие металлы и сплавы, как Zn, Ni, Cr, Cd, Sn, Fe, Al, Ag, Au, Pt, латунь, бронза. Некоторые физико-химические характеристики металлов, наиболее часто используемых для защиты и отделки деталей приборов и изделий культурно-бытового назначения, приведены в табл. 2.1.

**Таблица 2.1**

### Основные физические и химические характеристики металлов

Me	E, В	d, г/см <sup>3</sup>	HB, кг/см <sup>3</sup>	$\rho, 10^{-6}$ см/см <sup>3</sup>	T <sub>пл</sub> , °С	Собственная стойкость*				Цвет**
						В атмосфере		В растворах		
						сухой	влаж-ной	сла-бо-кис-лых	слабо-щелочных	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Al	-1,67	2,70	25	2,70	660	+	+	+	-	Светло-серый х
Zn	-0,76	7,14	35	5,75	419	+	-	-	-	—
Cr	-0,71	7,20	220	15,25	1800	+	+	+	+	—
Fe	-0,44	7,86	50	10,60	1540	-	-	-	-	Светло-серый н



Окончание табл. 2.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Cd	-0,40	8,65	20	10,60	321	+	+	-	-	Бело-серый <i>н</i>
Ni	-0,25	8,90	70	7,24	1455	+	+	+	+	Светло-серый с желтоватым <i>т</i>
Sn	-0,13	7,30	5	11,5	232	+	+	+	-	Бело-серый <i>т</i>
Pb	-0,12	11,34	4	18,8	327	+	+	+	-	Светло-серый с голубым <i>х</i>
Cu <sup>***</sup>	+0,34	8,95	35	1,65	1083	+	-	-	-	Розовый <i>т</i>
Ag	+0,79	10,53	25	1,50	961	+	+	+	+	Белый <i>т</i>
Au	+1,68	19,28	18	2,0	1063	+	+	+	+	Ярко-желтый <i>т</i>
Pt	+1,19	21,45	25	-	1773	+	+	+	+	Светло-серый <i>н</i>

**Примечание:** Ме – металл покрытия; E – стандартный электрохимический потенциал по отношению к потенциалу водородного электрода; НВ – твердость по Бринелю; ρ – удельное электросопротивление; T<sub>пл</sub> – температура плавления; \* химическая инертность или активность самих покровных пленок без учета материала основы (+ – стойкие; - – нестойкие); \*\* визуальная оценка цвета матовых поверхностей покрытия ( *х* – холодный, *т* – теплый, *н* – нейтральный); \*\*\* латунь имеет цвет золотисто-желтый (холодный), бронза – от бело-серого до красно-желтого (теплый); физические и химические свойства зависят от состава сплава и изменяются в широких пределах.

Подгруппу *неметаллических покрытий* составляют конверсионные и силикатные покрытия.

К *конверсионным* относят покрытия, которые не наносятся извне на поверхность деталей, а формируются в результате конверсии (превращений) при взаимодействии металла с рабочим раствором таким образом, что ионы металла входят в структуру покрытия.

К ним относят прежде всего оксидные или солевые (чаще фосфатные) пленки, которые образуются только на металлах и сплавах в процессе их химической или электрохимической обработки в рабочих растворах.

*Силикатные* (стеклоэмалевые) покрытия – легкоплавкие (чаще непрозрачные) стекла, которые в виде тонкого слоя наплавляются на поверхность изделия. Причем в отличие от конверсионных силикатные покрытия могут быть получены не только на металлической основе, но и на различных силикатах, керамике.

Физико-химические свойства оксидных и в значительной мере фосфатных пленок тесно связаны с природой металлов и сплавов, на которых они образуются. В отличие от оксидных покровных пленок свойства стеклоэмалевых покрытий, главным образом, определяются составом применяемого стекла и в меньшей степени зависят от разновидностей металлических и силикатных конструкционных материалов, на которые они наносятся.

- К группе **органических покрытий** относят все разновидности лакокрасочных и полимерных пленок, толщина которых в зависимости от ряда факторов может изменяться от нескольких десятков до нескольких сотен микрометров.

Существенное различие между лакокрасочными и пластмассовыми материалами, если не касаться их химического строения, заключается в том, что последние не содержат летучих компонентов и, как правило, наносятся на конструкционные элементы в виде высокодисперсных термопластичных порошков. Покрытия на основе полимерных пленок дают возможность в широких пределах варьировать цвет и фактуру поверхности различных конструкционных материалов, защищая их от коррозии. Кроме того, они могут служить диэлектриками при относительно высокой термоустойчивости, сильно сопротивляться воздействию многих агрессивных жидкостей и газов, обладают рядом ценных светотехнических свойств.

Физико-химические свойства, а также области применения органических покрытий характеризуются прежде всего природой пленкообразующей основы, однако во многом зависят от применяемых модификаторов, наполнителей, стабилизаторов, пигментов.

- Под **комбинированным покрытием** понимают систему, состоящую из двух или более, как правило, неидентичных однослойных покровных пленок, нанесенных на поверхность одного элемента конструкции.

Широкое применение на практике находят *многослойные покрытия*, состоящие из 2–4 слоев, различных по своей природе и свойствам однослойных покровных пленок. Классическим примером комбинированного покрытия являются многослойные металлопокрытия типа медь-никель, никель-хром, медь-никель-хром, применяемые для отделки различных деталей машин, станков, приборов и изделий культурно-бытового назначения. В промышленной практике также широко распространены комбинации оксидных и фосфатных пленок с лакокрасочными, различных по свойствам лакокрасочных покрытий. Такие сочетания обеспечивают повышенное сцепление лакокрасочного покрытия с металлической основой и улучшают ее антикоррозионные и другие свойства.

В ряде случаев с целью улучшения декоративных, защитных или специальных свойств покрытий, а также при необходимости совмещения этих функций неорганические и органические покровные пленки наносятся на поверхность деталей в различных сочетаниях.

*Композиционные покрытия* представляют собой осадки металлов с внедренными в их структуру высокодисперсными частицами (0,1–1,0 мкм) до 10 масс.% токонепроводящих тугоплавких материалов – нитридов, боридов, корунда, оксида кремния и т.д. Они совмещают в себе свойства металла осадка и твердость, износостойкость диспергированных частиц.

### 2.1.3. Классификация покрытий в зависимости от способов их нанесения на материал

Все *способы нанесения* покрытий в зависимости от материала основы и требований, предъявляемых к покрытию, подразделяются на физические, химические и электрохимические (табл. 2.2).

Таблица 2.2

#### Способы нанесения наиболее распространенных металлопокрытий

Способ нанесения	Алюминий	Кадмий	Олово	Цинк	Хром
Погружение в расплав	+	-	+	+	-
Диффузия	+	-	-	+	+
Металлизация	+	-	-	+	-
Напыление в вакууме	+	-	-	+	+
Электрохимический	-	+	+	+	+
Химический	-	-	+	-	-

К *физическим способам*, имеющим промышленное значение, относят следующие:

- погружение в расплавленный металл (горячий метод);
- соединение металлов горячей прокаткой – плакирование (термомеханический метод);
- металлизация – напыление капельножидких металлов и сплавов на поверхность изделия сжатым воздухом или инертным газом;
- диффузионная металлизация – насыщение поверхности изделий при высокой температуре устойчивыми к агрессивной среде элементами;
- конденсация металлических паров в вакууме.

*Химические методы* заключаются в восстановлении металлов из водных или неводных растворов и паст, содержащих соли этих металлов, а также из некоторых летучих газообразных соединений.

Одной из основных особенностей этого способа является ведение процесса без наложения электрического тока.

*Электрохимический способ* состоит в осаждении металлических или конверсионных покрытий из растворов и расплавов различных химических соединений под действием электрического тока от внешнего источника.

*Металлические* покрытия можно наносить всеми перечисленными способами. *Неметаллические* покрытия (лаки, краски, пластмассы) наносят в основном физическими способами. Исключения составляют оксидные и фосфатные покрытия, получаемые путем химической или электрохимической обработки деталей.

## **2.2. Методы нанесения покрытий на металлические основы**

Существуют различные методы нанесения покрытий: «горячий», диффузионный, металлизационный, механотермический, химический, гальванический и др.

*«Горячий»* метод заключается в погружении изделий в расплавленный металл и диффузии металла в основу с образованием промежуточного сплава, который и обеспечивает хорошую прочность сцепления с основой. Основным преимуществом этого метода является его простота и большая производительность, а недостатком – трудность регулирования толщины покрытия. В промышленной практике наиболее широкое применение получило «горячее» цинкование и оловянирование.

*Диффузионный* метод отличается от метода погружения в расплавленный металл тем, что покрываемые детали приводят в контакт с порошкообразным металлом при температуре ниже его температуры плавления. В этом случае также происходит диффузия металла покрытия в металл основы. Диффузионный метод нашел применение при алюминировании стальных деталей для защиты их от коррозии при высоких температурах.

*Металлизация* представляет собой распыление расплавленного металла и осуществляется с помощью сжатого воздуха или инертного газа из специальных аппаратов-пистолетов. Для улучшения сцепления поверхность основного металла делают шероховатой (например, с помощью гидропескоструйной обработки поверхности). Основным преимуществом этого метода является возможность его использования при покрытии крупногабаритных конструкций: ферм железнодорожных мостов, опор электропередач, водонапорных баков, а недостатком – пористость получаемых покрытий.

*Механотермический метод (плакирование)* применяется для изготовления различных полуфабрикатов (листов, ленты). С этой целью лист из основного металла закладывают между двумя листами из металла покрытия и прокатывают между горячими вальцами под определенным давлением. В результате прокатки получается биметалл. Промышленность выпускает различные виды биметалла: сталь – латунь, алюминиевые сплавы – алюминий, медные сплавы – золото и некоторые другие.

Весьма широко применяются *контактный* и *химический* методы нанесения покрытий. При контактном методе осаждение происходит за счет работы короткозамкнутого элемента, в котором более электроотрицательный металл (например, цинк или алюминий) растворяется, а на более электроположительном металле (деталь из меди или медных сплавов) осаждается покрытие. Этот способ применим при нанесении тонкого покрытия на мелкие и неответственные детали, требующие в основном временной защиты от коррозии.

Сущность химического способа заключается в восстановлении ионов металла из водных растворов с помощью сильного восстановителя. Широкое промышленное применение находит способ химического восстановления никеля, меди, серебра. В качестве восстановителей для восстановления никеля применяют гипофосфит, для восстановления меди – формалин, для восстановления серебра – пиро-

галлол. Преимущества химического метода заключаются в возможности нанесения гальванических покрытий не только на металлические, но и на неметаллические (пластмассы, стекло, керамика) основы, а также в обеспечении высокой равномерности покрытия во всех точках детали.

Электрохимический метод нанесения покрытий имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами. Покрытия получаются блестящими в процессе электролиза. Гальванические покрытия характеризуются хорошими физико-химическими и механическими свойствами: повышенной твердостью и износостойкостью, малой пористостью, высокой коррозионной стойкостью. При гальваническом методе имеется возможность точно регулировать толщину покрытия. Это особенно важно в целях экономии цветных, драгоценных и редких металлов. Наконец, при электролизе водных растворов можно нанести покрытие таких металлов и сплавов, которые другими способами получить не удастся.

### **2.3. Классификация и области применения гальванических покрытий**

Изолировать металл от агрессивной среды можно нанесением защитной пленки на поверхность изделия или, изменив химический состав поверхности. Защитное покрытие должно иметь минимальную пористость, хорошее сцепление с металлом (основой), равномерно распределяться по всей поверхности и придавать поверхности изделия более высокую устойчивость к коррозии, твердость, износостойкость и жаростойкость. Специальные защитные покрытия применяют для предупреждения механического износа изделий и восстановления размеров деталей машин, а также для защитно-декоративной отделки.

Одной из основных задач гальванического покрытия является защита основы от коррозии. В зависимости от характера защиты ос-

новы различают анодные и катодные покрытия. Если в определенной коррозионной среде металл покрытия имеет более отрицательный потенциал, чем металл основы, то растворяется покрытие, а не основа. Такое покрытие называется анодным. Если покрытие имеет более положительный потенциал, то растворяется основа – покрытие катодное. По отношению к железу анодным покрытием в атмосферных условиях является цинковое, так как в короткозамкнутом элементе железо – цинк растворимым электродом является цинк.

В качестве примера рассмотрим случай, когда железная пластина покрыта гальваническим цинком (рис. 2.1, а). Если на каком-либо участке поверхности покрытие будет повреждено (царапина), то при наличии влаги в месте повреждения образуется короткозамкнутый гальванический элемент (или гальваническая пара), в котором оба электрода соединяются непосредственно (накоротко), а электролитом служит водный раствор солей, содержащихся в атмосферной влаге. В этом случае цинк, имеющий стандартный потенциал  $-0,763$  В, будет растворяться с образованием ионов цинка  $Zn^{2+}$ , а на железе ( $-0,440$  В) будут разряжаться ионы водорода, при этом железо разрушаться не будет. На этом и основано широкое применение цинковых покрытий для защиты стальных изделий от коррозии.

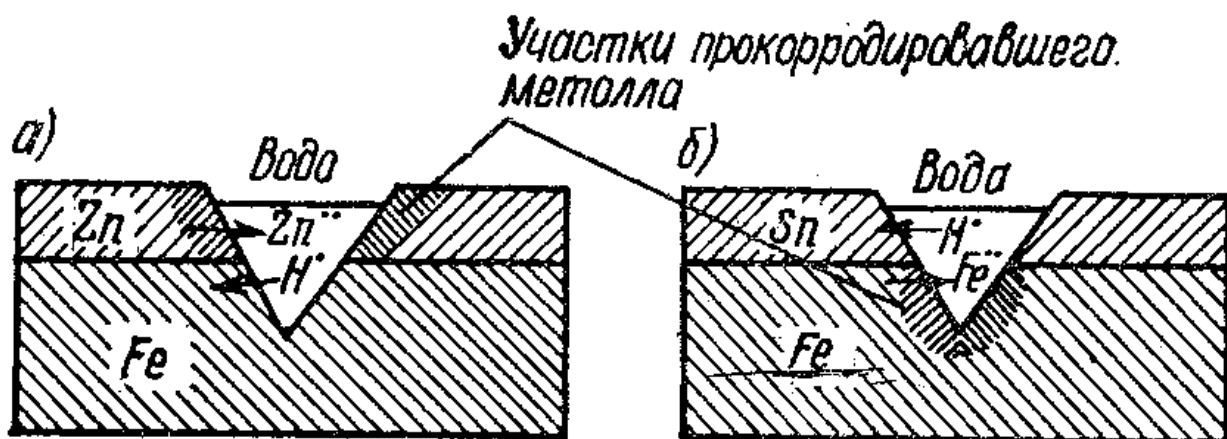


Рис. 2.1. Схема коррозии железа:  
 а – оцинкованного; б – оловянированного



Другой процесс происходит при наличии поврежденных участков или пор в оловянном покрытии на железе (см. рис. 2.1, б).

Так как потенциал железа отрицательнее потенциала олова, то в образовавшемся гальваническом элементе железо будет растворяться с образованием ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , а на олове будут разряжаться ионы водорода  $\text{H}^+$ .

Таким образом, железо на этих участках будет разрушаться. Оловянное покрытие в этих условиях будет являться катодным покрытием и защищать от коррозии железо только при отсутствии в покрытии пор и трещин.

Катодными покрытиями являются также покрытия из меди, никеля, хрома, свинца, благородных металлов. Необходимо отметить, что анодный или катодный характер защиты зависит от среды, в которой находится покрываемое изделие. Приведенный выше пример относится к наиболее простому и часто встречающемуся случаю, когда промышленные изделия эксплуатируются в обычных атмосферных условиях (конденсация водяных паров на поверхности изделий или выпадение атмосферных осадков).

Изменение условий эксплуатации изделий влечет за собой изменение характера защиты. Так, например, цинковое покрытие перестает защищать железо от коррозии в горячей воде, так как потенциал цинка становится более положительным. И наоборот, оловянное покрытие, которое в атмосферных условиях является катодным, становится анодным без доступа воздуха и в присутствии органических кислот (консервная жесть). Потенциал олова в этих условиях смещается в сторону отрицательных значений.

Анодные покрытия обладают лучшими защитными свойствами по сравнению с катодными. Однако применение анодных покрытий ограничивается тем, что они не могут быть использованы без дополнительной защиты, когда предъявляются определенные требования к товарному виду изделий. В том случае, когда образование продуктов

коррозии на поверхности деталей нарушает работу приборов, анодные покрытия также неприменимы.

При катодном характере защитно-декоративных покрытий последние должны полностью изолировать металл изделия от окружающей среды. Это может быть обеспечено только при отсутствии пор в осадках. Повышение защитных свойств таких покрытий может быть получено за счет применения многослойных покрытий.

Например, в процессах никелирования и хромирования широко применяются различные схемы многослойных защитно-декоративных покрытий (двухслойных: медь – никель, никель – никель, никель – хром, трехслойных: медь – никель – хром, никель – никель – хром и др.).

Повышенная коррозионная стойкость двухслойных и трехслойных покрытий объясняется, прежде всего, меньшей суммарной пористостью покрытий, так как поры одного слоя не совпадают с порами другого слоя, т.е. взаимно перекрываются, а также различием электродных потенциалов отдельных слоев.

Кроме защитных и защитно-декоративных покрытий, применяются специальные покрытия, придающие поверхности изделия определенные свойства: износостойкость, твердость, электрическую проводимость, паяемость, магнитные свойства и др.

Необходимо отметить, что один и тот же вид покрытий может применяться для различных целей. Так, например, хромовое покрытие можно применять не только как защитно-декоративное, но и для повышения твердости и износостойкости; кадмиевые покрытия используют не только для защиты от коррозии в атмосфере морского тумана, но и для обеспечения хорошей свинчиваемости и герметичности резьбовых деталей.

В табл. 2.3 приводятся сведения об использовании гальванических покрытий для защитных, защитно-декоративных и специальных целей.

Таблица 2.3

## Выбор защитных и специальных покрытий

Назначение покрытия	Металл основы	Вид покрытия
1	2	3
Защита от атмосферной коррозии	Сталь	Цинкование, кадмирование, оксидирование
	Алюминий и его сплавы	Анодное окисление металла
	Цинковые сплавы	Хромирование
	Медь и ее сплавы	Никелирование
Защитно-декоративная отделка	Сталь Медь и ее сплавы Цинковые сплавы	Защитно-декоративное никелирование, хромирование
	Алюминий и его сплавы	Анодное окисление металла с последующим окрашиванием
Защита от механического износа трущихся поверхностей	Сталь, чугун	Хромирование, химическое никелирование
Восстановление размеров	Сталь, чугун	Хромирование, железнение
Защита от цементации	Сталь	Меднение
Защита от азотирования	Сталь	Оловянирование
Защита от действия серной кислоты	Сталь	Свинцевание
Обеспечение легкости пайки	Сталь Медные сплавы	Оловянирование, осаждение сплавов олово-свинец, олово-висмут, олово-никель
Повышение поверхностной электропроводности	Медные сплавы	Серебрение
Защита от коррозии деталей ответственных приборов	Сплавы меди	Золочение, палладирование, родирование, платинирование

### Окончание табл. 2.3

1	2	3
Защитно-декоративная отделка ювелирных изделий	Серебро	Золочение
Обеспечение прочности сцепления металла с резиной при горячем прессовании	Сталь	Латунирование
Повышение антифрикционных свойств		Осаждение сплавов серебра, сплавов свинца и индия
Повышение отражательной способности	Сталь Латунь	Хромирование, серебрение, родирование
Защита от коррозии консервной тары	Сталь	Оловянирование
Подготовка поверхности под лакировку и окраску		Фосфатирование
Нанесение магнитомягких покрытий	Медь Бронза	Осаждение сплава никель-железо
Нанесение магнитотвердых покрытий	Медные сплавы	Осаждение сплавов никель-кобальт, никель-фосфор, никель-кобальт-фосфор

#### 2.4. Условные обозначения и выбор типа покрытия

В конструкторской нормативно-технологической документации приняты специальные условные обозначения (шифры). Шифр покрытия включает в себя сведения о материале покрытия (начальные буквы металла покрытия), толщине осадков, способе нанесения (в случае негальванических покрытий) и, кроме того, при необходимости – сведения о других специальных свойствах и характере дополнительной обработки. Приведем несколько условных обозначений (шифров) покрытий:

Никелевое покрытие толщиной 9 мкм, блестящее .....	Н9.б
Цинковое покрытие толщиной 12 мкм, с последующим хромированием .....	Ц12 хр.
Хромовое покрытие толщиной 1 мкм, блестящее с подслоем меди, толщиной 15 мкм, и трехслойного никеля, толщиной 21 мкм .....	М15Н9пб.Нс.3Н9б.Х1.б
Никель-фосфорное покрытие, полученное химическим способом, с массовой долей никеля 94 %, фосфора – 6 %, толщиной 15 мкм .....	Хим.Н-Ф(94)15
Анодно-оксидное покрытие твердое, толщиной 30 мкм, пропитанное маслом .....	Ан.Окс.тв.30 прм

При выборе наиболее эффективного покрытия следует учитывать назначение детали, ее материал, среду, в которой будет эксплуатироваться изделие, срок службы изделия, допустимость контактов сопрягаемых металлов и экономическую целесообразность. Для облегчения выбора покрытия и его толщины разработаны соответствующие ГОСТ.

Толщина применяемых в современной технологии металлопокрытий, в зависимости от конкретных требований колеблется от долей микрона до нескольких десятков микрон. В отдельных случаях, например, для повышения износостойкости пар трения или восстановления размеров изношенных деталей, толщина металлических покрытий может измеряться сотнями или даже тысячами микрон.

Коррозионное воздействие среды является одним из важнейших факторов, обуславливающих выбор покрытия. По ГОСТ 14007–68 условия эксплуатации классифицируются по группам: легкая (Л), средняя (С), жесткая (Ж), очень жесткая (ОЖ).

Принадлежность к той или иной группе определяется тремя факторами: 1) загрязненностью атмосферы сернистым газом и хлористыми солями (сельская местность, атмосфера промышленных городов, морская атмосфера); 2) климатическими условиями (уме-

ренный климат, холодный климат, тропический влажный климат, тропический сухой климат); 3) характером размещения изделий (закрытое отапливаемое помещение, неотапливаемое помещение, под навесом, на открытом воздухе).

Приведем несколько примеров выбора типа покрытия и его толщины в зависимости от условий эксплуатации (табл. 2.4).

**Таблица 2.4**

**Виды и назначение покрытий**

Материал детали	Группа условий эксплуатации	Покрытие			
		Вид	Толщина, мкм	Шифр	Назначение
Сталь	С	Цинковое	12	Ц12 хр.	Защита от коррозии на открытом воздухе в районе с умеренным климатом
	ОЖ	Кадмиевое	24	Кд24 хр.	Защита от коррозии в условиях тропического влажного климата
	Л	Хромовое	18	Хтв. 18	Увеличение твердости деталей, работающих на трение с одновременной защитой от коррозии
Медь и ее сплавы	Ж	Сплав серебро-сурьма	12	Ср-Су 12	Получение износостойких покрытий с высокой электропроводностью

Между защитными свойствами покрытия и шероховатостью покрываемой поверхности существует обратная взаимосвязь, т.е. на менее шероховатой поверхности коррозионная стойкость выше. Это ис-

пользуют для повышения коррозионной стойкости покрытия в тех случаях, когда повышение толщины защитных покрытий невозможно.

### **Контрольные вопросы**

1. Классификация покрытий в зависимости от их функциональных свойств.
2. Какие вы знаете виды гальванических покрытий?
3. Какие покрытия называются конверсионными?
4. Что понимают под комбинированным покрытием?
5. Какие существуют способы нанесения покрытий?
6. В чем разница между защитным действием анодного и катодного покрытий?
7. Какими факторами обусловлен выбор гальванического покрытия?

### **3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ МЕТАЛЛАМИ**

#### **3.1. Технологические схемы покрытий металлами**

Выбор вида металлического покрытия для изделия зависит от условий эксплуатации изделия, конструктивных особенностей, экономических соображений и других факторов. В чертеже на изделие должны указываться: вид покрытия, который назначается в соответствии с ГОСТ 9.303-84, толщина покрытия по ГОСТ 9.303-84 и обозначение вида покрытия, принятого по ГОСТ 9.306-85. Технологическая схема нанесения покрытия выбирается в зависимости от назначения данного покрытия (защитное, защитно-декоративное, специальное), формы и габаритов деталей, природы покрываемого металла (сталь, латунь, медь, алюминий, цинковый, сплав и др.), а также от способа изготовления (штамповка, литье, резание и др.). Помимо данных о покрытии, технологические схемы содержат описание подготовительных, заключительных и промежуточных операций, а также данные о технологическом оборудовании (стационарные ванны, автоматы, барабаны, колокола и др.). Процесс нанесения электрохимических покрытий включает несколько стадий.

1. Предварительная обработка поверхности металлов с целью очистки деталей от жировых загрязнений, оксидов, а также для уменьшения шероховатости путем механической (шлифование, полирование, крацевание, а также пескоструйная, гидроабразивная и вибрационная очистка), химической и электрохимической (обезжиривание и травление) подготовки.

2. Процесс электроосаждения металлического покрытия (однослойного или многослойного).

3. Заключительная стадия для удаления остатков электролита с деталей промывкой в холодной непроточной воде или в (некоторых



случая) последовательной промывкой в нейтрализующих растворах и в горячей воде. Сушка деталей в сушильных печах или посредством продувки сжатым воздухом.

4. Дополнительные виды обработки покрытия для придания защитных свойств (пассивирование, хромирование цинковых и кадмиевых покрытий), пропитка маслами и специальными составами оксидированных и фосфатированных изделий или для улучшения декоративного вида окрашиванием анодно-оксидных покрытий алюминия, электрополированием матовых покрытий, а также для удаления водорода из металла (термообработка при 200 – 250 °С) и др.

На мелкие детали (крепежные, контакты), как правило, наносят покрытия при перемешивании их во вращающихся ваннах барабанного или колокольного типа, которое обеспечивает равномерность покрытия. Более крупные детали размещают на подвесках из алюминия, титана или других цветных металлов.

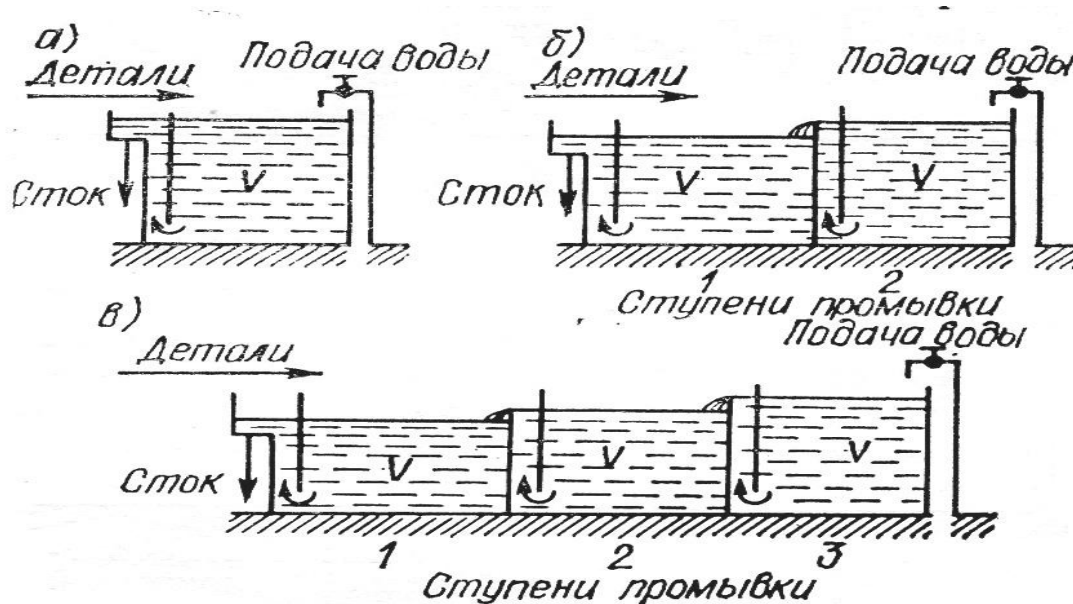
Защитно-декоративные покрытия на деталях из стали, латуни и цинкового сплава обычно получают блестящими многослойными, состоящими из последовательно осажденных слоев меди, никеля и хрома. Поверхность покрываемого металла для этого должна быть предварительно отшлифована (сталь) и отполирована (латунь и цинковый сплав). Механические операции очень трудоемки и дороги, поэтому промежуточные слои меди и никеля целесообразно осаждать из специальных электролитов, которые позволяют получать блестящие осадки, не требующие полировки.

В технологии нанесения таких защитно-декоративных покрытий предусматривается несколько операций обезжиривания и промежуточных промывок перед гальваническим покрытием в растворах, содержащих отдельные компоненты этих электролитов с целью уменьшить возможность загрязнения основного электролита посторонними примесями, например, обработка в 5 % растворе цианида натрия перед цианидным меднением или в 5 % растворе серной кислоты перед серноокислым меднением и т.д.

Особое внимание уделяется межоперационным промывкам деталей водой.

В настоящее время наиболее распространен погружной метод промывки, который иногда сочетается со струйным методом.

Основными схемами промывки являются одно-, двух- и трехступенчатые (рис. 3.1). Двух- и трехступенчатые схемы промывки могут быть противоточными или прямоточными. При противоточной схеме вода подается в конечную ступень (ванну промывки), а затем, последовательно проходя все остальные ступени (ванны), сбрасывается в сток. Для промывки применяют холодную, теплую и горячую воду, последнюю – перед сушкой деталей после обезжиривания в щелочных растворах.



**Рис. 3.1. Основные схемы промывки деталей:**

***a* – одноступенчатая; *б* – противоточно-каскадная двухступенчатая;**

***в* – трехступенчатая**

При обработке на подвесочных приспособлениях деталей, имеющих пазы, щели и углубления, а также при обработке деталей насыпью применяют погружной метод промывки. При обработке деталей простой конфигурации используется струйный метод промывки путем споласкивания их из форсунок.

При обработке на подвесочных приспособлениях деталей средней и сложной конфигурации, не имеющих пазов, щелей и углублений, а также для промывки деталей после обработки в трудно смываемых растворах, применяется комбинированный метод – последовательные погружения и струйная промывка в одной и той же ванне.

### 3.2. Цинкование и кадмирование

Основные физико-химические и механические свойства цинка и кадмия представлены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

#### Основные физико-химические и механические свойства цинка и кадмия

Свойства	Металл	
	Zn	Cd
Атомный номер	30	48
Атомная масса	65,38	112,41
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	7133	8650
Температура плавления, °С	419,5	321
Удельное сопротивление при 20 °С, Ом·м	$5,52 \cdot 10^{-8}$	$7,60 \cdot 10^{-8}$
Электрохимический эквивалент, г/(А·ч)	1,220	2,097
Твердость НВ, МПа:		
- металла	400	600
- электрохимического покрытия	490–1180	340–490
Стандартный потенциал, В	$Zn \leftrightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$ -0,763	$Cd \leftrightarrow Cd^{2+} + 2e^{-}$ -0,403

**Цинк** – белый металл с синеватым оттенком, довольно хрупкий в обычных условиях. На сухом воздухе при нормальной температуре он не изменяется, во влажном же воздухе покрывается оксидной пленкой и теряет металлический блеск.

Цинк является электроотрицательным активным металлом, поэтому цинковые покрытия электрохимически защищают железо и сталь от коррозии. В коррозионной среде образуется гальваническая пара цинк – железо, в которой железо является катодом, поэтому покрытие не разрушается, пока есть слой цинка. При наличии пор и оголенных мест в покрытии происходит разрушение цинка.

Защитная способность цинкового покрытия пропорциональна его толщине. Коррозия цинка может замедляться, если поверхность его покрывается нерастворимыми продуктами коррозии. Скорость коррозии в атмосфере зависит от наличия влаги и промышленных загрязнений. Высокие защитные свойства цинкового покрытия вследствие его анодного характера и низкая стоимость цинка объясняют широкое применение цинкования в различных отраслях промышленности.

**Кадмий** – белый металл с серебристым оттенком, пластичный и ковкий. Как и цинк, он устойчив в сухом воздухе и окисляется во влажном. Кадмиевое покрытие, подобно цинковому, применяется для защиты черных металлов от коррозии. Кадмий более химически устойчив, чем цинк.

Однако если цинковое покрытие почти при всех условиях является анодным, то кадмиевое может быть в одних условиях анодным, а в других – катодным. Стандартные потенциалы кадмия и железа различаются мало, поэтому характер защиты покрытия кадмием зависит от условий коррозионной среды. Так, во влажном тропическом и в приморском климате, а также в средах, содержащих хлориды, потенциал кадмия становится электроотрицательнее потенциала железа, кадмий является анодным по отношению к железу и защищает от коррозии черные и цветные металлы не только механически, но и электрохимически, причем надежнее, чем цинк, даже при меньшей толщине покрытия.

Кроме того, кадмиевые покрытия эластичны, легко подвергаются штамповке, развальцовке, изгибам. Свежеосажденные покрытия

хорошо паяются с бескислотными флюсами. Высокая пластичность кадмиевого покрытия используется при покрытии резьбовых деталей, тем самым обеспечивая герметичность резьбовых соединений. Но при контакте с деталями, содержащими олифу, с различными смазочными и топливными материалами, содержащими сернистые соединения, а также с пластмассовыми деталями, выделяющими газообразные продукты, кадмий довольно быстро разрушается. Продукты коррозии кадмия и кадмиевой пыли очень токсичны, а сам кадмий – дефицитный и дорогой металл. Поэтому применение его целесообразно только для покрытия изделий, предназначенных для эксплуатации в типично тропическом климате или для защиты особо важных деталей. Разработаны технологические процессы получения блестящих покрытий цинком и кадмием в процессе электролиза. Кратковременной химической обработкой цинковых и кадмиевых покрытий можно придавать им различные оттенки, значительно улучшающие внешний вид изделий.

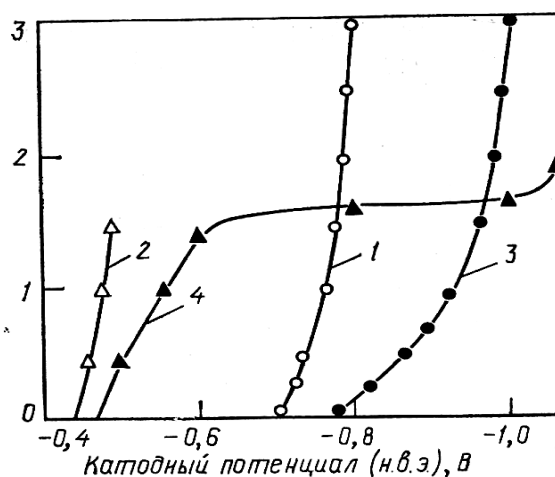
### 3.2.1. Электролиты для цинкования и кадмирования

Для цинкования и кадмирования предложено много электролитов, в которых металл находится или в виде простых солей (кислые электролиты: сульфатные, борфтороводородные, хлоридные) или в виде комплексных соединений (цианидные, пирофосфатные, аммиакатные, цинкатные и др.).

● В *кислых* электролитах *цинкования* соли цинка (сульфат цинка и фторборат) являются основными компонентами, которые образуют при электролитической диссоциации гидратированные ионы цинка, разряжающиеся на катоде по схеме  $Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$ .

Как видно из рис. 3.2, цинк и кадмий из кислых электролитов выделяются на катоде при малой катодной поляризации, поэтому осадки имеют грубо-кристаллическую структуру (кривые 1, 2).

Для улучшения качества покрытия в кислые электролиты добавляют поверхностно-активные и коллоидные вещества (декстрин, клей, желатин, ОС-20, синтанол, диспергатор НФ, закрепитель ДЦУ, нафталиндисульфокислоту и ряд других добавок), в присутствии которых катодная поляризация несколько повышается (см. рис. 3.2, кривые 3, 4). Кроме того, введение многих органических веществ, являющихся, как правило, поверхностно-активными, улучшает смачиваемость поверхности и уменьшает возможность образования питтинга в покрытии. Для повышения электропроводности



**Рис. 3.2. Поляризационные кривые электроосаждения цинка и кадмия из кислых электролитов:**

**1 – 215 г/л  $ZnSO_4$ , 30 г/л  $Al_2(SO_4)_3$ ,  
50 г/л  $Na_2SO_4$  (рН = 4,5);**

**2 – 64 г/л  $CdSO_4$ , 28 г/л  $Al_2(SO_4)_3$ ,  
33 г/л  $(NH_4)_2SO_4$  (рН = 4,5);**

**3 – то же, что и 1, + декстрин;**

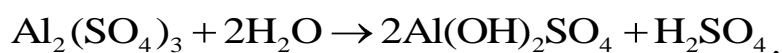
**4 – 50 г/л  $CdSO_4$ , 250 г/л  $(NH_4)_2SO_4$ ,  
50 г/л диспергатора НФ,**

**15–20 г/л уротропина,**

**0,7–1,2 г/л ОС-20 (рН = 4÷6)**

электролитов вводятся соединения, содержащие одноименный анион (сульфат натрия – в сульфатных электролитах и фторборат аммония – во фторборатных). Для поддержания необходимой кислотности в электролите и особенно в катодной зоне вводятся буферные соединения (соли аммония – в сульфатном электролите и борная кислота – во фторборатном).

Концентрация водородных ионов в кислом электролите для цинкования должна поддерживаться в пределах рН=3,5÷4,5. При снижении кислотности ухудшается качество осадков, а при повышении – снижается выход металла по току. В присутствии сульфата алюминия  $Al_2(SO_4)_3$  значение рН электролита не может превышать 4,5, так как в результате гидролиза сульфата алюминия выделяется серная кислота:



В качестве анодов применяют чистый металлический цинк (99,9 % цинка). Анодный процесс протекает без затруднений с выходом по току около 100 %. Сернокислый электролит имеет следующие состав, г/л, и режим работы:

Сульфат цинка (кристаллогидрат) .....	200–300
Сернокислый натрий (кристаллогидрат) .....	50–100
Алюминий сернокислый (кристаллогидрат) .....	30
Декстрин .....	8–10
рН .....	3,5–4,5
Температура, °С .....	15–25
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup> .....	1–2

Основные неполадки при цинковании в кислых электролитах приведены в табл. 3.2.

**Таблица 3.2**

**Неполадки при цинковании в кислых электролитах**

Неполадки	Причины	Способы устранения
Образование крупнокристаллических покрытий и наростов на острых кромках и углах деталей	Повышенная величина рН, высокая плотность тока, низкая концентрация цинка	Подкислить электролит серной кислотой до рН 3,5, снизить плотность тока, довести концентрацию цинка до заданной
Темный осадок, шелушение	Загрязнение электролита органическими и механическими примесями	Профильтровать электролит через активированный уголь Ввести 2–5 г/л Н <sub>2</sub> О <sub>2</sub> и проработать током
Темный губчатый осадок	Наличие ионов электроположительных металлов (меди, ртути, серебра, свинца)	Проработать электролит при низкой плотности тока, предварительно подкислив его до рН 2–3

Удаление примесей осуществляется проработкой электролита при напряжении 1,5–2 В в течение 2–3 ч. Органические примеси удаляются также фильтрованием электролита через активированный уголь. Механические примеси в виде анодного шлама и других не растворяющихся в воде частиц удаляют фильтрованием электролита через суконные или синтетические фильтры.

Удаление железа осуществляют введением в нагретый до 70–80°C электролит перекиси водорода для окисления железа  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$ . После окисления в электролит добавляют, перемешивая, раствор гидроксида натрия, и железо в виде гидроокиси выпадает в осадок, который отфильтровывается.

В кислых электролитах *кадмирования* кадмий находится в виде простого катиона  $Cd^{2+}$  и на катоде происходит его разряд по реакции



На практике используется сернокислый электролит следующего состава, г/л:

Сернокислый кадмий (кристаллогидрат) .....	60–65
Сернокислый аммоний .....	30–35
Сернокислый алюминий (кристаллогидрат) .....	25–30
Клей мездровый .....	0,5–0,7
pH .....	3,5–5,5
Температура, °C .....	15–25
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup> .....	0,5–1,0

Неполадки при работе с кислыми электролитами кадмирования связаны с изменением кислотности. При снижении кислотности (увеличении pH) покрытие в углублениях темнеет, при повышении кислотности осадки кадмия становятся крупнокристаллическими. Образование губчатых темных покрытий возможно из-за присутствия в электролите примесей электроположительных металлов (меди, олова, никеля, сурьмы и др.), что устраняется проработкой электролита при плотности тока  $i_k=0,3\div 0,5$  А/дм<sup>2</sup>.



Для интенсификации процессов кадмирования в кислых электролитах используются фторборатные электролиты, обладающие лучшей рассеивающей способностью и возможностью применять более высокие плотности тока. Состав, г/л, и режим работы такого электролита следующие:

Фторборат кадмия .....	140–160
Борфтористоводородная кислота .....	35–40
Столярный клей .....	1–2
Температура, °С .....	15–25
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup> .....	3–4

Выход кадмия и цинка по току близок к теоретическому и возрастает с повышением плотности тока. Следствием этого является низкая рассеивающая способность кислых электролитов, поэтому покрытия распределяются на поверхности изделий по толщине неравномерно. В связи с этим кислые электролиты пригодны только для покрытия проволоки, листов и других деталей простой конфигурации.

● **Щелочно-цианидные** электролиты наиболее универсальны. Они отличаются высокой рассеивающей способностью, обеспечивают равномерное распределение осадков по толщине на деталях сложной конфигурации, причем осадки имеют тонкокристаллическую структуру в широком интервале плотности тока. Недостатками этих электролитов являются неустойчивость состава и токсичность из-за разложения цианида. При взаимодействии с диоксидом углерода воздуха цианиды, входящие в состав электролита, постепенно разлагаются с образованием очень ядовитой синильной кислоты:



В цианидных электролитах цинк находится в виде комплексного соединения  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ . В электролите эта комплексная соль диссоциирует по схеме



По вопросу о механизме разряда цинка на катоде до сих пор нет полной ясности. Одна из существующих теорий предполагает, что комплексный анион диссоциирует с образованием простых ионов:

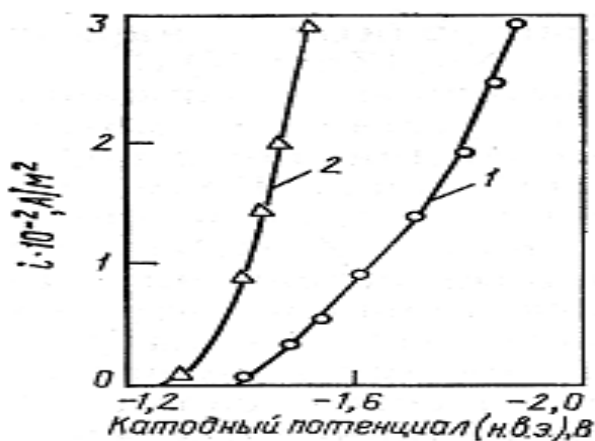


Эти ионы и разряжаются на катоде. Другие исследователи считают, что выделение цинка на катоде происходит в результате разряда самих комплексных анионов, которые обладают способностью адсорбироваться на катоде.

Щелочно-цианидные электролиты для цинкованияготавливаются из трех компонентов: цинка (в виде оксида, гидроксида или цианида), цианида натрия и едкой щелочи. При взаимодействии этих компонентов в водном растворе образуются комплексные цианиды цинка  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$  и цинкатные соединения  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ :

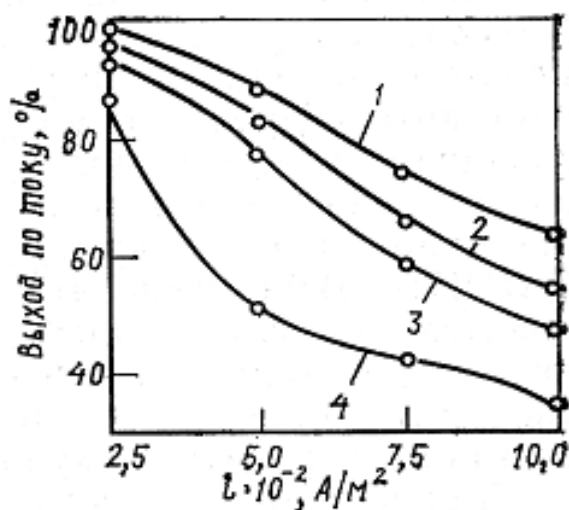


Между цианидным и цинкатным комплексными соединениями цинка в растворе устанавливается динамическое равновесие, которое сдвигается в сторону повышения концентрации того или другого в зависимости от концентрации простого цианида или щелочи, причем необходимо их избыточное содержание. В отсутствие свободного цианида или щелочи может наступить гидролиз комплексных соединений с образованием труднорастворимых солей цинка. Кроме того, при недостатке простого цианида и щелочи аноды пассивируются, покрываясь слоем  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  и  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Вследствие этого анодный потенциал становится настолько электроположительным, что на аноде происходит выделение кислорода. Аноды растворяются значительно меньше, поэтому нарушается состав электролита и ухудшается качество осадка. Из-за отсутствия методики трудно определить количество цианидного и цинкатного комплексов в отдельности, а следовательно, и концентрацию простого цианида и свободной щелочи. Поэтому обычно в составе электролита указывается их общее содержание.



**Рис. 3.3. Поляризационные кривые электроосаждения цинка из комплексных электролитов:**

- 1 – 1 моль экв/л ZnO,**
- 2,5 моль экв/л NaCN<sub>(общ)</sub>,**
- 1,7 моль экв/л NaOH<sub>(общ)</sub> (pH = 13,5);**
- 2 – 0,25 моль экв/л ZnO,**
- 2 моль экв/л NaOH<sub>(общ)</sub>, 1 г/л ПЭИ**



**Рис. 3.4. Влияние плотности тока на выход цинка по току из цианидного электролита.**

- Состав электролита:**  
**60 г/л Zn(CN)<sub>2</sub>, 75 г/л NaOH, NaCN и Zn**  
**в соотношении:**  
**1 – 2:1; 2 – 2,25; 3 – 2,5:1; 4 – 2,75:1**

Для оптимальных условий процесса цинкования необходимо, чтобы концентрация гидроксида натрия примерно в два раза превосходила содержание цианистого натрия.

Электролитическое выделение цинка из щелочно-цианидных комплексных соединений протекает при высокой катодной поляризации (рис. 3.3, кривая 1). При этом с увеличением концентрации цианида и повышением плотности тока выход металла по току сильно снижается (рис. 3.4).

Эти два фактора обуславливают образование наиболее мелкокристаллических и равномерных по толщине осадков из щелочно-цианидных электролитов по сравнению с осадками из других электролитов.

В отсутствие цианида из цинкатных комплек-

сов электроосаждение цинка протекает с высоким выходом по току, но при низких плотностях тока на катоде образуются губчатые осадки.

Таким образом, совместное присутствие в электролите цинкатного  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$  и цианидного  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$  комплексов способствует образованию доброкачественных цинковых покрытий при широком интервале плотностей тока с высоким выходом металла по току.

Для цинкования и кадмирования деталей рекомендуются щелочно-цианидные электролиты составов, г/л:

#### **Цинкование**

ZnO .....	10–18
NaCN <sub>(общ)</sub> .....	20–30
NaOH .....	50–70
Na <sub>2</sub> S .....	0,5–5

#### **Кадмирование**

CdO .....	25–40
NaCN <sub>(общ)</sub> .....	80–130
NaOH .....	20–30
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	40–60

Кроме указанных компонентов в цианидных электролитах содержится некоторое количество углекислых солей натрия, образующихся за счет взаимодействия углекислоты воздуха с гидроксидом натрия.

Наиболее характерные неполадки, их причины и способы устранения при цинковании из цианистого электролита указаны в табл. 3.3.

Электролиз ведут при плотности тока  $50\text{--}200 \text{ А/м}^2$ , температуре электролита  $15\text{--}40^\circ\text{С}$ . Для улучшения внешнего вида, получения блестящих осадков цинка и кадмия в цианидные электролиты вводят блескообразующие добавки БЦУ или БЦ-1, БЦ-2 (3–4 г/л) при цинковании и добавку Лимеда БК-2С (18–21 г/л) при кадмировании, а также глицерин и сернистый натрий. Электролиты очень токсичны и требуют особых мер предосторожности в приготовлении и работе с ними.

**Основные неполадки при цинковании  
в цианистых электролитах**

Неполадки	Причины	Способы устранения
Темный цвет покрытия и ухудшение блеска	Наличие в электролите примесей тяжелых металлов – меди, железа, свинца	Проработать электролит с введением сернистого натрия (3–4 г/л) для осаждения сульфидов тяжелых металлов
Образование белых налетов на анодах и стенках ванн	Накопление в электролите карбонатов	Удалить карбонаты добавлением гидрата окиси бария Добавить цианистый натрий
Низкая рассеивающая способность электролита	Низкая концентрация цианидов и высокая цинка	Проработать электролит с нерастворимыми железными анодами
Низкий выход по току	Высокая плотность тока или избыток цианидов	Снизить плотность тока или ввести в электролит окись или гидрат окиси цинка

Как и при цинковании, выделению кадмия на катоде способствует большое перенапряжение водорода, что и дает возможность осаждать кадмий из водных растворов с достаточно высоким выходом по току.

Из-за высокой рассеивающей способности, стабильности в работе и хорошего качества покрытий наиболее широко используются для электрохимического кадмирования цианистые электролиты, в состав которых входят комплексная цианидная соль кадмия  $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ , простой цианид натрия  $\text{NaCN}$  и карбонаты. Для приготовления такого электролита можно использовать  $\text{CdO}$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  или  $\text{Cd}(\text{CN})_2$ , которые растворяют в цианиде натрия:



В отличие от цинка кадмий в щелочи не растворяется и не образует соответствующих соединений. Щелочь, выделяющаяся при приготовлении электролита, повышает электропроводность раствора.

Основным компонентом в цианистых электролитах является комплексная цианистая соль  $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ , где кадмий находится в виде аниона  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ . Вследствие высокой стойкости комплексного иона и большой катодной поляризации цианистые электролиты кадмирования обладают хорошей рассеивающей способностью. Данным электролитам присуща большая стабильность в работе и меньшая чувствительность к загрязнениям, из-за чего цианистые электролиты широко используются в промышленности для покрытия деталей сложного профиля.

Состав типового цианистого электролита, г/л, следующий:

Оксид кадмия .....	35–45
Цианистый натрий .....	90–130
Гидроксид натрия .....	20–30
Сернокислый натрий .....	40–50
Сернокислый никель .....	..0,1–0,2
Температура электролита, °С .....	15–25
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup> .....	0,5–1,0

Для получения мелкозернистых и полублестящих покрытий добавляются ПАВ (поверхностно-активные вещества). Основной компонент (соль кадмия) находится в электролите в небольшой концентрации, чтобы не ухудшать рассеивающую способность электролита.

При концентрации цианистого натрия менее 90 г/л начинают пассивироваться аноды, а при избытке цианистого натрия улучшается рассеивающая способность, но падает выход по току. Оптимальным является отношение  $\text{NaCN}/\text{CdO} = 2,5 \div 3,0$ . Гидроксид натрия улучшает качество покрытий и повышает выход по току. Соли никеля в небольших количествах подобно ПАВ способствуют улучшению качества осадков. Присутствие карбонатов вследствие растворения углекислого газа в электролите в малых количествах сказывается положительно на работе ванны, а накопление карбонатов свыше 80 г/л ухудшает качество осадков кадмия.

Основные неполадки при работе с цианистыми электролитами кадмирования, причины их возникновения, способы устранения приведены в табл. 3.4.

**Таблица 3.4**

**Неполадки при кадмировании в цианистом электролите, причины их возникновения и способы устранения**

Неполадки	Причины	Способы устранения
Темные осадки	Недостаточная концентрация цианида и щелочи	Добавить свободного цианида и щелочи
Пятнистые и темные осадки	Примеси свинца, олова, мышьяка, сурьмы в электролите	Электролит проработать под током
Почернение анодов	Высокая плотность тока, недостаток свободного цианида	Уменьшить плотность тока, добавить свободный цианид
Повышенное газоотделение на катодах и низкий выход по току	Недостаток солей кадмия и щелочи в электролите или избыток свободного цианида	Сделать химический анализ и откорректировать электролит
Блестящие полосы на поверхности, хрупкость покрытия	Присутствие органических примесей	Проработать электролит под током

Процесс кадмирования в цианистом электролите характеризуется наводороживанием металла основы и покрытия, что влечет за собой повышенную хрупкость стальных деталей. Наводороживание повышается при прогреве деталей до температуры 200 °С. Водород не только удаляется из металла основы, но и диффундирует из покрытия в основу.

- Наиболее эффективными заменителями токсичных цианистых электролитов являются **аммиакатные** электролиты, в которых цинк находится в виде комплексных катионов типа  $[Zn(NH_3)_n(H_2O)_m]^{2+}$ .

Восстановление цинка протекает при более отрицательном потенциале, чем в кислых электролитах. Аммиакатные соединения цинка получают при взаимодействии окиси цинка с аммонийными солями по реакции



Самый распространенный состав аммиакатного электролита, г/л, и режим работы следующие:

Оксид цинка .....	10–20
Хлористый аммоний .....	200–300
Борная кислота .....	25–30
Клей .....	1–2
рН .....	5,9–6,5
Температура, °С .....	15–25
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup> .....	0,5–1,0

Этот электролит используется при цинковании деталей насыпью в барабанах или колоколах. В стационарных ваннах при цинковании на подвесочных приспособлениях электролит подщелачивают до рН 7,2–7,5. В состав аммиакатных электролитов вводят буферные соединения для стабилизации величины рН в катодной зоне. В качестве буферных соединений используют борную кислоту или уксуснокислые соли.

В отличие от цианистых аммиакатные электролиты менее чувствительны к загрязнению органическими примесями и не разрушают футеровочные и изоляционные материалы. Содержание хлорид-ионов в больших количествах требует тщательной промывки изделий после цинкования, т.к. не отмытый Cl<sup>-</sup> вызывает коррозию цинкового покрытия. Основные неполадки при цинковании в аммиакатных электролитах приведены в табл. 3.5.

Для процесса кадмирования также предложены электролиты, содержащие различные комплексообразователи, приближающие свойства этих электролитов к токсичным цианистым, с целью замены последних.



Таблица 3.5

**Основные неполадки при цинковании  
в аммиакатных электролитах**

Неполадки	Причины	Способы устранения
Обильное газовыделение на деталях	Недостаток цинка в электролите	Добавить ZnO
Образование рыхлого белого осадка на анодах и на стенках ванны	Кристаллизация солей из-за понижения температуры	Подогреть электролит
Образование дендритов по краям деталей или губчатый цинк	Завышена плотность тока или понижена температура электролита	Понизить плотность тока или подогреть электролит
Темно-серый цвет осажженного цинка, а иногда и губчатость осадка	Наличие ионов электроположительных металлов (меди, свинца, ртути)	Ввести цинковую пыль в электролит (0,1 г/л) и проработать электролит током
Шероховатость осадка, на внутренних поверхностях покрытие отсутствует	Недостаток NH <sub>4</sub> Cl в электролите	Добавить NH <sub>4</sub> Cl по результатам анализа

Одним из таких электролитов является аммиакатный (хлористо-аммонийный) электролит, где кадмий находится в виде комплексного катиона  $[Cd(NH_3)_2]^{2+}$ . Состав, г/л, и режим работы электролита следующие:

Хлористый кадмий .....	40–50
Хлористый аммоний .....	200–250
Хлористый натрий .....	30–40
Столярный клей .....	1–2
Тиомочевина .....	0,5–1,5
pH .....	5,5– 6,0
Температура, °C .....	20–40
Плотность тока, A/дм <sup>2</sup> .....	0,8–2,0

• **Цинкатные** электролиты, как и аммиакатные, применяются для замены цианистых электролитов. Цинкатные электролиты получили широкое промышленное применение, так как они просты по составу, не ядовиты и обладают высокой рассеивающей способностью, приближающейся к рассеивающей способности цианистых электролитов.

В цинкатных электролитах цинк находится в виде комплексного аниона  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ , образующегося при растворении окиси цинка или гидрата окиси цинка в избытке едкого натра:



Кроме цинката натрия электролит содержит гидроксид натрия и блескообразующие добавки (полиэтиленполиамин, тиомочевина, фенолформальдегидная смола).

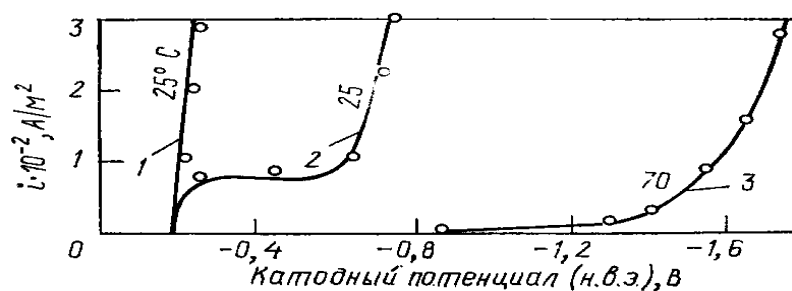
Цинкатный электролит без специальных добавок допускает работу лишь при невысоких плотностях тока и обладает склонностью к образованию губчатых и дендритных осадков.

Примерный состав цинкатного электролита следующий, г/л:

Оксид цинка .....	5
Гидроксид натрия .....	150
Полиэтиленполиамин .....	3–5
Тиомочевина .....	0,5–1

Разработаны составы цинкатных электролитов, содержащих органические вещества, из которых можно получить осадки хорошего качества в широком интервале плотностей тока. Например, в присутствии добавки 1 г/л полиэтилендимина катодные потенциалы сдвигаются резко в отрицательную сторону, и вследствие выделения водорода выход по току цинка уменьшается, что обуславливает равномерное распределение металла на катоде (рис. 3.5, кривая 2).

Аноды в щелочно-цианистых, аммиакатных и цинкатных электролитах должны быть из чистого электролитного цинка. Анодная плотность тока примерно равна катодной.



**Рис. 3.5. Поляризационные кривые электроосаждения олова из кислых и щелочных электролитов при 25 °С:**

**1 – 0,5 моль экв/л SnSO<sub>4</sub>, 1,8 моль экв/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;**

**2 – 0,5 моль экв/л SnSO<sub>4</sub>, 1,8 моль экв/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 г/л столярного клея, 10 г/л – о-крезола;**

**3 – 1,5 моль экв/л Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>, 0,25 моль/л NaOH**

Неполадки, встречающиеся при цинковании в цинкатоном электролите, аналогичны неполадкам, характерным для цианистого электролита.

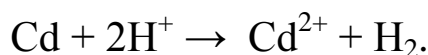
### **3.2.2. Осветление и хроматирование цинковых и кадмиевых покрытий**

Для сохранения внешнего вида, предохранения от коррозии и усиления защитных свойств после осаждения цинковые и кадмиевые покрытия изделия подвергают *осветлению* в 20–30 % растворе азотной кислоты и *хроматированию* в растворах триоксида хрома или дихромата натрия с добавкой серной или азотной кислоты. Операции осветления и хроматирования можно проводить как отдельно, так и совместно.

Хроматирование заключается в том, что при контакте кадмия с хромовокислым раствором происходит восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного по следующей реакции:



Одновременно с этим происходит частичное растворение кадмия:



Вследствие понижения кислотности раствора и гидролиза сернокислого трехвалентного хрома  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  на поверхности металла образуются гидроокись хрома и основные хроматы, которые создают на поверхности кадмия тонкую пленку нерастворимых соединений с общей формулой  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Кроме этих продуктов, в составе пленки обнаруживается в малых количествах  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Образующаяся таким образом хроматная пленка представляет собой соединения хрома и кадмия (хроматы) желтого и зеленого цветов, покрытие приобретает радужную золотисто-желтую окраску (т.н. характерные цвета побежалости). В результате такой обработки коррозионная стойкость покрытий при хранении и транспортировке значительно повышается.

Для одновременного осветления и хроматирования рекомендуется раствор состава, г/л:

$\text{HNO}_3$ .....	15–30
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .....	25–30
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	10–20
Температура, °C .....	15–30
Время, с .....	6–18

Наиболее распространенный раствор для хроматирования покрытий из цианистых ванн имеет следующие состав и режим работы:

Двуххромокислый натрий, г/л .....	200
Серная кислота (1,84), мл/л .....	10
Температура, °C .....	15–25
Продолжительность обработки, с .....	5–10

Для хроматирования цинковых покрытий, полученных из кислых ванн, применяют раствор следующего состава:

Хромовый ангидрид, г/л .....	150
Серная кислота (1,84), мл/л .....	20
Азотная кислота, мл/л .....	1,4–20
Температура, °C .....	15–20
Продолжительность обработки, с .....	5–10

После обработки детали тщательно промывают в холодной и теплой воде и сушат при температуре не выше 60 °С.

### 3.3. Оловянирование и свинцевание

Основные физико-химические и механические свойства олова и свинца представлены в табл. 3.6.

Таблица 3.6

#### Физико-химические и механические свойства олова и свинца

Свойства	Металл	
	Pb	Sn
Атомный номер	50	82
Атомная масса	118,69	207,2
Валентность	II, IV	II, IV
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	7280	11340
Температура плавления, °С	231,9	327,3
Удельное сопротивление при 20 °С, Ом/м	11,5·10 <sup>-8</sup>	20,7·10 <sup>-8</sup>
Электрохимический эквивалент, г/(А·ч)	Pb <sup>2+</sup> 3,8650	Sn <sup>2+</sup> 2,214 Sn <sup>4+</sup> 1,107
Твердость НВ, МПа:		
- металла	100–120	40
- электролитического покрытия	118–200	100
Стандартный потенциал, В	Pb ↔ Pb <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> -0,126	Sn <sup>2+</sup> ↔ Sn <sup>-</sup> + 2e <sup>-</sup> -0,136

**Олово** обладает высокой химической стойкостью, на воздухе окисляется медленно. Концентрированные растворы щелочей растворяют олово только при нагревании. Разбавленные растворы серной, соляной и азотной кислот взаимодействуют с оловом очень медленно, а сернистые соединения на него почти не действуют.

При пониженной температуре (ниже -13 °С) олово подвергается аллотропическому переходу из устойчивой при обычных условиях

$\beta$ -модификации в  $\alpha$ -форму (серое порошкообразное олово). В результате компактное олово превращается в серый порошок («оловянная чума»). Этот процесс можно предотвратить оплавлением олова или добавлением к нему других металлов, таких, как свинец, висмут, сурьма.

Олово на стали проявляет катодный характер защиты, так как потенциал его имеет более положительное значение по отношению к железу. Однако в среде органических кислот, содержащихся, например, во многих пищевых средах, олово образует комплексные соединения с ними, и потенциал его становится более электроотрицательным. В этих условиях олово является анодным покрытием и защищает железо электрохимически. Даже тонкие покрытия олова толщиной 0,5–1,5 мкм достаточно надежно защищают жести от коррозии в пищевых средах.

По отношению к железу олово (в атмосфере) является катодным покрытием, по отношению к деталям из медных сплавов — анодным. В присутствии органических веществ, содержащихся в пищевых продуктах, соках, пиве и т. п., в гальванической паре железо - олово растворяется олово и тем самым защищает железо от коррозии. Соединения олова, а также продукты коррозии олова безвредны для человеческого организма. Кроме того, при контакте с оловом пищевые продукты не меняют своего вкуса. Именно поэтому олово с давних лет используется в качестве покрытия жести для изготовления консервных банок и для покрытия деталей, имеющих отношение к хранению и приготовлению пищи. Оловянные покрытия наносятся горячим или электролитическим способом. Преимуществом электролитического способа оловянирования является получение более равномерного покрытия и более экономное расходование олова.

Оловянирование используют также для защиты медного кабеля от воздействия серы, содержащейся в резиновой изоляции. Ранее широко применявшийся горячий метод покрытия почти полностью вы-

теснен электрохимическим. При этом достигается существенная экономия дорогого и дефицитного олова. Недостатком оловянных покрытий на меди и ее сплавах является самопроизвольное образование нитевидных кристаллов («усов»). Этот процесс значительно замедляется при нанесении перед оловянированием тонкого слоя никеля.

Оловянные покрытия легко выдерживают штамповку, развальцовку, изгибы и чрезвычайно пластичны. Свежеосажденное олово легко паяется при применении спиртоканифольных флюсов, но через две-три недели способность к пайке ухудшается настолько, что детали необходимо подвергать вновь оловянированию или оплавлению. Сплавы олова с висмутом, свинцом, кобальтом, никелем и другими металлами характеризуются также хорошей способностью к пайке и сохраняют эту способность более длительное время, чем покрытие чистым оловом.

**Свинец** проявляет хорошую устойчивость в серной кислоте и сернистых соединениях. На этом основано применение свинцовых покрытий. Химическая стойкость свинцовых покрытий объясняется образованием сравнительно толстых защитных пленок, которые непосредственно защищают свинец. В серной кислоте, в частности, образуется защитная пленка сульфата свинца. Свинец, как и олово, для стали не является электрохимической защитой, так как нормальные потенциалы их электроположительнее потенциала железа. Однако при большой толщине (до 300 мкм), когда покрытие становится практически беспористым, свинцовые покрытия защищают детали из черных металлов в условиях непосредственного контакта с серной и хромовой кислотами и растворами их солей. Соединения свинца очень токсичны, и покрытие свинцом недопустимо для изделий бытового назначения.

В гальванотехнике свинцовые покрытия служат защитой подвесочных приспособлений от растворения при анодных процессах, происходящих при электрополировании в растворах серной, хромовой и

фосфорной кислот. Свинцевание применяется для покрытия дополнительных анодов, используемых при хромировании. Толщина свинцовых покрытий зависит от назначения покрытия и может изменяться от 50 до 2000 мкм.

### 3.3.1. Электролиты для оловянирования (лужения)

Электролиты, применяемые для оловянирования, можно разделить на кислые и щелочные. К кислым электролитам относятся сернокислые, хлоридфторидные и борфтороводородные. В них олово находится в виде двухвалентных соединений. К щелочным электролитам относятся станнатные и пиррофосфатные. В них олово присутствует в виде четырехвалентных соединений.

Различие в валентности олова обуславливает разную скорость его осаждения в кислых и щелочных электролитах: при одних и тех же плотностях тока олово в кислых электролитах осаждается в два раза быстрее, чем в щелочных. Однако структура осадков, полученных из кислых электролитов, крупнокристаллическая, а рассеивающая способность кислых электролитов значительно хуже, чем щелочных. В связи с этим для покрытия сложнопрофилированных деталей применяют щелочные электролиты, а для покрытия простых по конфигурации деталей – кислые.

● Из *кислых электролитов* оловянирования наиболее распространен *сернокислый* электролит, основными компонентами которого являются сульфат олова, серная кислота и органические поверхностно-активные вещества (клей, фенол, препарат ОС-20, желатин и др.). Сплошного покрытия не образуется. В отсутствие органических добавок нельзя получить доброкачественные осадки олова. В этом случае на катоде выделяются изолированные игольчатые кристаллы, дендритообразные рыхлые отложения. Это объясняется тем, что олово из кислых растворов выделяется на катоде из простых гидратированных ионов  $\text{Sn}^{2+}$  почти без поляризации по схеме  $\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$  (см. рис. 3.5, кривая 1).



Поверхностно-активные вещества, адсорбируясь на катоде, образуют сплошную пленку, которая затрудняет проникновение через нее и разряд ионов олова. В результате происходит резкое торможение процесса и катодные потенциалы значительно (на 0,4–0,5 В) смещаются в сторону электроотрицательных значений (см. рис. 3.5, кривая 2), при этом осадки получаются мелкозернистыми, плотными и гладкими. Поверхностно-активные вещества улучшают не только структуру покрытий, но и их рассеивающую способность.

Для предупреждения гидролиза солей олова, окисления олова до четырехвалентного состояния, а также для повышения электропроводности в электролит вводят значительное количество серной кислоты (50–100 г/л). При недостатке свободной кислоты образуются труднорастворимые гидраты или основные соли олова:  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{SnOHCl}$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_2\text{SO}_4$  и т.п.

Большая концентрация кислоты не отражается на выходе металла по току: он остается близким к 100 %, так как перенапряжение водорода на олове очень высокое.

Скорость осаждения олова из кислых электролитов выше, чем из щелочных, так как электрохимический эквивалент двухвалентного олова в два раза больше, чем четырехвалентного. Преимуществом кислых электролитов является также более высокая допустимая плотность тока и выход по току. В кислых электролитах с повышенным содержанием олова при перемешивании плотность тока может достигать  $30 \text{ А/дм}^2$ , например, при электрохимическом оловянировании стальной полосы в конвейерных автоматах.

Кислые электролиты работают при комнатной температуре, они просты по составу и достаточно устойчивы. Однако рассеивающая способность их ниже, чем щелочных, поэтому их используют для покрытия деталей простой и средней по сложности конфигурации.

Для оловянирования применяют обычно сульфатный электролит состава, г/л, и режима работы:

Сульфат олова	25–50
Серная кислота	50–100
Препарат ОС-20	2–5
Температура, °С	15–30
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	1–2

При перемешивании катодная плотность тока повышается до 4–5 А/дм<sup>2</sup>. Выход по току 90–95 %. Растворение оловянных анодов протекает без каких-либо осложнений с выходом по току, приближающимся к 100 %.

Более высокой рассеивающей способностью обладают *галогенидные электролиты*, которые применяются в производстве белой жести и для покрытия деталей сложной конфигурации. Состав электролита, г/л, следующий:

Хлористое олово (кристаллогидрат)	40–50
Соляная кислота	0,5–1,0
Фтористый натрий	50–60
Хлористый натрий	5,0–7,0
Желатин	1,0
Температура электролита, °С	20–25
Катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	2–3

Характерные неполадки, возникающие при работе с кислыми электролитами оловянирования, причины их возникновения и способы устранения приведены в табл. 3.7.

**Таблица 3.7**

**Неполадки при оловянировании в кислом электролите**

Неполадки	Причины	Способы устранения
1	2	3
Темные покрытия	Присутствие меди в электролите	Проработать электролит током при плотности тока 3–4 А/дм <sup>2</sup>
Образование нерастворимого осадка в ванне	Недостаток серной кислоты	Добавить кислоты

### Окончание табл. 3.7

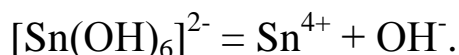
1	2	3
Газовыделение на анодах и налет черного цвета	Наличие в анодах примесей свинца	Заменить аноды
Покрытие рыхлое, с загаром на углах	Высокая плотность тока и пониженное содержание олова в электролите	Снизить плотность тока, добавить олово

● *Станнатные* электролиты для оловянирования, относящиеся к *щелочным электролитам*, обычно содержат комплексный станнат натрия  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  или калия  $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  и свободную щелочь  $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$  для предупреждения гидролиза комплексных солей олова и повышения электропроводности раствора.

Станнат натрия получается при взаимодействии тетрахлорида олова и щелочи:



Олово в растворе находится в четырехвалентном состоянии, образуя комплексный анион  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ , который диссоциирует по реакции



На катоде происходит реакция по схеме



Однако в ряде случаев олово в щелочном электролите частично может находиться в растворе в двухвалентном состоянии, в виде станнита  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ , который является вредной примесью, вызывающей образование губчатого осадка. Ионы двухвалентного олова разряжаются на катоде благодаря незначительной поляризации гораздо легче, чем четырехвалентные ионы, что является причиной отложения грубодисперсных осадков, поэтому следует избегать загрязнения раствора станнитом. При накоплении станнита более 0,005 н следует окислять его в станнат добавлением в электролит перекиси водорода.

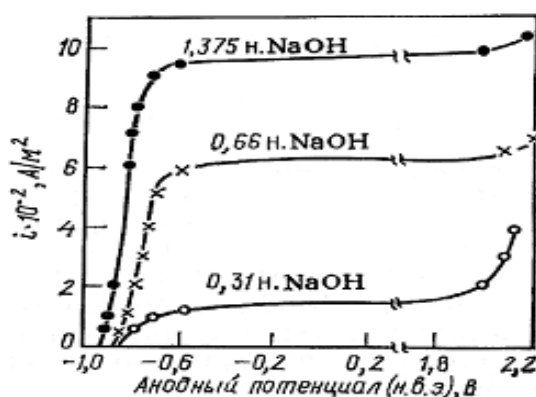
Электроосаждение олова из комплексных анионов  $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$  протекает при высокой катодной поляризации (400–600 МВ) (см. рис. 3.5, кривая 3), что способствует образованию плотных мелкокристаллических осадков олова.

Как видно из рис. 3.6, выход олова по току из станнатных электролитов ниже, чем из кислых растворов, и сильно уменьшается с повышением плотности тока. Электропроводность станнатного электролита высокая благодаря наличию щелочи. Таким образом, в станнатных электролитах ярко выражены все факторы, обуславливающие равномерное распределение тока и металла по поверхности катода. Поэтому станнатные электролиты можно применять для покрытия деталей с профилем любой сложности.

Осадки хорошего качества получают только при температуре электролита 60–70 °С, при более низкой температуре образуются рыхлые губчатые осадки.

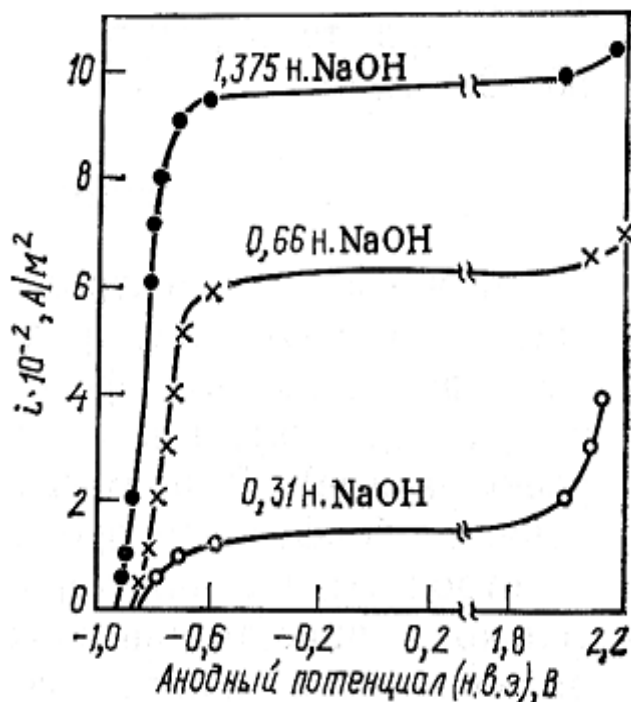
Из калийстаннатного электролита олово осаждается в более широком интервале плотностей тока и с более высоким выходом по току. Это объясняется лучшей растворимостью  $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  и лучшей электропроводностью КОН по сравнению с NaOH.

Анодный процесс при оловянировании из щелочных электролитов имеет особенности. При низких плотностях тока аноды из олова растворяются с образованием ионов  $\text{Sn}^{2+}$  по схеме  $\text{Sn} = \text{Sn}^{2+} + 2e$ , которые оказывают вредное влияние на катодный процесс. Если анодная плотность тока достаточна (3–4 А/дм<sup>2</sup>), то анод начинает растворяться с образованием четырехвалентных ионов олова:  $\text{Sn} = \text{Sn}^{4+} + 4e$ .



**Рис. 3.6. Влияние состава щелочного электролита на катодный выход олова по току при различных плотностях тока:**  
 1 – 0,5; 2 – 1,1; 3 – 2,2; 4 – 3,5 А/дм<sup>2</sup>  
 (температура электролита 65 °С)

Об этом можно судить и по внешнему виду оловянных анодов, которые частично пассивируются, покрываясь окисной пленкой золотисто-желтого цвета. Наличие этой пленки на оловянных анодах свидетельствует о нормальном растворении анодов в виде  $\text{Sn}^{4+}$ . Можно применять также комбинированные аноды: растворимые из олова и нерастворимые из нержавеющей стали, на которых происходит окисление  $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ . При слишком высокой анодной плотности тока растворение олова вообще прекращается и на аноде идет разряд ионов  $\text{OH}^-$  с выделением газообразного кислорода. Как видно из рис. 3.7, с повышением концентрации щелочи в электролите плотность тока, при которой наступает пассивирование анодов, увеличивается.



**Рис. 3.7. Влияние концентрации свободной щелочи в станнатном электролите на зависимость анодного потенциала плотности тока (температура электролита 70 °С)**

При слишком высокой анодной плотности тока наступает полное пассивирование анодов и начинается процесс выделения кислорода. Для нормального растворения анодов содержание свободной щелочи поддерживается в определенных пределах. Избыток щелочи NaOH необходим в электролите для предупреждения гидролиза станната, однако чрезмерный избыток может значительно снизить выход по току. В результате взаимодействия щелочи с  $\text{CO}_2$  из атмосферы в электролите накапливаются карбонаты, которые при концентрации до 150 г/л не оказывают существенного влияния на процесс.

Хорошего качества осадки получают из станнатных электролитов при повышенной температуре (60–70 °С), а при комнатной температуре на катоде образуется губка. Выход по току в щелочных электролитах значительно ниже, чем в кислых, и сильно снижается с повышением плотности тока. Приводить к загрязнению электролита двухвалентными ионами олова (станнит) может низкая анодная плотность.

Слишком большой избыток щелочи может снижать выход металла по току и предел допустимой плотности тока на катоде. Поэтому рекомендуется при содержании станната 30, 60 г/л и более концентрацию свободной щелочи поддерживать 10, 15 и 20 г/л соответственно.

Для оловянирования деталей сложной конфигурации из станнатного электролита обычно применяют электролит состава, г/л:

$\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ .....	45–90
$\text{NaOH}_{\text{своб}}$ .....	7–17
$\text{CH}_3\text{COONa}$ .....	15
Температура, °С .....	60–80
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup> .....	0,50–2

Рекомендуется периодически добавлять в электролит 1–2 мл/л перекиси водорода для окисления образующегося двухвалентного олова или прорабатывать электролит с запассивированными оловянными анодами. Проработка осуществляется при анодной плотности тока 4–5 А/дм<sup>2</sup> и температуре 60–70 °С. В качестве катодов используют стальные листы, площадь поверхности которых в 45 раз меньше площади поверхности анодов. В процессе проработки оловянные аноды должны стать золотисто-желтого цвета.

Основные неполадки при оловянировании в станнатном электролите и причины их возникновения приведены в табл. 3.8.

При длительной работе электролитов оловянирования вследствие корректирования электролита хлористыми солями олова и поглощения углекислого газа из воздуха происходит накопление карбонатов и хлоридов в электролите.

Таблица 3.8

## Неполадки при оловянировании в станнатном электролите

Неполадки	Причины	Способы устранения
Помутнение электролита и выпадение белого осадка	Недостаток щелочи в электролите	Добавить щелочь
Темные губчатые осадки	Высокая плотность тока, низкая температура электролита, большое содержание щелочи и двухвалентного олова (более 1 г/л)	Снизить плотность тока, повысить температуру электролита, уменьшить содержание щелочи и окислить двухвалентное олово до четырехвалентного
Потемнение анодов	Высокая или низкая анодная плотность тока	Снизить или повысить анодную плотность тока
Малая скорость осаждения олова и бурное газовыделение на катоде	Избыток щелочи или недостаток солей олова	Уменьшить содержание щелочи или добавить соли олова

Электролиты оловянирования необходимо заменить новыми при накоплении этих солей свыше 70 г/л, предварительно осадив олово из отработанного электролита. Большие перспективы заменить щелочные электролиты при оловянировании имеют пирофосфатные электролиты, однако широкого промышленного применения они пока не имеют.

Для повышения химической стойкости электрохимически осажденное олово подвергают оплавлению. Оплавлению легче поддаются осадки олова, полученные из щелочных электролитов. Перед оплавлением оловянированная поверхность обрабатывается 5–6 % водным раствором флюса (три части хлористого цинка и одна часть хлористого аммония) и сушится на воздухе. Затем деталь выдерживают при 550–600 °С в печи несколько секунд для оплавления, отмывают от остатков флюса и сушат горячим воздухом. Применяется также оплавление оловянных покрытий в нагретом глицерине при температуре 250–270 °С в течение 0,5–2 мин.

Для декоративных целей детали подвергаются оплавлению при температуре 280–350 °С и охлаждаются. Затем производится повторное оловянирование тонким слоем в том же электролите, которое выявляет структуру подслоя, что придает поверхности узорчатый рисунок, похожий на изморозь на стекле. С помощью цветных лаков можно улучшить защитно-декоративные свойства покрытия. Примером этого может служить оловянное покрытие «Кристаллит». Оловянирование осуществляется в обычных кислых электролитах толщиной 4–5 мкм с учетом того, что при толщине менее 3 мкм олово почти все окисляется при термообработке, а при толщине более 5 мкм происходит каплеобразование при оплавлении. Проявление кристаллического узора осуществляется повторным лужением в кислом электролите при катодной плотности тока 0,1–0,4 А/дм<sup>2</sup> и выдержке 10–20 мин.

С забракованных оловянированных деталей из-за высокой стоимости олова необходимо удалять олово для повторного использования. Самым эффективным способом регенерации олова является электрохимический способ анодного растворения в растворе едкого натрия (70–90 г/л), нагретом до 60–70°С. Забракованные детали загружают в специальные стальные сетки-корзины и навешивают на анодную штангу, а в качестве катодов применяют стальные листы. Олово переходит в электролит в виде двухвалентного олова и осаждается на катоде.

### 3.3.2. Электролиты для свинцевания

Известно много электролитов для свинцевания как кислых (борфтороводородные, кремнефтороводородные, перхлоратные, фенолсульфоновые, сульфаматные, ацетатные), так и щелочных (плюмбитные, пирофосфатные). В промышленности применяют в основном борфтороводородные и фенолсульфоновые электролиты. Осадки хорошего качества получаются только в присутствии органических добавок – регуляторов роста кристаллов (клей, желатин и др.).



Свинец в электролите находится в виде солей борфтороводородной  $Pb(BF_4)_2$  или фенолсульфоновой  $Pb(НОС_6H_4SO_3)_2$  кислот, от концентрации которых зависит допустимая плотность тока. Увеличение концентрации соли свинца в сочетании с перемешиванием электролита позволяет увеличить плотность тока от 0,5–2 А/дм<sup>2</sup> до 4 А/дм<sup>2</sup>, что также позволяет наносить толстые свинцовые покрытия. В электролите необходим избыток соответствующей кислоты  $НВF_4$  или  $ОНС_6H_4SO_3H$  для предупреждения гидролиза солей свинца. При повышении концентрации  $НВF_4$  также возрастают электропроводность электролита и поляризуемость катода, несколько увеличивается рассеивающая способность, осадки становятся более мелкокристаллическими.

Для свинцевания обычно применяют электролиты состава, г/л:

**Борфтороводородный**

$Pb(BF_4)_2$ .....	125–200
$НВF_4$ .....	40–60
Клей столярный .....	0,5–1

**Фенолсульфоновый**

$Pb(НОС_6H_4SO_3)_2$ .....	170–180
$НОС_6H_4SO_3H_{своб}$ .....	20–25
Клей столярный .....	0,4–0,5

Электролиз проводят при температуре электролита 15–30 °С и плотности тока 0,5–2 А/дм<sup>2</sup>. Аноды выполняют из чистого свинца; соотношение анодной к катодной поверхности 1:1.

Фторборатный электролит обладает относительно низкой рассеивающей способностью и склонностью к дендритообразованию. Добавка столярного клея обеспечивает образование плотных мелкокристаллических покрытий. Катодный и анодный выходы по току близки к 100 %.

Кремнефтористоводородные электролиты во многом сходны с борфтористоводородными. Основной компонент электролита – кремнефтористоводородная кислота является отходом в производстве суперфосфата.

Стоимость ее меньше борфтористоводородной кислоты.

К основным неполадкам при свинцевании относится образование крупнокристаллического осадка, что может произойти при пониженном содержании свободной кислоты и клея в электролите. Плохое сцепление свинца с металлом основы может иметь место при плохой подготовке перед покрытием или из-за наводороживания поверхности деталей перед покрытием. Высокая плотность тока и избыток свободной кислоты вызывают наросты на краях и значительное газовыделение водорода на катодах при электролизе.

### 3.4. Меднение, никелирование, хромирование

Медные, никелевые и хромовые покрытия предназначены главным образом для защитно-декоративной отделки изделий, когда одновременно с защитой от коррозии необходимо улучшить их внешний вид. Типичными защитно-декоративными покрытиями являются многослойные покрытия никель – хром, медь – никель и медь – никель – хром.

Изделия из стали, цинковых сплавов и других металлов и сплавов покрывают медью (20–35 мкм), никелем (10–20 мкм) и хромом (0,25–1 мкм). Покрытия никелем стали, меди или ее сплавов без внешнего слоя хрома могут надежно служить только в легких условиях эксплуатации изделий.

Основные физико-химические и механические свойства меди, никеля и хрома представлены в табл. 3.9.

На воздухе во влажной атмосфере *медь* легко окисляется, покрываясь слоем оксидов и основных солей, поэтому в качестве самостоятельного покрытия без дополнительной обработки не применяется ни для защиты стальных деталей от коррозии, ни для декоративных целей.

Таблица 3.9

**Основные физико-химические  
и механические свойства меди, никеля и хрома**

Свойства	Металл		
	Cu	Ni	Cr
Атомный номер	29	28	24
Атомная масса	63,546	58,70	51,996
Валентность	I, II	I, II, III, IV	I, III, IV, VI
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	8920	8900	7160
Температура плавления, °С	1083	1452	1893
Удельное сопротивление при 20 °С, Ом·м	$1,67 \cdot 10^{-8}$	$6,84 \cdot 10^{-8}$	$3,9 \cdot 10^{-8}$
Электрохимический эквивалент, г/(А·ч)	Cu <sup>+</sup> 2,372 Cu <sup>2+</sup> 1,186	Ni <sup>2+</sup> 1,0950	Cr <sup>3+</sup> 0,647 Cr <sup>6+</sup> 0,324
Твердость $H_B$ , МПа: - металла - покрытия	600–1500 5398–6370	1500–6500 2940–3930	800 10000
Стандартный потенциал, В	$Cu \leftrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ 0,337	$Ni \leftrightarrow Ni^{2+} + 2e^-$ -0,250	$Cr \leftrightarrow Cr^{3+} + 3e^-$ -0,744

По электрохимическим свойствам медь по отношению к железу является катодным покрытием и поэтому не может защитить железо от коррозии. Вследствие этого наиболее широкое распространение электролитические осадки меди получили в качестве подслоя, наносимого перед никелированием и хромированием стали и цинковых сплавов. Как самостоятельное покрытие медь применяется при углеродистой цементации и в гальванопластике для получения металлических копий. В настоящее время электроосаждение меди стали широко применять для получения функциональных покрытий в радиоэлектронной промышленности при производстве печатных плат.

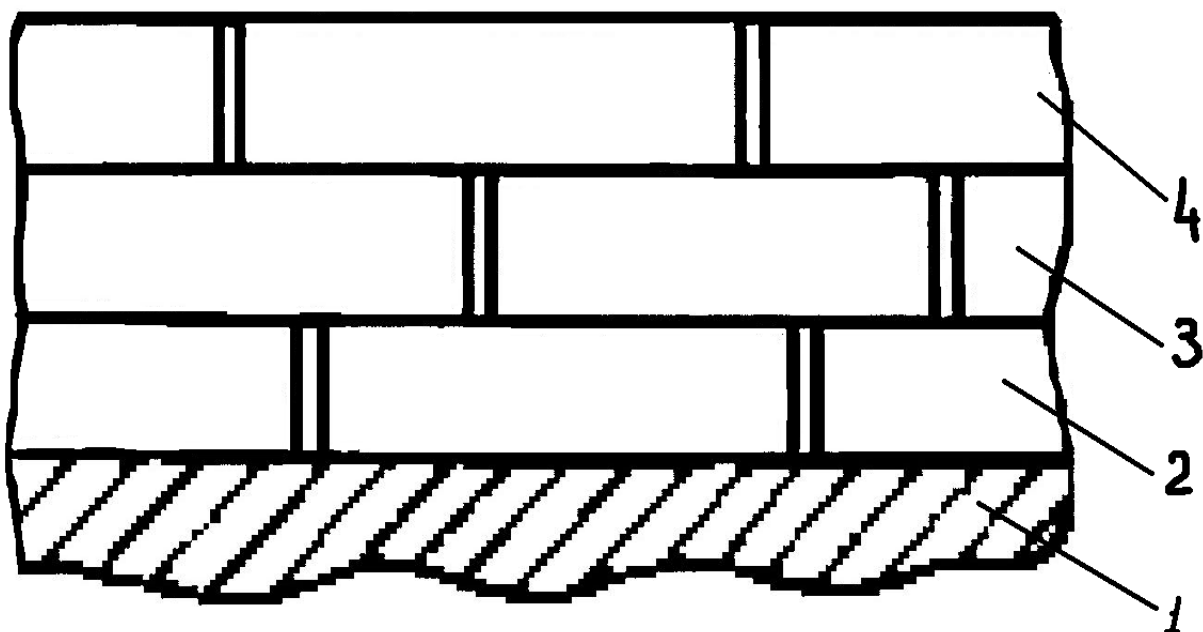
Покрытие *никелем* используют для защиты от коррозии и для декоративной отделки деталей автомобилей, велосипедов, различных приборов, хирургических инструментов, предметов домашнего обихода и т.д. Никель, легко пассивируясь на воздухе, покрывается тонкой пленкой, почти не изменяющей блеска и предохраняющей его от воздействия окружающей среды. Поэтому никель отличается высокой коррозионной стойкостью на воздухе, в растворах щелочей и некоторых кислот благодаря сильно выраженной способности к пассивированию. Никелированные детали лучше противостоят истиранию, чем покрытые медью, так как электролитический никель в 2–3 раза тверже меди и латуни.

Никелевое покрытие проявляет катодный характер защиты относительно железа и его сплавов, так как его потенциал положительнее, чем у железа, т.е. оказывает только механическую защиту. В тонких слоях (1–3 мкм) никелевые покрытия пористы. Невидимые глазу поры становятся очагами коррозионных поражений, если коррозионный агент проникает к основному металлу. Пористость почти полностью устраняется лишь при толщине 22–30 мкм.

Наиболее эффективными являются многослойные (2–3 слоя) никелевые покрытия, защитная способность которых намного выше однослойных благодаря электрохимической защите внутри никелевых слоев и механической защите, обусловленной различной структурой слоев никеля. Распространены двух- и трехслойные покрытия матовым и блестящим никелем, в которых сочетаются первый слой, не содержащий серы, и последующие слои с включением различного количества серы, которые получают из электролитов с серосодержащими выравнивающими органическими добавками. Так как потенциал никеля, содержащего серу, имеет более отрицательное значение, чем потенциал никеля без включения серы, второй слой электрохимически (анодно) защищает от коррозии первый слой никеля, и таким образом обеспечивается более высокая защитная способность покрытия в целом.

Для уменьшения пористости никелевого покрытия на стали осаждают сначала слой меди, а затем никеля, а также применяют трехслойное покрытие никель – медь – никель. Уменьшение пористости в таких случаях объясняется тем, что поры одного слоя не совпадают с порами другого слоя (рис. 3.8).

Медные и никелевые покрытия можно получать блестящими вследствие того, что в процессе осаждения сглаживается микрорельеф основного металла. При этом сокращается объем трудоемких операций механической подготовки поверхности (шлифование и полирование) до и после нанесения слоя никеля, улучшаются условия труда, а также экономические показатели процесса.



**Рис. 3.8. Пористость в многослойном покрытии:**

**1 – основа – сталь; 2 – матовое никелевое покрытие; 3 – медное покрытие;  
4 – блестящее никелевое покрытие**

Никелированные детали лучше противостоят истиранию, чем покрытые медью, так как электролитический никель в 2–3 раза тверже меди и латуни. Никелирование широко применяется в гальванотехнике не только для защитно-декоративной отделки изделий, но и для защиты химической аппаратуры от действия щелочных раство-

ров, а в полиграфическом производстве – для повышения поверхностной твердости и сопротивления износа гартовых стереотипов и клише. Никелирование используют также в гальванопластике.

*Хром* является активным металлом и, хотя относится к электроотрицательным металлам, на воздухе и в окислительных средах он может сильно пассивироваться. Его потенциал при этом становится + 1,19 В, благодаря чему хром приобретает свойства благородных металлов: коррозионную стойкость, устойчивость в органических кислотах, в растворах щелочей, азотной кислоте, в среде серы и ее соединений. Пассивная пленка оксида предохраняет хромовое покрытие от потускнения – на воздухе хром сохраняет блеск. Хромовые покрытия растворяются в горячей серной и хлороводородной кислотах (при комнатной температуре).

Но при химической стойкости хромовые покрытия отличаются пористостью и не защищают надежно железо от коррозии, так как в гальванической паре железо – хром последний является катодом.

Хромовые покрытия бывают защитно-декоративные и специальные. Защитно-декоративные блестящие хромовые покрытия толщиной до 1 мкм наносят на подслои меди или никеля. Для этих целей непосредственно на сталь хром не осаждают ввиду того, что в оголенных местах, порах и трещинах сталь будет разрушаться, так как она является анодом по отношению к хрому. Защитно-декоративное хромирование широко применяется для покрытия частей автомобилей, мотоциклов, велосипедов, вагонов, при изготовлении различных приборов и т.д.

Высокая твердость, низкий коэффициент трения, жаростойкость и высокая коррозионная стойкость обеспечивают деталям, покрытым хромом, высокую износостойкость. Специальные хромовые покрытия толщиной 0,005–1 мм предназначены для улучшения механических свойств поверхности стали.

### 3.4.1. Электролиты для меднения

Электролиты меднения делятся на два основных типа: кислые и щелочные. К кислым электролитам относятся сернокислые, фторборатные, кремнефторидные и сульфаминовые. К щелочным электролитам относятся цианидные, пирофосфатные и железистосинеродистые электролиты.

Наиболее широкое использование из кислых электролитов в промышленности имеют сернокислые электролиты, которые дешевы, просты по составу, устойчивы при работе и допускают высокие плотности тока. Недостатками кислых электролитов являются их незначительная рассеивающая способность, невозможность непосредственного покрытия в них железа, цинка и их сплавов вследствие контактного выделения меди.

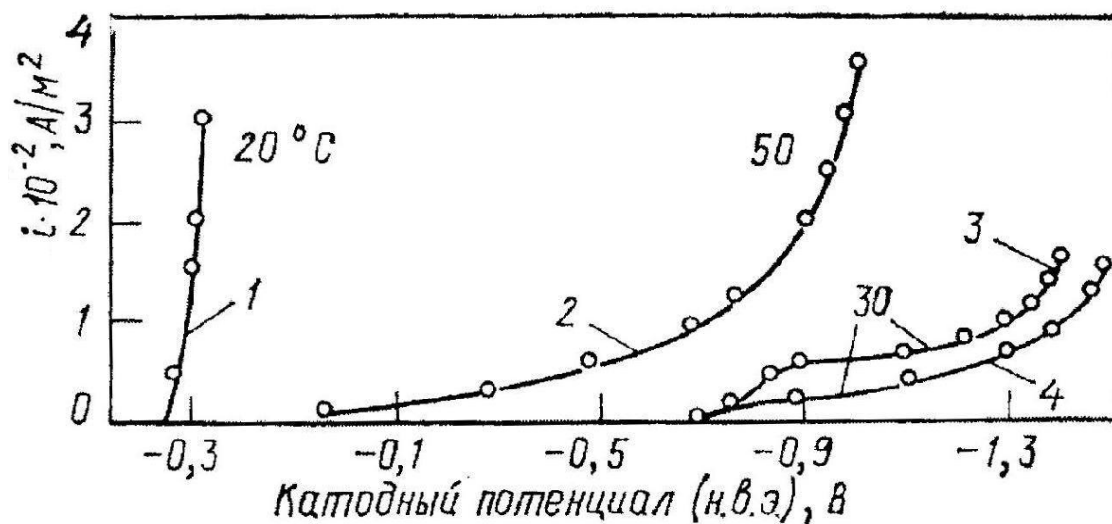
● В *кислых* электролитах медь находится в виде гидратированных ионов, разряд их на катоде протекает без особых затруднений, и поэтому катодная поляризация незначительна (рис. 3.9, кривая 1). Медь присутствует в растворе в форме ионов двухвалентной меди. Процесс разряда их на катоде выглядит следующим образом:



Благодаря тому, что стандартный электродный потенциал меди положительнее, водород на катоде не выделяется и выход по току практически близок к 100 %, особенно при проведении электролиза в условиях повышенной температуры и перемешивания электролита.

В кислом электролите медь (анод) растворяется с образованием в растворе двухвалентных ионов, которые восстанавливаются на катоде. Это видно из значений стандартных электродных потенциалов меди:  $\text{Cu}/\text{Cu}^+ = -0,51 \text{ В}$ ;  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+} = +0,337 \text{ В}$ ;  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+} = +0,15 \text{ В}$ . Однако в растворе в присутствии металлической меди протекает реакция диспропорционирования





**Рис. 3.9. Поляризационные кривые электроосаждения меди из различных электролитов:**

- 1 – 1,5 моль экв/л  $\text{CuSO}_4$ , 1,5 моль экв/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
- 2 – 0,72 моль экв/л  $\text{CuSO}_4$ , 3,85 моль экв/л  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7(\text{общ})$ ;
- 3 – 0,94 моль/л  $\text{CuCN}$ , 0,20 моль/л  $\text{NaCN}(\text{общ})$ ;
- 4 – 0,94 моль/л  $\text{CuCN}$ , 0,45 моль/л  $\text{NaCN}(\text{общ})$

В результате этой реакции в растворе появляется небольшое количество ионов одновалентной меди (около  $10^{-3}$  моль/л). С повышением температуры и понижением кислотности электролита концентрация  $\text{Cu}^+$  увеличивается, и выпадает губчатая металлическая медь (реакция сдвигается влево), которая ухудшает качество осадка меди на катоде. При высокой кислотности не происходит накопления ионов  $\text{Cu}^+$ , так как одновалентная медь окисляется кислородом воздуха:



Наряду с этим с повышением содержания кислоты увеличивается электропроводность раствора и, следовательно, снижается напряжение на ванне. При недостатке кислоты возможен гидролиз соли одновалентной меди с образованием оксида  $\text{Cu}_2\text{O}$ , который загрязняет электрохимический осадок:

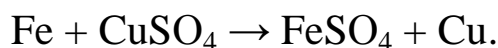




Осадки меди имеют крупнокристаллическую структуру, но они плотные и компактные.

Распределение тока и металла по поверхности катода сложного профиля неравномерное, что является большим недостатком кислых электролитов.

Кроме того, в кислых электролитах происходит контактное выделение меди на металлах с отрицательными значениями электродных потенциалов (сталь, сплавы цинка и др.). В момент погружения, например, стальных деталей в электролит железо вытесняет медь из раствора по реакции



Выделяющаяся на поверхности стали контактная медь непрочно связана с основой, поэтому при последующем электролизе образуется медное покрытие, легко отслаивающееся от основы. Поэтому перед меднением из кислого электролита на детали из стали или цинкового сплава необходимо наносить тонкий слой меди из цианидного электролита или слой никеля.

*Сернокислые электролиты* для меднения просты, устойчивы и не требуют частой смены состава. Примерный состав сернокислого электролита для меднения, г/л:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .....	150–250
$\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	50–70

Электролиз проводят при температуре электролита 25–45 °С и плотности тока 1–6 А/дм<sup>2</sup>. При плотности тока выше 2 А/дм<sup>2</sup> электролит необходимо перемешивать.

Более высокое содержание меди в электролите не рекомендуется, так как при более высокой концентрации медного купороса он может выпадать в виде кристаллов в осадок, выделяясь в первую очередь на анодах, которые перестают растворяться. Серная кислота добавляется для повышения электропроводности электролита и способствует образованию более мелкокристаллических осадков.

В качестве блескообразующих добавок используются различные органические соединения (нафталиндисульфокислота, карбамид, тиокарбамид, сульфирол-8, полиакриламид, производные аминов и т.д.). Процесс осуществляют при 20–50 °С. Катодная плотность тока 2–5 А/дм<sup>2</sup>, выход по току 95–98 %. Плотность тока можно увеличить до 10–20 А/дм<sup>2</sup> при перемешивании электролита (воздушном или механическом).

Наиболее эффективными блескообразующими добавками являются препараты БС-1 и БС-2, а также Лимеда Л-2А, которые вводят специальные электролит вместе с NaCl в количестве 0,03–0,15 г/л.

Из примесей больше всего в электролите железа, накапливающегося за счет стальных деталей, упавших на дно ванны. Допустимая концентрация железа в электролите составляет не более 20 г/л. Присутствие в электролите никеля и цинка на ход процесса меднения и качество покрытия вредного влияния не оказывает.

Аноды для меднения изготавливают из чистой рафинированной меди (99,9 %), которая содержит не более 0,1 % примесей. Промышленность выпускает холоднокатаные и горячекатаные аноды из меди марок М1 и АМФ в форме пластин толщиной соответственно 2–10 и 5–15 мм, шириной до 500 и длиной до 2000 мм.

Неполадки при меднении в сернокислом электролите приведены в табл. 3.10.

При использовании блескообразующих добавок рекомендуют применять фосфорсодержащую медь (0,02–0,07 % Р) марки АМФ, которая в виде кусков размером 25×25×10 мм загружается в титановые перфорированные корзины с чехлами из полипропиленовой ткани.

**Таблица 3.10**

**Неполадки при меднении в сернокислом электролите**

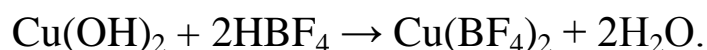
Неполадки	Причины	Способы устранения
Вздутие и отслаивание медного слоя	Плохая подготовка	Улучшить подготовку поверхности
Грубая, шероховатая поверхность медного покрытия	Загрязнение электролита механическими примесями	Отшлифовать электролит
Темно-красные участки поверхности на выступах и кромках деталей	Высокая плотность тока	Снизить плотность тока или ввести перемешивание
Появление блестящих полос на поверхности медного покрытия	Загрязнение электролита органическими соединениями, полировочной пастой	Очистить электролит активированным углем или кипятить с добавкой 1 г/л перманганата калия
Черные и коричневые полосы на поверхности медного покрытия	Загрязнение электролита примесями тяжелых металлов (мышьяк, сурьма и др.)	Проработать электролит под током
Кристаллизация медного купороса на дне ванны	Чрезмерно высокая концентрация медного купороса в электролите	Отлить часть электролита и разбавить оставшийся электролит водой

Для ускоренного меднения рекомендуется фторборатный электролит следующего состава, г/л, и режима работы:

Фторборат меди .....	220–230
Борная кислота .....	15–16
Борфтористоводородная кислота .....	2–3
РН .....	1,2–1,7
Температура, °С .....	60–70
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup> .....	25–50
Выход по току, % .....	98–100

Основным недостатком этого электролита является невозможность непосредственного меднения стальных деталей. Фторборатные электролиты имеют высокую устойчивость раствора, большую растворимость соли и дают возможность проводить процесс при высоких плотностях тока (до 30–35 А/дм<sup>2</sup>). Широкого применения фторборатные электролиты не получили из-за их высокой стоимости.

При приготовлении фторборатного электролита сначала приготавливают свежесажженный гидрат окиси меди приливанием разбавленного раствора каустической соды к расчетному количеству растворенного медного купороса, не допуская перегревания осадка и перехода его в черную окись меди. Полученный осадок декантируют, промывают для удаления избытка щелочи и растворяют в ранее приготовленной борфтористоводородной кислоте. Эта реакция идет по следующему уравнению:



Полученный раствор фторбората меди подкисляют раствором борфтористоводородной кислоты до требуемого значения рН и добавляют борную кислоту для предотвращения гидролиза. Полученный электролит доливают по расчету водой и не прорабатывают.

Аналогичны фторборатным электролитам по своим свойствам кремнефторидные электролиты со следующими составом, г/л, и режимом электролиза:

Кремнефторид меди .....	250–300
Кремнефтористоводородная кислота .....	10–15
Температура, °С .....	15–60
Катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup> .....	8–10

Катодная плотность тока может быть увеличена за счет перемешивания и увеличения температуры.

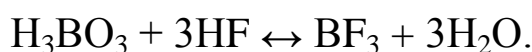
*Борфтороводородные электролиты* для меднения состоят из медной соли борфтороводородной кислоты, борфтороводородной и борной кислот. Растворимость борфторида меди значительно выше,

чем сульфата, поэтому допустимые плотности тока в этих электролитах более высокие, особенно при перемешивании. Структура осадков меди, получаемых из борфтороводородных электролитов, лучше, чем медных осадков, выделяемых из других кислых электролитов, но рассеивающая способность электролита невысокая.

Примерный состав борфтороводородного электролита для меднения, г/л:

Cu(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	225–450
HBF <sub>4</sub> .....	15–30
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> .....	20–30

Борная кислота необходима для связывания ионов фтора, образующихся в результате частичного гидролиза HBF<sub>4</sub>:



Для приготовления электролита карбонат меди растворяют в борфтороводородной кислоте, после чего добавляют борную кислоту. Кислотность электролита должна быть в пределах pH = 0,8÷1,7; температура 25–50 °С, плотность тока до 20–30 × 10<sup>2</sup> А/м<sup>2</sup>.

● В **комплексных** электролитах для меднения медь находится в растворе в виде комплексных анионов (цианидные, пирофосфатные) или комплексных катионов (сульфатно-аммониевые, этилендиаминные). Равновесные и катодные потенциалы в комплексных электролитах сдвинуты в область отрицательных значений, причем катодная поляризация наибольшая в цианидных электролитах, особенно при избытке цианида (см. рис. 3.9, кривые 3, 4).

Осадки, выделяемые из цианидных электролитов, очень мелкозернистые, и рассеивающая способность электролита высокая. Поэтому цианидные электролиты незаменимы при покрытии деталей сложнейшего рельефа. Формированию мелкозернистой структуры способствует также уменьшение выхода меди по току с повышением плотности тока (рис. 3.10). В цианидных электролитах основными компонентами являются цианид меди CuCN и цианид натрия NaCN или калия KCN.

При растворении этих компонентов образуются комплексные соединения одновалентной меди, при электролизе которых на катоде осаждается металлическая медь. Комплексные соединения образуются по следующей схеме:



Комплексные анионы  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$  диссоциируют, и в зависимости от температуры, соотношения концентрации Cu и  $\text{CN}^-$  и значения pH в растворе устанавливается равновесие между различными формами анионов:



Константы нестойкости комплексных цианидов очень малы, поэтому концентрация простых ионов меди незначительна.

Необходимо, чтобы, кроме цианида, который связан с медью в комплексном соединении  $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$ , электролит содержал простой цианид  $\text{NaCN}$  для предупреждения гидролиза комплексов меди и обеспечения нормального растворения анодов. При недостатке простого цианида аноды пассивируются, покрываясь пленкой малорастворимых солей. При этом содержание меди в растворе быстро уменьшается, снижается выход по току и ухудшается качество осадка. Когда необходимо процесс вести интенсивно, т. е. при повышен-

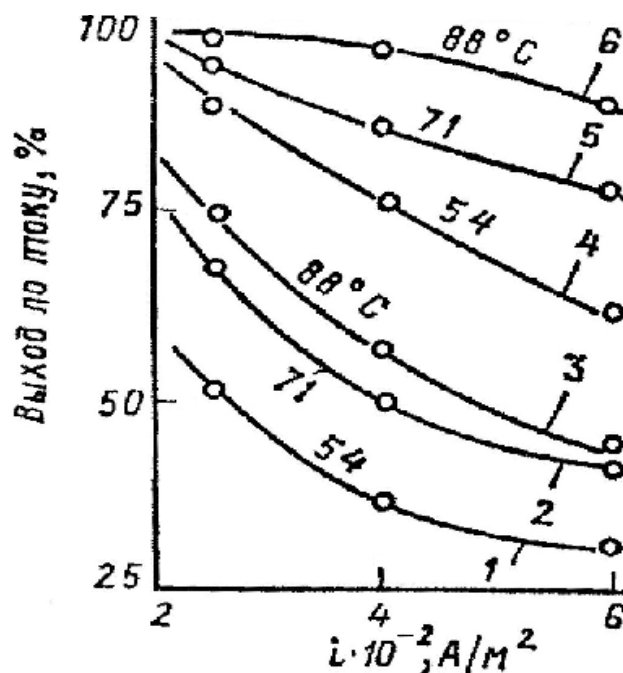


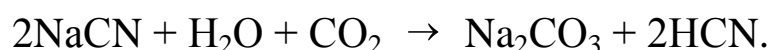
Рис. 3.10. Влияние состава медного цианидного электролита, температуры и плотности тока на выход металла по току.

Состав электролита:

- 1, 2, 3 – 26,2 г/л  $\text{CuCN}$ , 34,5 г/л  $\text{NaCN}$ , 60 г/л сегнетовой соли, 30 г/л  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  
4, 5, 6 – 41,2 г/л  $\text{CuCN}$ , 51 г/л  $\text{NaCN}$ , 60 г/л сегнетовой соли, 30 г/л  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

ной температуре и высокой плотности тока, концентрацию простого цианида снижают до 5–10 г/л. В этом случае в раствор добавляют депассиваторы анодов, например сегнетову соль  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (30–60 г/л) или роданид калия  $\text{KCNS}$  (10–15 г/л). Кроме того, для повышения электропроводности в электролит вводят небольшое количество щелочи.

В результате взаимодействия цианида с диоксидом углерода в цианидных электролитах обычно накапливаются карбонаты и выделяется циановодород:



Циановодород сильно ядовит, поэтому цианидные электролиты очень токсичны, что является большим недостатком, ограничивающим их применение.

Если электролиз ведут при температуре до 40–50 °С, плотность тока может быть повышена до 300 А/м<sup>2</sup>, при этом скорость осаждения меди значительно увеличивается. Однако следует учитывать, что при этих условиях ускоряется разложение простого цианида с образованием циановодорода, поэтому электролиз следует проводить в условиях сильно действующей вентиляции.

Весьма положительное влияние на качество осадка меди оказывает применение реверсированного тока: осадки становятся более гладкими, ровными, полублестящими. При плотностях тока более 200 А/м<sup>2</sup> осадки обрабатывают реверсированным током при отношении времени обработки на катоде к времени обработки на аноде 10:1.

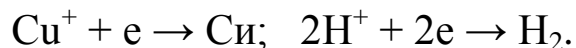
Примерный состав цианидного электролита для меднения, в г/л:

$\text{CuCN}$ .....	50–70
$\text{NaOH}$ .....	10–15
$\text{NaCN}$ .....	5–10
Сегнетова соль .....	30–60
Температура, °С .....	40–50
Плотность тока, А/м <sup>2</sup> .....	100–500
Выход по току, % .....	70–80

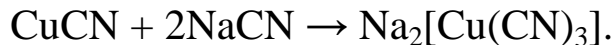
Несмотря на токсичность и недостаточную устойчивость, цианидные электролиты довольно широко применяются в промышленности благодаря следующим преимуществам: мелкокристаллической структуре осадков, беспористости, прекрасному сцеплению со стальной основой, хорошей рассеивающей способности.

В цианидном электролите медь осаждается на катоде из одновалентных ионов, следовательно, при 100 % выходе по току ее должно выделяться вдвое больше, чем в сульфатном электролите при прохождении одного и того же количества электричества. Однако выход по току в этом электролите не 100 %, а наряду с медью на катоде выделяется и водород.

Таким образом, на катоде протекают две реакции:

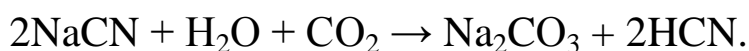


Главной составной частью медных цианидных электролитов является комплексная медно-натриевая цианистая соль, получаемая растворением цианида меди в цианиде натрия по реакции



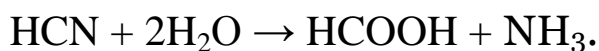
Из этого уравнения следует, что на 1 г цианистой меди необходимо ввести 0,55 г цианида натрия, причем для обеспечения нормального электролиза в ванне должен быть небольшой избыток цианида натрия (большой избыток приводит к падению выхода по току). В электролите присутствует еще карбонат натрия, который накапливается при взаимодействии цианидов с углекислым газом воздуха. Именно поэтому не следует значительно повышать температуру и производить воздушное перемешивание в цианидном электролите меднения.

В медные цианидные электролиты рекомендуется вводить активаторы (сегнетову соль или роданид калия), обеспечивающие нормальное растворение анодов и позволяющие доводить до минимума концентрацию свободного цианида. В результате взаимодействия цианида натрия с углекислотой воздуха образуется ядовитая синильная кислота:

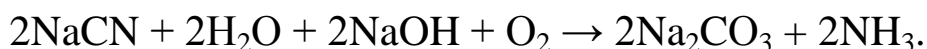




Синильная кислота HCN очень неустойчива и разлагается при взаимодействии с водой (гидролиз) с образованием муравьиной кислоты и аммиака:



Однако в присутствии значительного количества гидроксида натрия синильная кислота не образуется:



По этой причине следует поддерживать в ванне достаточно высокую концентрацию гидроксида натрия и периодически корректировать содержание цианида натрия. На ваннах во избежание отравления должна быть мощная бортовая вентиляция. Вместо цианида натрия можно использовать цианид калия.

Наиболее простой медный цианидный электролит имеет состав, г/л:

Цианид меди .....	50–90
Цианид натрия .....	10–20
Углекислый натрий .....	20–30

Процесс осуществляют на холоде при катодной плотности тока 2–3 А/дм<sup>2</sup>, выход по току 70–85 %. Аноды должны быть из чистой электролитной меди.

Неполадки при меднении в цианидных электролитах приведены в табл. 3.11.

Во всех цианидных электролитах во избежание пассивирования, особенно при низкой температуре, высокой плотности тока и малом содержании свободного цианида рекомендуется поддерживать отношение площадей анодной поверхности к катодной, равное 2:1.

*Пирофосфатные электролиты*, а также этилендиаминовые, триполифосфатные, полиэтиленполиаминовые и роданидные разработаны для замены токсичных цианидных электролитов. Из них получили наибольшее применение этилендиаминовые и пирофосфатные электролиты.

Таблица 3.11

**Неполадки при нанесении медных покрытий  
в цианидных электролитах**

Неполадки	Причины	Способы устранения
Медленное осаждение меди. Аноды чистые и блестящие	Высокая плотность тока на катоде	Понизить катодную плотность тока
Интенсивное выделение водорода	Низкая концентрация меди	Добавить медь в электролит
Темно-красный цвет медного покрытия	Высокая плотность тока	Снизить плотность тока
Электролит вблизи анода имеет голубую окраску; на анодах светло-серый или коричневатый налет	Пониженная концентрация цианидов или высокая анодная плотность тока	Добавить цианистый натрий; зачистить аноды; уменьшить анодную плотность тока, увеличив число анодов или уменьшив загрузку и силу тока

Из пирофосфатных электролитов медь осаждается при высокой катодной поляризации (см. рис. 3.9, кривая 2), особенно при большом соотношении концентрации ионов  $P_2O_7^{4-}$  и ионов меди. В этих условиях получают мелкокристаллические плотные осадки меди, имеющие прочное сцепление с основой и равномерно распределенные на покрываемой поверхности.

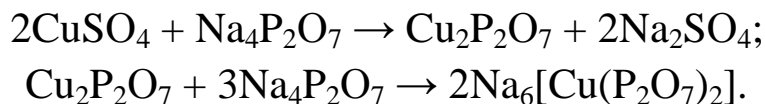
В состав пирофосфатных электролитов входит комплексная соль пирофосфата меди  $Na_6[Cu(P_2O_7)_2]$ , пирофосфат натрия  $Na_4P_2O_7$  и двухзамещенный фосфат натрия  $Na_2HPO_4$ . В щелочном растворе при  $pH=8$  медь находится в основном в виде комплексных анионов  $[Cu(P_2O_7)]^{6-}$ , которые образуются при диссоциации комплексной соли:



При  $pH < 8$  возрастает содержание комплекса  $Cu(P_2O_7)^{2-}$ . Для повышения устойчивости комплексной соли в растворе поддерживается избыток пирофосфата натрия в количестве 100–200 г/л.

Прочность сцепления медного покрытия со сталью, с цинковыми и алюминиевыми сплавами улучшается.

Вместо цианидных электролитов меднения иногда используются пирофосфатные электролиты, обладающие высокой рассеивающей способностью. При взаимодействии сернокислой меди с пирофосфатом натрия образуется сложная комплексная соль:



Состав, г/л, и режим работы электролита:

Пирофосфорнокислый натрий (кристаллогидрат) .....	110
Фосфорнокислый натрий .....	95
Сернокислый магний .....	35
pH .....	8–9
Катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup> .....	0,5–0,6
Температура, °С .....	18–25
Выход по току, % .....	98

При перемешивании и нагреве электролита до 50–60°С можно повысить плотность тока до 1,5–2,0 А/дм<sup>2</sup>.

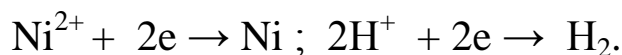
Медные аноды в пирофосфатном электролите склонны к пассивированию. Это проявляется в том большей степени, чем меньше свободного пирофосфата, ниже температура электролита и больше анодная плотность тока. Пирофосфатные электролиты нетоксичны, но применение их ограничено из-за высокой стоимости солей и контактного выделения меди на поверхности стальных деталей.

Удалять медные покрытия с поверхности стальных деталей можно химическим и электрохимическим способами. Самыми распространенными являются следующие способы: 1) в растворе состава, г/л: хромовый ангидрид – 480, серная кислота – 64 при температуре от 20 до 70 °С; скорость растворения меди при этом составляет от 50 мкм/ч до 300 мкм/ч; 2) анодное растворение меди в цианидном или хромовокислом электролитах. При втором способе снятия меди со стали рекомендуются электролиты следующих составов, г/л: NaCN – 90–95; NaOH – 15; температура – 20–25 °С; напряжение – 6 В; скорость растворения меди – ≈50 мкм/ч.

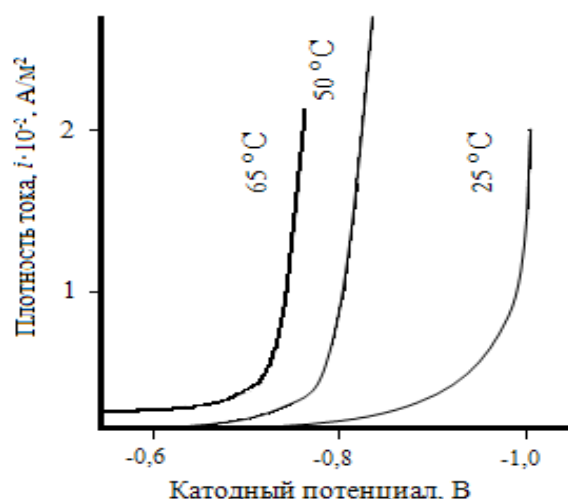
### 3.4.2. Электролиты для никелирования

Электрохимическое осаждение никеля производится из сульфатно-хлоридных, борфтороводородных и сульфаматных электролитов.

Наиболее распространен *сульфатно-хлоридный* электролит. При электролизе на катоде происходит разряд ионов никеля и ионов водорода по реакциям



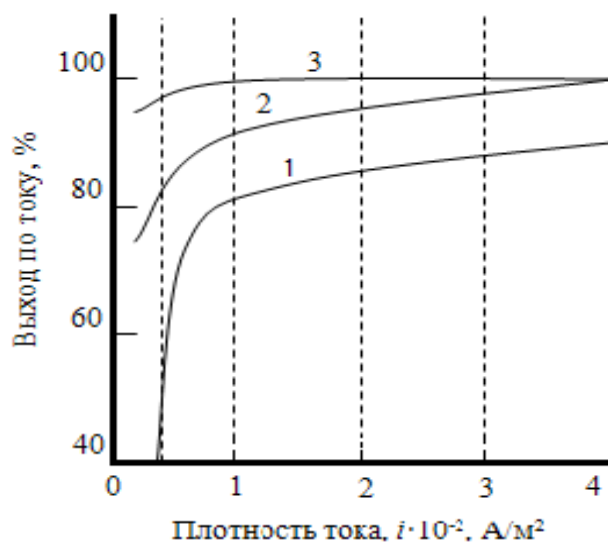
Таким образом, выход по току при электроосаждении никеля не 100 %, так как часть тока тратится на выделение водорода. Основным компонентом никелевых электролитов является серноокислый или хлористый никель. Процесс выделения никеля из растворов простых солей сопровождается высокой катодной поляризацией, которая резко снижается с повышением температуры (рис. 3.11).



**Рис. 3.11. Поляризационные кривые электроосаждения никеля из электролита, содержащего 150 г/л  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и 30 г/л  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (рН = 4,0)**

Осадки никеля имеют мелкокристаллическую структуру благодаря значительному перенапряжению в процессе электроосаждения.

Рассеивающая способность электролитов для никелирования недостаточна. Это объясняется тем, что в интервале рабочих плотностей тока от 1 до 5  $\text{A}/\text{дм}^2$  катодные потенциалы изменяются мало, а выход никеля по току повышается (рис. 3.12).



**Рис. 3.12. Зависимость выхода никеля по току из электролита, содержащего 140 г/л  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 20 г/л  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 25 г/л  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , от плотности тока.**

**Условия электролиза:**

**1 – рН = 1,9, 25 °С; 2 – рН = 1,9, 52 °С;**

**3 – рН = 5,3, 25 °С**

В ходе растворения никелевых анодов наблюдается значительное повышение потенциала вследствие пассивирования. Аноды покрываются сплошной солевой или оксидной пленкой, и растворение никеля сильно замедляется, так как на аноде начинается процесс выделения кислорода. В результате этого концентрация никеля в растворе постепенно снижается, раствор подкисляется, что приводит к нарушению нормального процесса электролиза.

При наличии в электролите хлоридов ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{NaCl}$ ) анодная поляризация снижается, и никель растворяется без затруднений. Это связано с тем, что хлориды никеля имеют более высокую растворимость, чем сульфаты, и поэтому солевая пленка на анодах не образуется. Известны специальные непассивирующиеся никелевые аноды, содержащие 0,1–0,2 % кислорода или 0,08–0,3 % углерода и 0,002–0,0030 % серы. Такие аноды растворяются равномерно даже при рН = 6,3.

Кислотность электролита играет существенную роль в процессе выделения никеля на катоде. В сульфатно-хлоридных электролитах выход металла по току резко снижается и преимущественно выделяется водород, так как перенапряжение выделения его на никеле очень низкое. Однако при 70–80 °С выход металла по току в кислой среде остается высоким (75–85 %). Это объясняется тем, что с повышением температуры перенапряжение выделения никеля снижается в большей степени, чем перенапряжение водорода. Повышение температуры улучшает качество осадков (уменьшаются внутренние напряжения в осадке).

При значениях  $\text{pH} > 6$  наступает гидролиз солей с образованием гидроксида никеля. Особенно интенсивно этот процесс протекает в прикатодном слое, где происходит подщелачивание раствора вследствие разряда ионов водорода. Накапливаясь, гидроксиды и основные соли никеля сильно ухудшают качество осадков – они становятся темными, хрупкими.

Таким образом, концентрацию ионов водорода в электролите следует выбирать в зависимости от температуры и плотности тока и поддерживать постоянной в определенном интервале, например:  $\text{pH} = 4,5 \div 5,5$  при 18–25 °С.

Для поддержания постоянной кислотности в электролит вводятся буферные добавки – борная, лимонная, уксусная кислоты или их соли. Очень эффективны в этом отношении аминоксусная и янтарная кислоты (вместе с бурой: по 20–30 г/л), допускающие повышение катодной плотности тока до  $(20\text{--}30)10^2 \text{ А/м}^2$  при  $\text{pH} = 3,5 \div 4,5$  и 50 °С без перемешивания электролита.

Иногда в электролит вводят фториды, которые способствуют регулированию концентрации водородных ионов в электролите и предупреждают образование анодного шлама.

Для повышения электропроводности сульфатно-хлоридного электролита часто добавляют сульфаты щелочных металлов ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,

$K_2SO_4$ ) в количестве до 150 г/л. В присутствии этих солей одновременно несколько повышается катодная поляризация.

Блестящие осадки никеля при электрохимическом выделении получают без дополнительной полировки покрытия из электролитов, содержащих специальные добавки органических веществ. Некоторые из них придают электролиту способность выравнивать микро рельеф покрытия вследствие повышения скорости осаждения никеля в микроуглублениях. Наиболее распространенными добавками в электролиты для никелирования являются 1,4-бутиндиол, хинальдин, сахарин, фталимид. Обычно только сочетание двух-трех блескообразующих и выравнивающих добавок позволяет получать в достаточно широком интервале плотностей тока никелевые осадки с минимальными внутренними напряжениями.

Для успешного проведения процесса необходима постоянная или периодическая фильтрация электролита. Аноды из никеля высокой чистоты следует помещать в чехлы из пропиленовой ткани во избежание попадания в электролит шлама. Условия проведения электролиза выбирают в зависимости от требований к свойствам никелевого покрытия (твердость, пластичность, цвет, блеск, коррозионная стойкость, пористость) или скорости процесса никелирования.

Для получения блестящих осадков никеля с выравниванием рекомендуется электролит состава, в г/л:

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$ .....	230–320
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ .....	30–60
$H_3BO_3$ .....	25–60
1,4-бутиндиол (100 %) .....	0,10–0,3
Сахарин .....	0,3–2,0
Блескообразователь НИБ-3 .....	6–10
Блескообразователь НИБ-12 .....	0,003–0,015
pH электролита .....	3–5,0
Температура, °C .....	50–60
Плотность тока, $A/m^2$ .....	200–700

В качестве материала анода используется чистый никель. При растворении никелевого анода может происходить его пассивирование, в результате чего он перестает растворяться, а на аноде выделяется кислород. Вследствие этого происходит уменьшение концентрации ионов никеля в электролите и увеличение концентрации ионов водорода, что приводит к падению катодного выхода по току и ухудшению качества покрытия. Для предупреждения пассивирования анодов в никелевый электролит вводят активаторы – ионы хлора в виде солей NaCl, KCl, NiCl<sub>2</sub>.

Для устранения неравномерного растворения никелевых анодов их легируют серой в пределах 0,0002–0,01 %. Депассивирующее действие серы сохраняется при наличии в никелевых анодах углерода или кислорода в концентрации, необходимой для получения плотного слитка (0,1–0,3 %). Такие непассивирующиеся аноды изготавливаются путем литья или вальцовки. Выпуск горячекатаных анодов марок НПА-1 и НПА-2, а также непассивирующихся анодов марки НПАН регламентируется ГОСТ 2132-75.

Во избежание загрязнения электролита анодным шламом никелевые аноды помещают в чехлы из ткани «хлорин» или «бельтинг», предварительно обработанные в 2–10 % растворе соляной кислоты. Все компоненты растворяют отдельно, фильтруют или декантируют и сливают в ванну никелирования. Затем ванну доливают водой до расчетного уровня, проверяют pH, и электролит приготовлен. Наиболее применяемый электролит имеет следующие состав, г/л, и режим работы:

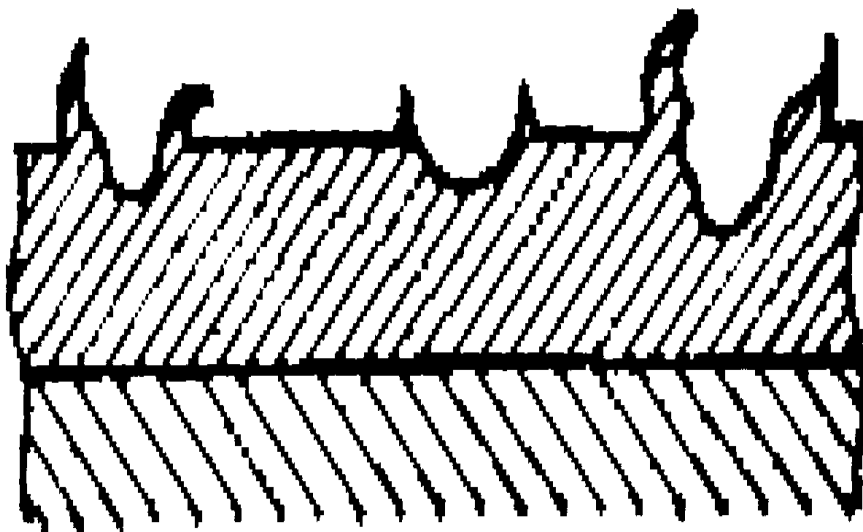
Сернокислый никель (кристаллогидрат) .....	250–300
Сернокислый магний .....	50–60
Борная кислота .....	25–30
Хлористый натрий .....	3–5
Фтористый натрий .....	2–3
Температура, °С .....	30–40
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup> .....	2–4
pH .....	3–5



При использовании электролитов, содержащих фтористый натрий, непрерывное фильтрование затрудняется засорением фильтровальной ткани коллоидными сгустками фторидов. Для устранения этого явления необходимо поддерживать как можно более низкое значение рН или вводить фтористые соединения в виде борфтористоводородных солей. Указанный электролит устойчив в работе и при правильной эксплуатации и систематической очистке от вредных примесей может использоваться в течение нескольких лет без замены.

Никелевый серноокислый электролит очень чувствителен к загрязнениям. Примеси более положительных металлов (Си, As, Sb, Pb, Sn) вызывают образование пятнистых темно-серых и губчатых черных осадков никеля. При загрязнении электролита солями железа осадки никеля становятся хрупкими, растрескивающимися. При содержании в электролите цинка более 0,05 г/л получают осадки с темными и черными полосами. Допустимая концентрация металлов-примесей в электролите следующая:  $Fe^{2+}$  – 0,1 г/л;  $Si^{2+}$  – 0,02 г/л;  $Zn^{2+}$  – 0,01 г/л и  $Pb^{2+}$  – 0,007 г/л. При наличии некоторых органических соединений никелевое покрытие становится хрупким.

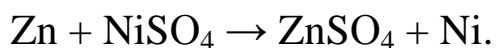
Для никелирования характерно явление, называемое *питтингом*, – типичный вид брака никелевого покрытия. Остатки полировочных паст, клея и других подобных им веществ, увеличивающих поверхностное натяжение, адсорбируясь на никеле, задерживают на катодной поверхности пузырьки выделяющегося газообразного водорода, прилипают к ней. В этих местах становится невозможным дальнейший разряд ионов никеля. На покрытии образуются характерные язвочки, ямки или «водородные макропоры», которые хорошо видны невооруженным глазом или через лупу. Осадок теряет декоративный вид, уменьшается стойкость против коррозии (рис. 3.13).



**Рис. 3.13. Поперечный разрез питтинга на никелевом покрытии (увеличение в 100 раз)**

Для предупреждения питтинга в электролит вводят поверхностно-активные вещества – антипиттинговые или смачивающие добавки, понижающие поверхностное натяжение раствора, которые помогают отрываться пузырькам водорода от металла. К таким веществам относятся жидкость «Прогресс», лаурилсульфат натрия, сульфирол-8 в концентрации от 0,005 до 0,1 г/л. Применение более высоких концентраций этих добавок вызывает хрупкость осадков, увеличивает их стоимость. Для уменьшения питтинга рекомендуются качание катодных штанг со встряхиванием (30–60 раз в минуту), барботаж сжатым воздухом, предварительно очищенным от масла.

При погружении в никелевый электролит деталей из цинка и его сплавов происходит вытеснение никеля цинком вследствие различных их потенциалов по следующей реакции:



Пленка никеля неплотно пристает к поверхности, легко отслаивается вместе с гальваническим осадком никеля, а раствор загрязняется цинком, который резко ухудшает качество никелевого покрытия. Поэтому при никелировании деталей из цинка и его сплавов чаще всего осуществляют предварительное меднение в цианидном элек-

тролите. В мировой гальванотехнике 80 % никелевых электролитических покрытий получают непосредственно из ванн блестящего никелирования.

Главными преимуществами блестящих никелевых покрытий являются экономия никеля, устранение трудоемкой, ручной и вредной механической операции (полирования), снижение расхода электроэнергии и возможность ведения непрерывного технологического процесса при нанесении многослойных покрытий.

Наиболее совершенным электролитом блестящего никелирования является электролит следующего состава, г/л, и режима работы:

Сернокислый никель (кристаллогидрат) .....	260–300
Хлористый никель (кристаллогидрат) .....	40–60
Борная кислота .....	30–40
1,4-бутиндиол (100 %) .....	0,12 –2,0
Сахарин .....	1,5–2,0
Фталимид .....	0,08–0,12
pH .....	3,5–5,0
Температура, °С .....	55–65
Катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup> .....	2–8

В электролит наряду со смачивающей и блескообразующей добавками вводят так называемые выравнивающие добавки. Положительное истинное выравнивание или сглаживание микропрофиля поверхности в процессе осаждения никеля происходит в тех случаях, когда в микроуглублениях стальной детали осаждается больше никеля, чем на микровыступах.

Заметное выравнивание наблюдается только при введении в никелевые электролиты добавок специальных веществ. Для предотвращения питтинга рекомендуется вводить сульфирол-8 (0,2–0,8 г/л) и лаурилсульфат натрия (0,1–0,5 г/л). Блескообразующей и выравнивающей добавкой является 1,4-бутиндиол, который совместно с сахарином придает интенсивный блеск осадкам и способствует получению осадков с высокой твердостью и пластичностью в широком диапазоне катодных плотностей тока.

Фталимид в сочетании с бутиндиолом увеличивает выравнивающую способность электролита и расширяет диапазон плотностей тока для получения качественных блестящих никелевых покрытий.

Никелевые электролиты чувствительны к понижению температуры и при снижении ее до +10 °С непригодны для эксплуатации. Для повышения качества покрытий и ускорения процесса ванны оснащаются автоматическими устройствами для покачивания катодных штанг или для непрерывного перемешивания и фильтрования.

Систематически корректируется рН электролита. Корректирование осуществляют добавлением 3 % раствора NaOH или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при интенсивном перемешивании электролита в течение 30–40 мин после корректирования. Определение рН с высокой степенью точности производят потенциометрически со стеклянным электродом. Менее точный, но более быстрый метод определения рН существует с помощью индикаторных бумаг. Самые распространенные неполадки при работе с сернокислыми электролитами аналогичны приведенным в табл. 3.10.

Для увеличения защитных свойств и снижения толщины покрытия по сравнению с однослойным блестящим никелированием разработан электролит двухслойного никелирования. Вначале наносится полублестящий слой никеля из электролита без серосодержащих блескообразующих добавок, а затем слой блестящего никеля. Если при однослойном никелировании коррозия через поры проникает до основного металла, то при двухслойном никелировании верхний слой является анодом по отношению к нижнему слою никеля, так как потенциал верхнего слоя на 0,2 В отрицательнее потенциала нижнего. Вследствие этого происходит коррозия верхнего слоя, а нижний слой и основа не корродируют.

Нижний полублестящий слой никеля получается за счет уменьшения содержания 1,4-бутиндиола по сравнению с блестящим. Толщина полублестящего слоя составляет не менее 2/3 от общей толщины двухслойного никеля (около 18 мкм).

Состав электролита, г/л, и режим работы следующие:

Сернокислый никель (кристаллогидрат) .....	250–300
Хлористый никель (кристаллогидрат) .....	50–60
Борная кислота .....	25–40
1,4-бутиндиол (100 %) .....	0,05–0,1
Формальдегид .....	0,1–0,3
pH .....	4,0–5,0
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup> .....	2–5
Температура, °С .....	50–55

Перемешивание осуществляется очищенным сжатым воздухом или инертным газом. Поверх слоя полублестящего никеля наносят никель из электролита блестящего никелирования. Двойное никелирование осуществляется без промежуточной промывки, так как состав электролита полублестящего никелирования не содержит веществ, вредных для электролита блестящего никелирования. Причины и способы устранения неполадок при никелировании рассмотрены в табл. 3.12.

Следующим шагом в развитии современной технологии нанесения защитно-декоративных покрытий является трехслойное никелирование, при котором металл наносится тремя слоями никеля из трех разных электролитов. От двухслойного это покрытие отличается тем, что между нижним полублестящим и верхним блестящим слоями наносится промежуточный тонкий слой никеля (1–2 мкм), содержащий 0,15–0,2 % серы. Средний слой никеля в контакте с агрессивными средами (в порах покрытия) приобретает отрицательный потенциал по отношению как к нижнему, так и к верхнему слоям, сильно замедляя коррозию обоих. При этом коррозия через поры верхнего слоя распространяется по промежуточному слою, а верхний блестящий и нижний полублестящий слои остаются неповрежденными.

Таблица 3.12

**Неполадки при никелировании, их причины  
и способы устранения**

Неполадки	Причины	Способы устранения
1	2	3
Частичное покрытие деталей никелем при хорошем качестве покрытия	Плохое обезжиривание деталей	Тщательно подготовить поверхность деталей
	Отсутствие контакта подвесочного приспособления со штангой	Улучшить контакт подвесочного приспособления со штангой
	Детали взаимно экранируются на подвесочных приспособлениях	Изменить расположение деталей
	Неправильное расположение анодов или нарушение контакта отдельных анодов	Улучшить контакт и расположение анодов
Малая скорость осаждения никеля	Низкая температура электролита	Подогреть электролит до 18–25 °С
Никель на деталях не осаждается, усиленное выделение водорода	Малая величина рН электролита (слишком кислый электролит)	Проверить рН и откорректировать его 3 % раствором NaOH
	Низкая температура электролита	Подогреть электролит до 18–25 °С
Никель на деталях не осаждается, образование на деталях черного мажущегося налета	Низкая плотность тока	Повысить плотность тока
	Неправильное включение полюсов на ванне	Проверить и переключить полюса
	Наличие солей азотной кислоты в электролите	Проработать или сменить ванну

Продолжение табл. 3.12

1	2	3
Покрытие имеет желтый оттенок, а на кромках деталей возможно образование зеленных гидратов окиси никеля	Высокая плотность тока	Снизить катодную плотность тока или усилить перемешивание
	Высокое значение pH	Проверить pH и подкислить электролит 3 % раствором серной кислоты
Аноды покрыты коричневой или черной пленкой	Высокая анодная плотность тока	Увеличить поверхность анодов
Отслаивание покрытия	Низкая концентрация NaCl	Добавить 2–3 г/л NaCl
	Прекращение подачи тока или изменение плотности тока	Удалить никель анодным растворением в H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> и повторить покрытие
	Плохая подготовка к покрытию	
Отслаивание никеля в виде мелких блестящих чешуек, легко осыпающихся от прикосновения	Слишком кислый электролит и высокая катодная плотность тока	Подщелочить электролит и снизить катодную плотность тока
	Низкая концентрация NiSO <sub>4</sub> при большом содержании проводящих солей	Добавить NiSO <sub>4</sub>
Никель имеет серый оттенок, плохо полируется, аноды без тока покрываются медью	Накопление в электролите солей меди (более 0,02 г/л)	Подкислить электролит и проработать его при низкой плотности тока
Слой никеля блестящий с продольными полосами	Накопление в электролите солей железа (более 0,1 г/л)	Подкислить электролит, ввести H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , нагреть и перемешать, довести до pH 6 и отфильтровать

Окончание табл. 3.12

1	2	3
Появление черных или коричневых полос или общее почернение покрытия	Загрязнение электролита солями цинка	Добавить известкового молока или мела до рН 6,1–6,3 и отфильтровать осадок
Пористость и шероховатость никеля	Электролит загрязнен анодным шламом и другими механическими примесями	Отфильтровать электролит и надеть на аноды чехлы из льняной ткани
Образование питтинга	Загрязнение электролита органическими примесями	Подкислить электролит, добавив H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; довести рН до рабочей величины
	Холодный электролит	Повысить температуру
Никелевое покрытие хрупкое и блестящее, пористость, плохое сцепление осадков с основой	Загрязнение электролита органическими примесями	Ввести в электролит измельченный древесный уголь из расчета 2–3 г/л, выдерживая его в ванне при перемешивании

Для нанесения среднего слоя в электролит основного состава вводятся следующие органические добавки, г/л: п-аминобензосульфамид – 0,15–0,25; сахарин – 0,8–1,5. При одинаковой общей толщине никелевого слоя трехслойное покрытие более чем в 2–3 раза коррозионно-устойчивее двухслойного и в 5 раз – однослойного.

*Борфтороводородные электролиты* для никелирования устойчивы и менее чувствительны к загрязнению посторонними металлами (кроме меди). Благодаря высокой растворимости борфторида никеля Ni(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и хорошей буферной способности раствора можно работать при большей



плотности тока, т.е. интенсифицировать процесс. Основными компонентами электролита являются борфторид никеля (300–400 г/л) и свободная борфтороводородная кислота (до  $\text{pH} = 2,5\sim 3,5$ ). Для связывания  $\text{HF}$ , который может образоваться при гидролизе соли никеля, добавляют борную кислоту. Электролиз проводят при 30–50 °С и плотности тока до 2 А/дм<sup>2</sup>; выход никеля по току составляет 95,0–95,5 %.

Высокопроизводительными являются *сульфаматные электролиты*, при работе с которыми можно применять высокие рабочие плотности тока (до 40 А/дм<sup>2</sup>) благодаря высокой растворимости сульфамата никеля в воде. Для получения сульфамата никеля в раствор сульфаминовой кислоты при комнатной температуре добавляют карбонат никеля:



В состав этих электролитов входят сульфамат никеля  $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (200–450 г/л), хлорид никеля  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2–15 г/л), борная кислота (20–30 г/л) и антипиттинговая добавка «Прогресс» (3 мл/л);  $\text{pH}$  такого электролита составляет 3–4,5. Электролиз ведут при 50–60 °С и плотности тока 4–15 А/дм<sup>2</sup>; выход никеля по току 99–100 % (при перемешивании). Сульфаматные электролиты обладают хорошими буферными свойствами. Их целесообразно использовать для получения пластичных толстых осадков никеля, так как эти покрытия отличаются низкими внутренними напряжениями.

Для никелирования широко применяется покрытие, называемое «сил-никель», включающее первый блестящий слой никеля и второй слой, получаемый из электролита, содержащего в виде суспензии каолин или другие твердые инертные токонепроводящие частицы. В ходе электролиза токонепроводящие частицы осаждаются вместе с никелем, включаясь в осадок до 10 %. Соосаждение происходит вследствие захвата инертных частиц растущими слоями металла. Для предотвращения возникновения шероховатости покрытия размер частиц составляет 0,1–3,0 мкм, а количество их в

никелевом осадке  $10^6$ – $10^8$  на  $1 \text{ см}^2$  площади поверхности. Перемешивание электролита осуществляется с помощью воздуха. Для защитно-декоративной отделки можно еще осаждать и слой хрома, который благодаря наличию токонепроводящих частиц в никеле осаждается с образованием очень большого числа мелких пор (от 20000 до 50000 на  $1 \text{ см}^2$ ). У покрытия, полученного таким способом, коррозия никеля протекает более равномерно по всей поверхности и замедляется в объеме покрытия (перпендикулярно к поверхности основного металла).

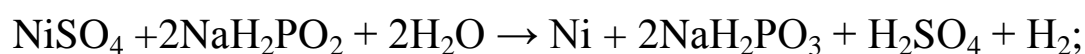
Различные оптические детали покрывают *черным никелем*; такие покрытия обладают значительной светопоглощающей способностью.

### 3.4.3. Химическое никелирование

В некоторых случаях, особенно для покрытия деталей очень сложного профиля из стали, алюминия, меди, латуни, применяется *химический способ* никелирования без наложения электрического тока.

Основное преимущество химического никелирования – равномерные по толщине осадки на поверхности изделий любой конфигурации и даже на внутренних стенках труб. Кроме того, покрытия обладают ценными свойствами: повышенной твердостью, увеличивающейся при термообработке ( $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ), а также значительной коррозионной стойкостью и износостойкостью. Обладая малой пористостью, покрытие хорошо защищает от коррозии основной металл.

Процесс заключается в химическом восстановлении ионов никеля в кислой среде ( $\text{pH} = 4 \div 6$ ) до металла с помощью гипофосфита натрия:



Одновременно анионы гипофосфита могут восстанавливаться до элементного фосфора:



образующего с никелем химическое соединение с содержанием от 4 до 10 % P, благодаря чему осадки имеют более высокую коррозионную стойкость, износостойкость и твердость (после термической обработки).

Восстановление солей никеля протекает лишь на металлах, катализирующих этот процесс (железо, никель, кобальт, алюминий, палладий). Выделение никеля на меди и ее сплавах возможно только при контакте их с металлами, имеющими отрицательные значения электродных потенциалов (алюминием, цинком) или же после кратковременной обработки покрываемой поверхности раствором хлорида олова (*сенсбилизация*), а также разбавленным раствором хлорида палладия (*активация*). На таких металлах, как свинец, кадмий, цинк, олово, сурьма, процесс вообще не идет.

Скорость химического никелирования сильно возрастает с повышением температуры и уменьшается при увеличении концентрации свободной кислоты. Для поддержания определенной кислотности и повышения устойчивости электролита в раствор необходимо добавлять буферизирующие и комплексообразующие вещества: ацетат натрия, цитрат натрия, аминокислоты, молочную кислоту и др.

Химическим методом можно покрывать никелем пластические массы и различные диэлектрики. При этом необходима, как уже отмечалось, предварительная обработка покрываемой поверхности растворами хлорида олова (*сенсбилизация*) и хлорида палладия (*активация*). Применяют также совмещенный способ *сенсбилизации* и *активации* в смешанных растворах хлоридов олова и палладия. Один из рекомендуемых растворов для химического никелирования имеет состав, г/л:

NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O или NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	20–25
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	20–25
CH <sub>3</sub> COONa	10–15
NH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	10–20
PbS	0,001–0,5
pH	5–6
Температура, °C	90–95

Большую восстановительную способность, чем гипофосфит, имеют борсодержащие соединения (борогидриды и боразаны). Выделение никеля происходит путем химического восстановления ионов никеля в присутствии боргидрида натрия Na[BH<sub>4</sub>] в щелочных растворах (pH = 8÷9) солей никеля.

Использование борсодержащих восстановителей дает возможность получать покрытие при относительно низких температурах (40 °C). Это способствует их применению для покрытия нетермостойких неметаллических материалов (пластмассы). Повышенная твердость никельборных покрытий (особенно после термообработки), высокая температура плавления, большая износостойкость и коррозионная стойкость дают возможность использовать эти покрытия в различных отраслях промышленности.

Состав раствора с диметилборазаном в качестве восстановителя следующий, г/л:

Хлористый никель	170
Диметил-боразан	37
Борная кислота	25
pH	4,3
Температура раствора, °C	18

Процесс химического никелирования обычно осуществляется в эмалированных, керамических или стеклянных емкостях. Корректирование ванны по гипофосфиту натрия и соли никеля производится периодически.

Подготовка перед химическим никелированием производится чрезвычайно тщательно, чтобы не было отслаивания покрытия. Детали не должны касаться дна или стенок ванны, иначе может быть частичное осаждение никеля на поверхность ванны.

Для равномерного омывания деталей раствором и исключения образования газовых мешков, ведущих к наличию непокрытых мест на деталях, необходимо производить встряхивание деталей.

#### 3.4.4. Электролиты для хромирования

Основными компонентами электролитов для получения защитно-декоративных и износостойких хромовых покрытий являются:

$\text{CrO}_3$  – 150–200 г/л;

$\text{H}_2\text{SO}_4$  – 1,5–2,5 г/л;

соль трехвалентного хрома – 3–6 г/л.

Электроосаждение хрома производится из растворов кислот  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , которые образуются при растворении в воде  $\text{CrO}_3$ . В электролите эти кислоты находятся в динамическом равновесии:



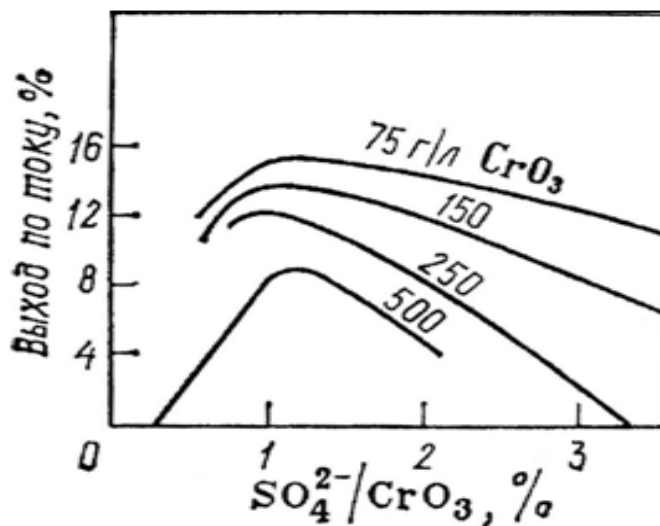
В зависимости от концентрации  $\text{CrO}_3$  в растворе преобладает один из анионов  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , в которых хром находится в шестивалентной форме.

С увеличением концентрации  $\text{CrO}_3$  равновесие смещается в сторону образования анионов  $\text{HCrO}_4^-$  и  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

При электролизе на катоде одновременно происходит восстановление  $\text{Cr}^{6+}$  до  $\text{Cr}^{3+}$  и металлического хрома, а также разряд ионов водорода.

Основная доля электрического тока расходуется на выделение водорода, поэтому выход хрома по току низкий и не превышает 15–25 % (рис. 3.14).

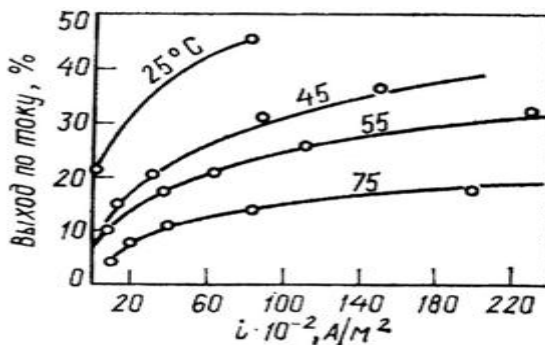
Хромирование – очень сложный процесс и имеет ряд особенностей, отличающих его от процессов электроосаждения других металлов. Для начала осаждения металлического хрома необходимо наличие в электролите небольшого количества посторонних анионов  $SO_4^{2-}$ ,  $SiF_6^{2-}$  и др. и хрома в трехвалентной форме.



**Рис. 3.14. Зависимость выхода хрома по току от соотношения содержаний  $CrO_3$  и  $SO_4^{2-}$  при различной концентрации  $CrO_3$  в электролите**

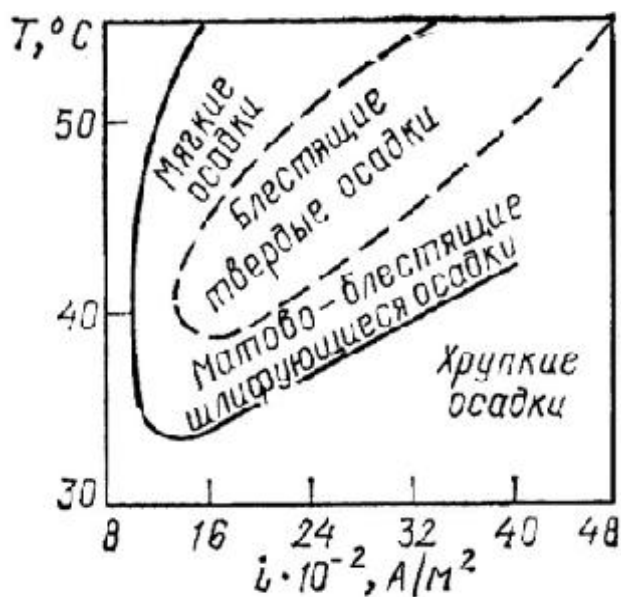
Однако, как видно на рис. 3.14, при увеличении концентрации  $SO_4^{2-}$  выше определенного предела сильно снижается выход хрома по току; оптимальное соотношение  $CrO_3/SO_4^{2-} = 100$ .

Хром выделяется на катоде только при высоких плотностях тока ( $1000 - 10000 \text{ A/m}^2$ ), причем для каждой температуры имеется минимум плотности тока, ниже которого хром не осаждается. С повышением температуры выход металла по току уменьшается, а с повышением плотности тока растет (рис. 3.15).



**Рис. 3.15. Влияние катодной плотности тока и температуры на выход хрома по току в электролите, содержащем 250 г/л  $CrO_3$  и 2,5 г/л  $H_2SO_4$**

Такая зависимость выхода по току от плотности тока обуславливает очень низкую рассеивающую способность электролита. Сочетание действия плотности тока и температуры оказывает большое влияние на структуру и свойства покрытий хромом (рис. 3.16).



**Рис. 3.16. Области образования хромовых осадков в зависимости от температуры и плотности тока**

Максимум износостойкости хромового покрытия соответствует температуре электролита 45–65 °С. Электролиз в растворе хромовой кислоты осуществляется с нерастворимыми анодами, которые изготавливают из свинца или сплавов свинца с сурьмой (6 % Sb) или олово – свинец (90 % Pb). Применение растворимых анодов из металлического хрома нецелесообразно, так как, во-первых, хром будет переходить в раствор в виде ионов различной валентности, что затруднит корректирование электролита; во-вторых, анодный выход по току в 6–8 раз больше катодного, а это будет приводить к накоплению хрома в электролите.

Осаждение хрома из раствора только одной хромовой кислоты невозможно, так как в этом случае на поверхности катода образуется плотная окисная пленка, которая препятствует отложению хрома на катоде, и в этих условиях на катоде выделяется только водород. Прибавление к раствору хромового ангидрида серной кислоты изменяет состав катодной пленки и облегчает осаждение на катоде металлического хрома. Процесс хромирования отличается весьма низким катодным выходом по току (12–15 %). Основная часть электрической

При повышенной температуре (65 °С) в широком интервале плотностей тока получают мягкие молочно-белые осадки. Блестящие твердые осадки хрома образуются в интервале температур 45–60 °С при плотностях тока 2000–6000 А/м<sup>2</sup>.

Твердость осадков хрома возрастает с повышением температуры и плотности тока до некоторого максимума, после чего снижается.

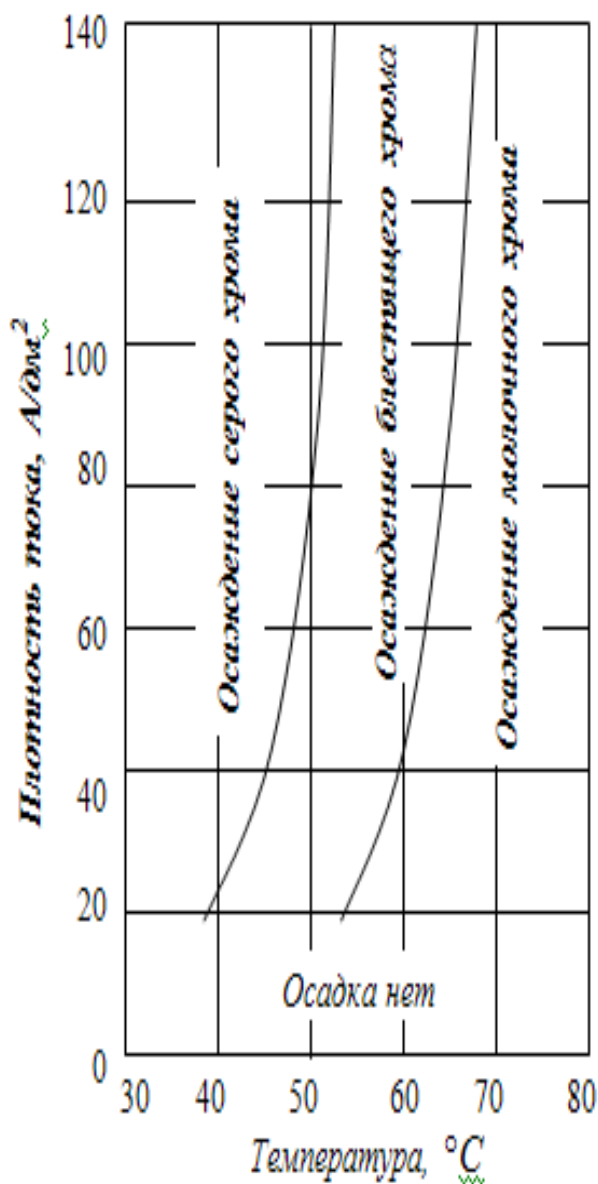
энергии расходуется на побочные процессы. К ним относится электролиз воды, сопровождающийся выделением газов (водорода на катоде и кислорода на аноде) катодное восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного и анодное окисление трехвалентного хрома до шестивалентного.

Содержание хромового ангидрида в электролите может колебаться в широких пределах без существенного влияния на качество покрытия. Увеличение концентрации хромового ангидрида повышает электропроводность раствора и, следовательно, снижает напряжение на ванне. Выход хрома по току при увеличении концентрации хромового ангидрида понижается. В гальванотехнике обычно применяют электролиты, содержащие от 150 до 400 г/л  $\text{CrO}_3$ . Для получения покрытия хорошего качества необходимо, чтобы отношение концентраций  $\text{CrO}_3$ :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в электролите поддерживалось постоянно на уровне 100. Значительное понижение концентрации серной кислоты вызывает отложение серых недоброкачественных осадков хрома, а повышение ее концентраций – блестящих осадков, но при низком выходе хрома по току.

Процесс хромирования очень сильно зависит от температуры и плотности тока. Оба эти фактора влияют на свойства и внешний вид хрома, а также на выход по току. С повышением температуры выход по току снижается, а с повышением плотности тока – возрастает. Изменяя режим электролиза, можно получить серые, блестящие и молочные осадки хрома. Для декоративных покрытий очень важно, чтобы осадки хрома были блестящие, так как хром трудно полируется. При более низких температурах и постоянной плотности тока получают серые осадки хрома, при более высоких – молочные. Если плотность тока слишком низка, то хром на катоде практически не выделяется, и в этих условиях протекают только побочные процессы (рис. 3.17).

Как уже отмечалось, при уменьшении температуры увеличивается катодный выход по току, но одновременно наблюдается





**Рис. 3.17.** Расположение зон различных хромовых осадков ( $\text{CrO}_3$  – 250 г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 2,5 г/л)

увеличение хрупкости осадков хрома, поэтому температура электролита не должна быть ниже 45 °С. Применяемые при хромировании плотности тока лежат в пределах от 10 до 100 А/дм<sup>2</sup>.

Температура и плотность тока оказывают сильное влияние на одно из самых важных свойств электролитического хрома – его твердость. Блестящий хром имеет наиболее высокую твердость и хорошее сцепление с основным металлом. Осадки молочного хрома имеют сравнительно невысокую твердость, но значительно меньшую пористость и благодаря этому более высокую защитную способность.

Для осаждения блестящего хрома в защитно-декоративных целях применяют стандартный электролит следующего состава, г/л: хромовый ангидрид – 250; серная кислота – 2,5. Процесс ведут при 45–55 °С, катодная плотность тока 25–55 А/дм<sup>2</sup>, а выход по току 10–13 %.

Для нормального осаждения хрома необходима проработка электролита током в течение 3–4 ч из расчета 6–8 А·ч/л. Это позволяет накопить в электролите небольшое количество ионов  $\text{Cr}^{3+}$  (2–4 г/л), при-

сутствие которых благоприятно сказывается на процессе осаждения хрома. Нахождение ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в большом количестве приводит к сужению пределов, в которых получают блестящие осадки, и увеличению напряжения на ванне. Для поддержания концентрации  $\text{Cr}^{3+}$  в нормальных пределах необходимо, чтобы скорость окисления хрома на аноде приближалась к скорости восстановления его до  $\text{Cr}^{3+}$  на катоде. Для этого следует поддерживать отношение между катодной и анодной поверхностями в пределах от 2:1 до 3:2. При значительном накоплении  $\text{Cr}^{3+}$  электролит прорабатывается током при условии, что площадь анодов в несколько раз больше площади катода.

Из-за высокой пористости блестящего хрома стальные детали предварительно покрывают медью и никелем по одной из технологических схем: 1) медь (осажденная в цианидном электролите) – медь (осажденная в сернокислом электролите) – никель-хром; 2) никель-медь (осажденная в кислом электролите) – никель-хром; 3) медь – двух- или трехслойный никель-хром.

В последние годы для защитно-декоративных целей стали широко применять микропористое хромирование, когда между слоем блестящего никеля и хрома осаждается специальный промежуточный слой. При электролитическом покрытии такого слоя хромом из стандартных электролитов хромирования на микрочастицах хромовое покрытие не осаждается и образуется микропористая хромовая пленка (сетка), обеспечивающая равномерное распределение коррозионного тока по всей поверхности никелевого подслоя. Таким образом, коррозия никеля гораздо дольше происходит в поверхностном слое, не проникая быстро в глубину покрытия.

Для устранения основного недостатка сульфатных электролитов – малого выхода по току – в сульфатный электролит вводят в избытке труднорастворимые соли: кремнефторид калия  $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$  и сернокислый стронций  $\text{SrSO}_4$ , которые автоматически, пока есть в ванне избыток этих солей, поддерживают оптимальную концентрацию активных

анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{SiF}_6^{2+}$  в растворе. Эти соли мало растворяются в хромовой кислоте, поэтому, находясь в электролите частично в твердой фазе и постепенно растворяясь, они поддерживают приблизительно постоянной концентрацию анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{SiF}_6^{2+}$ . Такой электролит носит название *саморегулирующегося* и позволяет осуществлять хромирование с выходом по току до 18–20 %. Состав электролита следующий, г/л: хромовый ангидрид – 200–250; сернокислый стронций – 6; кремнефторид калия – 20. Процесс ведут при температуре 55 °С.

Но у саморегулирующихся электролитов есть серьезный недостаток: участки хромируемых деталей, которые не покрываются хромом из-за низкой плотности тока, подвергаются травлению электролитом. Поэтому участки деталей, которые в процессе хромирования могут подвергнуться растравливанию, должны быть особенно тщательно изолированы от электролита кислотостойким материалом, особенно в случае нанесения толстых слоев хрома на поверхность сильно профилированных изделий.

Из-за сильной агрессивности саморегулирующихся электролитов в отношении свинца последний не может быть использован для обкладки ванн, а используется винипласт. Аноды для этих электролитов делают из сплава свинца с 5–10 % олова.

Хорошей кроющей способностью обладают тетрахроматные электролиты, но осадки хрома имеют низкую твердость (вдвое ниже, чем осадки из сульфатных электролитов), более высокую пластичность и меньшую пористость. Внешний вид осадков матовый, но они довольно легко полируются и становятся блестящими.

Этот электролит в своем составе, г/л содержит: хромовый ангидрид – 350–400; гидроксид натрия — 50–60; серную кислоту – 2,5–2,7 и трехвалентный хром (в пересчете на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) 10–15. При содержании в электролите более 3 г/л серной кислоты осадки хрома становятся хрупкими и отслаиваются. Покрытие хромом толщиной около 50 мкм из тетрахроматного электролита защищает основной металл даже в тропических условиях, а также при цементации вместо меднения.

Перспективными электролитами хромирования являются электролиты с введением тяжелых металлов (кадмия, цинка). Широко используется в промышленности электролит с добавкой кадмия состава, г/л:

Хромовый ангидрид .....	180–200
Серная кислота .....	0,8–1,1
Кремнефторид натрия .....	4,5–5,5
Бихромат натрия .....	25–35
Кадмий (в пересчете на металл) .....	13–17
Температура, °С .....	60–70
Катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup> .....	95–40

Перед началом хромирования детали должны быть прогреты до температуры электролита. Стальные и чугунные детали нагреваются в хромовой ванне, а детали из меди и ее сплавов прогреваются в горячей воде, так как медь химически растворяется в компонентах хромового электролита.

При хромировании рельефных деталей рекомендуется в начале электролиза произвести «толчок» тока (сила тока должна быть вдвое больше расчетной), а спустя 1–2 мин силу тока снижают до расчетного значения. С помощью «толчка» можно осадить хром на углубленных участках детали.

**Пористое хромирование.** Хромированные детали машин недостаточно смачиваются смазочными маслами и плохо прирабатываются, поэтому при высоких температурах и давлениях хромовые покрытия быстро изнашиваются. Для устранения этого недостатка применяются пористые хромовые покрытия. Пористые осадки хрома, содержащие много тонких каналов, легко удерживают большое количество смазки, которая при трении поступает к участкам, где ее недостаточно. В результате этого износостойкость изделий повышается в 5–7 раз.

Сущность этого способа хромирования заключается в анодном травлении толстых осадков хрома (200–300 мкм) в обычном электро-

лите для хромирования при плотности тока 3500–4500 А/м<sup>2</sup> и 52–58 °С в течение 6–10 мин. Во время такой анодной обработки поры и трещины осадка хрома углубляются и увеличиваются, а вся поверхность металла покрывается сеткой узких каналов.

**Черное хромирование** применяется для деталей, которые наряду с коррозионной стойкостью должны иметь поверхность, обладающую низким коэффициентом отражения света, например в оптических системах. Для покрытия черным хромом применяется следующий электролит, г/л, и режим процесса:

Хромовый ангидрид .....	300–500
Уксуснокислый барий .....	5–7
Азотнокислый натрий .....	7–10
Борная кислота .....	12–15
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup> .....	40–80
Температура, °С .....	30–40

Подслой молочного хрома под черный должен быть около 10 мкм. Толщина слоя черного хрома обычно 1,5–2 мкм. После нанесения черного хрома – детали промывают водой, сушат и подвергают термообработке в масле при температуре 110–120 °С в течение 30–60 мин. В последнее время получили распространение в промышленности новые составы электролитов: сверхсульфатный и многокомпонентные электролиты. Хромирование в сверхсульфатном электролите позволяет применять плотности тока до 300 А/дм<sup>2</sup> (оптимально 80–100 А/дм<sup>2</sup>) и наносить толстые (до 1 мм) износостойкие покрытия. Этот электролит содержит, г/л: хромовый ангидрид – 250–300; серную кислоту – 8–10; трехвалентный хром – 20–22. Для получения необходимого количества трехвалентного хрома в раствор вводят 8–10 г/л перекиси водорода. Из-за низкой рассеивающей способности данного электролита рекомендуется использовать данный электролит для покрытия деталей, имеющих форму тел вращения.

Многокомпонентные электролиты содержат как неорганические, так и органические добавки к стандартному электролиту. Особенно интересен электролит, позволяющий вести хромирование на холоде. Состав электролита, г/л: хромовый ангидрид – 400–420; углекислый кальций – 67–75; сернокислый кобальт – 15–20. Плотность тока составляет 150–400 А/дм<sup>2</sup>, выход хрома по току – 38–42 %. Из органических добавок используют гидрохинон, бензойную кислоту и т.д.

Возможные виды дефектов хромовых покрытий и причины их возникновения приведены в табл. 3.13.

**Таблица 3.13**

**Основные неполадки при хромировании, их причины и способы устранения**

Неполадки	Причины	Способы устранения
1	2	3
Отслаивание покрытия	Плохая механическая или химическая подготовка перед покрытием	Улучшить качество подготовки
	Деталь недостаточно прогрелась в электролите, перерыв тока в процессе хромирования	Обеспечить нормальный прогрев деталей, устранить перерывы в токе
Низкая кроющая способность	Высокая концентрация серной кислоты в электролите	Уменьшить концентрацию серной кислоты или отлить часть электролита и добавить CrO
Серое с равномерной сыпью покрытие	Высокое содержание в электролите трехвалентного хрома	Проработать электролит и увеличить отношение $S_a : S_k$

### Окончание табл. 3.13

1	2	3
Кроющая способность снижена	Загрязнение электролита железом или медью	
Отдельные участки поверхности деталей не покрываются хромом	Чрезмерно низкая плотность тока	Увеличить ток на ванне
	Экранирование отдельных участков поверхности деталей	Перераспределить детали на подвесочном приспособлении, устранить экранирование
	Газовые мешки при хромировании	Изменить расположение деталей

Удаление недоброкачественных хромовых покрытий осуществляется в соответствии с основным материалом детали. Хромированные детали, изготовленные из стали и сплава на медной основе, обрабатывают в ингибированной соляной кислоте (1:1) на холоде. Для хромированных деталей, которые нельзя наводороживать, применяется анодное растворение хрома в ванне с 15–20 % раствором NaOH на холоде и анодной плотностью тока 10–15 А/дм<sup>2</sup>. Катодами служат стальные пластины.

### 3.5. Фосфатирование, анодное и химическое оксидирование

Неорганические фосфатные и оксидные покрытия получают путем химической или электрохимической обработки изделий, в результате которой на поверхности металлов образуются прочные солевые или оксидные пленки.

В зависимости от условий проведения процессов, получаемые пленки могут обладать высокой адсорбционной способностью, электроизоляционными свойствами, повышенной твердостью и износостойкостью и т.д. При условии их дополнительной обработки путем

наполнения пассивирующими растворами или пропитки смазочными материалами неорганические пленки повышают коррозионную стойкость металлов и сплавов.

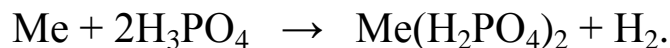
Фосфатирование и оксидирование применяют для черных и цветных металлов.

### 3.5.1. Фосфатирование

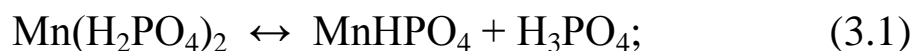
*Фосфатирование* – метод получения фосфатных пленок на изделиях из черных и цветных металлов, который состоит в образовании малорастворимых фосфатов железа, марганца или цинка.

Фосфорная кислота как трехосновная образует однозамещенные соли – дигидрофосфаты  $MH_2PO_4$ , двухзамещенные – гидрофосфаты  $M_2HPO_4$  и трехзамещенные – фосфаты  $M_3PO_4$  (где М – одновалентный металл). В воде растворяются только фосфаты аммония и щелочных металлов, а также дигидрофосфаты двух- и трехвалентных металлов. Двух- и трехзамещенные фосфаты железа, марганца и цинка малорастворимы.

Протекание фосфатирования в растворах марганца и железа можно представить следующим образом. При взаимодействии фосфорной кислоты с металлом образуются дигидрофосфаты и выделяется водород:



При снижении концентрации фосфорной кислоты получают труднорастворимые двухзамещенные и нерастворимые трехзамещенные соли:

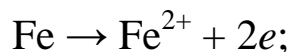


В образовании фосфатной пленки участвует не только фосфорная кислота и продукты ее взаимодействия с металлом, но и входя-

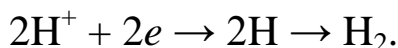


щие в раствор фосфатирования фосфаты железа и марганца  $Mn(H_2PO_4) \cdot H_2O$ ,  $MnHPO_4$ ,  $Fe(H_2PO_4)_2$ .

Образование фосфатной пленки можно считать вторичным процессом, которому предшествует электрохимическое растворение железа. На анодных участках происходит растворение железа:



на катодных участках выделяется водород:



Так как железо, перешедшее в раствор, связывает фосфорную кислоту, то равновесия (3.1) и (3.2) смещаются вправо, что приводит к выпадению в осадок двух- и трехзамещенных солей марганца и железа. Выпадение осадка происходит преимущественно в слое, примыкающем к поверхности фосфатируемого предмета.

По мере роста фосфатной пленки скорость процесса уменьшается, после закрытия всей поверхности пленкой фосфатирование заканчивается, прекращается выделение водорода. Между фосфатной пленкой и металлом существует тесная кристаллохимическая связь – ионы фосфатируемого металла являются частью фосфатной пленки.

Концентрация ионов водорода во время процесса остается почти постоянной. Как правило, значение рН меняется в пределах 0,1. Повышенная кислотность сдвигает равновесие (3.1) влево, что приводит к образованию хорошо растворимых однозамещенных фосфатов. В результате пленка получается несплошной или вовсе не образуется.

При нормальном ведении процесса фосфатная пленка имеет мелкокристаллическую структуру. Величина кристаллов зависит от рН фосфатного раствора и особенно от характера подготовки металла перед фосфатированием. Образование мелкокристаллической пленки, как более плотной и сплошной, завершается раньше и длится около 30 мин, в то время как при образовании крупнокристаллической пленки длительность процесса составляет иногда более 1 ч.

Толщина пленки с мелкокристаллической структурой составляет 1–4 мкм, толщина же крупнокристаллической пленки – 9–11 мкм, причем коррозионная стойкость пленки с мелкокристаллической структурой во всех случаях выше.

Фосфатирование осуществляется в водном растворе препарата «мажеф» (ГОСТ 6193-52) с концентрацией 20–35 г/л. По минеральному составу в «Мажеф» входят  $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $MnHPO_4$ ,  $Fe(H_2PO_4)_2$ . При фосфатировании поддерживают температуру раствора, близкую к температуре его кипения, т.е. 96–99 °С. Продолжительность фосфатирования зависит от состава сплава, его предварительной подготовки и определяется временем, по истечении которого прекращается выделение водорода с поверхности (обычно 40–60 мин).

Фосфатные пленки образуют высокоразвитую шероховатую поверхность, обладающую многими ценными свойствами. Благодаря хорошей адгезионной способности фосфатные покрытия легко удерживают пропитывающие смазки, которые проникают в поры и капилляры пленки. Защитная способность их при этом значительно повышается. Фосфатные покрытия являются хорошим грунтом для нанесения лакокрасочных покрытий. Их используют для изделий, эксплуатирующихся в очень жестких условиях, например в морской воде или в тропических районах. Обычно после фосфатирования детали промывают горячей водой, выдерживают 2–4 мин в кипящем растворе мыла (20–30 г/л), полностью высушивают, затем промасливают или покрывают лаками или красками.

Фосфатные пленки обладают также хорошими электроизоляционными свойствами, выдерживая напряжение до 30÷1000 В, предохраняют металлы от смачивания расплавленными металлами (Sn, Zn). Недостатком фосфатных пленок является низкая прочность и эластичность, в результате чего они легко истираются. Кроме того, в процессе фосфатирования возможно наводороживание металлов, т.е. увеличивается хрупкость металлов.

Время фосфатирования значительно сокращается в присутствии различных добавок, таких, как окислители (нитриты, нитраты, хроматы и др.), соединения металлов, имеющих положительные значения электродных потенциалов (медь, серебро, никель). Процесс ускоренного фосфатирования заканчивается за 10–15 мин и менее. Защитная способность фосфатных пленок, полученных при ускоренном фосфатировании, несколько ниже, чем пленок, осажденных без ускоряющих добавок.

*Холодное фосфатирование* проводят с помощью фосфатирующих растворов с повышенным содержанием фосфорной кислоты и нитратов при 15–30 °С. Пленки, полученные способом холодного фосфатирования, используют в качестве грунта под окраску. Холодное фосфатирование применяют также для нанесения цинковых и кадмиевых покрытий, обладающих повышенной защитной способностью.

Общая и свободная кислотность растворов фосфатирования условно выражается в виде «точек», т.е. числом миллилитров 0,1 н раствора NaOH, пошедшего на титрование 10 мл фосфатирующего раствора в присутствии фенолфталеина (общая кислотность) и метилового оранжевого (свободная кислотность). Отношение общей кислотности к свободной должно быть в пределах 4,5–5,5.

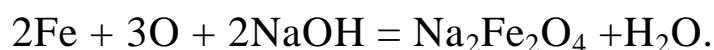
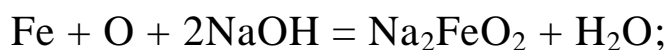
Фосфатирование можно проводить и *электрохимическим способом* в растворах для нормального и ускоренного фосфатирования с использованием как постоянного, так и переменного тока. Этот способ применим только для нанесения покрытий на детали простой формы, так как рассеивающая способность фосфатного электролита низкая, и качество фосфатной пленки на различных участках катода может быть неодинаковым. Для фосфатирования углеродистых низко- и среднелегированных сталей рекомендуется раствор состава, г/л:

Zn(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	28–36
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	42–58
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	9,5–13,5

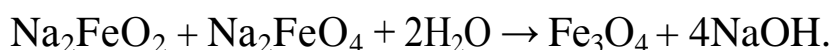
Общая кислотность такого раствора составляет 65–75 «точек»; свободная кислотность – 12–15 «точек». Процесс ведут при 85–95 °С в течение 10–25 мин.

### 3.5.2. Оксидирование стали

Оксидирование низко-, средне- и высоколегированных сталей проводят с целью защитно-декоративной отделки поверхности изделий. Для химического оксидирования применяют горячие концентрированные растворы щелочи, содержащие окислители – азотистокислый натрий и азотнокислый натрий. Металл, погруженный в оксидирующий состав, при взаимодействии с едким натрием и окислителем растворяется с образованием закисного и окисного соединений  $\text{Na}_2\text{FeO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$  по реакциям:



Соединения закиси и оксида железа взаимодействуют между собой с образованием пленки магнитного оксида  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ :



В зависимости от условий оксидирования могут преимущественно кристаллизоваться  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , безводный  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в виде гематита или магнитного оксида  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  или частично гидратированный оксид  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Характер кристаллизации оказывает влияние на плотность, цвет, коррозионную стойкость пленки, ее толщина и качество зависят от состава раствора.

Кристаллизация происходит сначала на отдельных активных участках поверхности. По мере роста кристаллы заполняют все большую площадь поверхности. Наконец, кристаллы смыкаются, образуя сплошную пленку. При очень высокой степени дисперсности рост и формирование пленки заканчивается при очень малой ее толщине. В итоге получается тонкая, прозрачная пленка.

При малом содержании окислителя процесс протекает медленно, в результате чего создается рыхлая, непрочная пленка. С увеличением содержания окислителя пленки получаются все более прочными и

блестящими. При повышении концентрации щелочи толщина пленки увеличивается, однако при чрезмерно высокой концентрации может образоваться рыхлый осадок гидроксида железа, и защитная способность покрытия ухудшится.

Оксидная пленка на малоуглеродистых сталях имеет глубокий черный цвет, а на высокоуглеродистых – черный с сероватым оттенком.

Защитная способность оксидных пленок на стали увеличивается после пропитки их маслами и смазками или покрытия лаками и красками. Для пропитки оксидированные изделия погружают в трансформаторное или машинное масло при 105–115°C на 5–7 мин. После этой операции поверхность покрытия становится блестящей, с равномерной черной окраской.

Для химического оксидирования низкоуглеродистых сталей и чугунов рекомендуется раствор состава, в г/л:

NaNO <sub>3</sub> .....	50–100
NaNO <sub>2</sub> .....	200–250
NaOH .....	550–700
Температура, °C .....	145–155
Время, мин .....	40–60

### 3.5.3. Оксидирование алюминия и его сплавов

Алюминий обладает значительной химической активностью; нормальный потенциал его равен -1,67 В. Однако в большинстве сред величина электродного потенциала оказывается более положительной, изменяясь до значений -0,5 В, что связано с образованием на поверхности алюминия и его сплавов очень тонкой пленки оксидов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O, которая не является для него надежной защитой от коррозии. Под воздействием коррозионных агентов алюминий разрушается, покрываясь слоем рыхлых белых продуктов коррозии. Для защиты алюминия от коррозии и декоративной отделки его поверхности при-

меняется химическое и электрохимическое оксидирование – процесс искусственного образования толстых оксидных пленок.

*Химическое оксидирование* проводят в слабощелочных растворах хроматов (получение оксидных пленок) или в хромовокислых растворах, содержащих хромовую кислоту и фториды (получение оксидно-фосфатных пленок). Процесс очень простой, быстрый и не требует специального оборудования.

Оксидные пленки, полученные химическим методом, обычно тонкие (0,5–2 мкм) с малой механической прочностью и твердостью. Их чаще всего используют в качестве грунта под лакокрасочные покрытия.

Для нанесения оксидных и оксидно-фосфатных покрытий рекомендуются растворы состава, г/л:

**Оксидная пленка**

NaCO <sub>3</sub> .....	40–50
Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> .....	10–15
NaOH .....	2,0–2,5
Температура, °С .....	80–100
Время, мин .....	3–20

**Оксидно-фосфатная пленка**

H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	40–50
CrO <sub>3</sub> .....	5–7
HF (40%) NaF, мл/л .....	3–5
Температура, °С .....	20–25
Время, мин .....	10–15

При *анодном электрохимическом оксидировании* на алюминии образуется более толстый оксидный слой с высокими адсорбционной способностью, тепло- и электроизоляционными свойствами и повышенной твердостью. Оксидные пленки легко окрашиваются во всевозможные цвета. Благодаря этим ценным свойствам покрытий анодное окисление алюминия и его сплавов нашло широкое применение в промышленности для защитно–декоративных целей.

Для анодного окисления алюминия используют два типа электролитов: а) растворы слабых органических и неорганических кислот (борной, винной, лимонной) и их солей, в которых оксидная пленка не растворяется; б) растворы серной, хромовой и щавелевой кислот, в которых происходит частичное растворение оксидной пленки алюминия. Покрытия, получаемые из растворов слабых кислот, беспористые, плотные, не проводящие электрический ток, толщина их достигает 1 мкм. Такие пленки (барьерного типа) используют в качестве электроизоляционных покрытий в производстве конденсаторов. Из электролитов второго типа получают пористые пленки толщиной от 1 до 500 мкм.

Возникновение и рост оксидной пленки на алюминии иллюстрирует рис. 3.18. Первоначально на аноде образуется плотная (0,01–0,1 мкм) пленка оксида алюминия барьерного типа по реакции

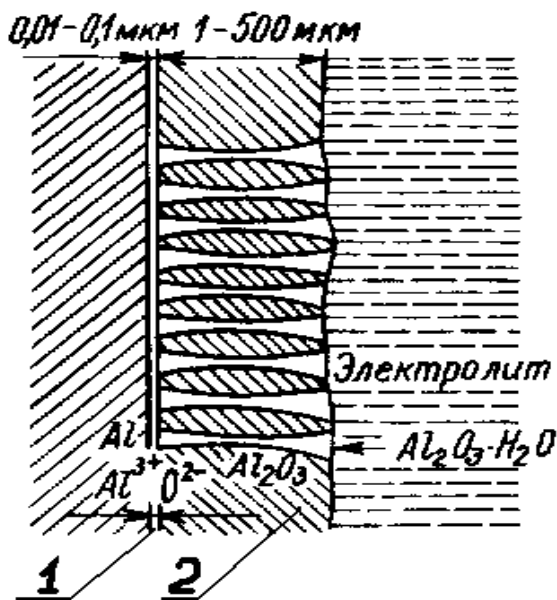


Рис. 3.18. Схема образования оксидной пленки на алюминии:

- 1 – плотная пленка;
- 2 – пористая пленка

Внешняя сторона этой пленки частично растворяется в электролите и становится пористой 2. Рост пленки происходит на внешней пористой части ее, при этом барьерный слой постепенно обновляется и как бы перемещается в глубь металла. Скорость роста пленки уменьшается с увеличением концентрации кислоты и температуры, так как при этом возрастает растворимость оксида.

Поэтому для получения толстых пленок электролиз проводят при низкой температуре (около 0 °С) в электролите с менее выраженным травящим действием, т.е. в условиях, когда скорость образования пленки больше, чем скорость ее химического растворения.

При повышении плотности тока скорость роста оксидной пленки увеличивается, но одновременно повышается растворимость ее вследствие местного разогревания электролита. Поэтому с увеличением продолжительности электролиза при данной плотности тока и температуре толщина пленки растет только до определенного предела.

После обработки пористых оксидных пленок на алюминии в пассивирующих растворах солей хрома паром или горячей водой защитная способность пленок повышается вследствие гидратации оксида, а также адсорбции хромата и образования соединений типа  $(\text{AlO})_2\text{CrO}_4$ .

Анодное окисление алюминия и его сплавов проводят в растворе серной кислоты (180–200 г/л) при 15–23 °С и плотности тока 80–200 А/м<sup>2</sup> в течение 15–60 мин. Катоды выполняют из свинца или стали марки 12Х18Н9Т. Напряжение на клеммах ванны – до 24 В. Повышенное напряжение вызвано большим омическим сопротивлением оксидной пленки.

### **Контрольные вопросы**

1. Какие основные группы технологических операций вы знаете?
2. Каковы основные схемы промывки деталей в воде?
3. Каково назначение и области применения цинковых и кадмиевых покрытий?
4. Чем можно объяснить высокую рассеивающую способность цианидных электролитов для цинкования?
5. Сравните структуру осадков из кислых и комплексных электролитов цинкования и кадмирования. Каково назначение компонентов растворов?
6. Каковы физико-химические свойства и области применения покрытий оловом и свинцом?



7. Какой электролит цинкования обладает самой высокой рассеивающей способностью?
8. Для чего вводятся поверхностно-активные вещества в цинкатный электролит цинкования?
9. Какие преимущества имеет щелочной электролит лужения перед кислым?
10. Почему оловянные покрытия, в отличие от цинковых и кадмиевых, широко используются в пищевой промышленности?
11. Сравните структуру осадков из кислых и щелочных электролитов оловянирования. Каково назначение компонентов электролита?
12. Зачем вводят поверхностно-активные вещества в кислые электролиты оловянирования?
13. Назовите наиболее распространенные электролиты для свинцевания. Каково назначение компонентов электролита?
14. Как повысить химическую стойкость цинковых и кадмиевых покрытий?
15. Назовите области применения медных, никелевых и хромовых покрытий.
16. Какие две основные группы электролитов меднения вы знаете? Каковы их преимущества и недостатки?
17. Почему нельзя в сернокислом электролите меднения покрывать стальные детали?
18. Существуют ли заменители цианистых электролитов?
19. Назовите особенности катодного процесса при электроосаждении никеля (влияние рН раствора, температуры, плотности тока).
20. Для чего в сернокислый электролит никелирования добавляют поваренную соль и борную кислоту?
21. Что такое питтинг и как с ним бороться?
22. В чем причины пассивирования никелевых анодов и каковы меры его предупреждения?
23. Чем многослойное никелевое покрытие отличается от однослойного той же толщины?
24. Каково назначение отдельных слоев в многослойных никелевых покрытиях?

25. Как зависит выход по току хрома от плотности тока и температуры электролита?
26. В чем выражается преимущество химического никелирования перед электрохимическим?
27. Каковы основные особенности хромирования по сравнению с другими гальваническими процессами?
28. Назовите основные компоненты электролитов хромирования. Какова их роль?
29. В чем отличие стандартного хромового электролита от саморегулирующегося?
30. Какие меры предосторожности необходимо применять при работе с хромовым ангидридом?
31. Каков механизм образования фосфатных пленок и их состав?
32. Как осуществляется контроль процесса фосфатирования по определению кислотности раствора и каковы признаки окончания процесса фосфатирования?
33. Назовите способы оксидирования стали и свойства образующихся оксидных пленок.
34. В чем заключается последующая обработка оксидных покрытий с целью повышения их защитной способности?
35. Охарактеризуйте свойства и состав оксидных пленок на поверхности алюминия и его сплавов.
36. Каков механизм роста оксидной пленки на алюминии при анодной обработке в серной кислоте?

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При подготовке специалистов в области строительства, материаловедения, технологии машин, оборудования и транспорта основы антикоррозионной защиты металлов и сплавов должны преподаваться на современном уровне и в достаточном объеме, т.к. электрохимические исследования определяют научно-технический прогресс во многих отраслях отечественной промышленности.

Высшая школа дает достаточно широкую теоретическую подготовку. Однако по окончании вуза молодые специалисты часто чувствуют себя неуверенно, сталкиваясь с практическими проблемами и задачами на производстве. Вот почему в данной книге наряду с теоретическими вопросами коррозии металлов рассмотрены практические проблемы электрохимии: методы и способы нанесения гальванических покрытий на металлы и сплавы.

Экономические потери от коррозии металлов и сплавов огромны. В США, по данным международной ассоциации инженеров-коррозионистов NACE, ущерб от коррозии и затраты на борьбу с ней составляют 3,1 % от ВВП. В Германии этот ущерб – 2,8 % от ВВП. По оценкам специалистов различных стран, эти потери в промышленно развитых странах составляют от 2 до 4 % валового национального продукта. При этом потери металла, включающие массу вышедших из строя металлических конструкций, изделий, оборудования, достигают в среднем 15 % годового производства стали. В нашей стране нет официальной статистики, которая бы отражала экономический ущерб от коррозии, но, по некоторым оценкам, он составляет не менее 5% от ВВП.

Эти потери можно резко снизить, применяя при изготовлении изделий гальванические покрытия, анодную и катодную защиту. Гальваническая защита от коррозии – это наиболее перспективный метод повышения их надежности и долговечности.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1. Грилихес, С.Я.* Электролитические и химические покрытия / С.Я. Грилихес, К.И.Тихонов. – Л.: Химия, 1990. – 288 с.
- 2. Гальванотехника:* справ. / Ф.Ф. Ажогин [и др.]. – М.: Metallургия, 1987. – 736 с.
- 3. Жук, Н.П.* Курс теории коррозии и защиты металлов / Н.П. Жук. – М.: Metallургия, 1976. – 461с.
- 4. Каданер, Л.И.* Справочник по гальваностегии / Л.И. Каданер. – Киев: Техника, 1976. – 254 с.
- 5.* Теоретические основы общей химии / А.И. Горбунов [и др.]; под ред. А.И. Горбунова. – М.: МГТУ, 2001. – 719 с.
- 6. Мельников, П.С.* Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении / П.С. Мельников. – М.: Машиностроение, 1991. – 384 с.
- 7. Вансовская, К.М.* Гальванические покрытия / К.М. Вансовская. – Л.: Машиностроение, 1984. – 119 с.
- 8. Дасоян, М.А.* Технология электрохимических покрытий / М.А. Дасоян, И.Я. Пальмская, Е.В. Сахарова. – Л.: Машиностроение, 1989. – 391 с.
- 9. Вячеславов, П.М.* Методы испытаний электролитических покрытий / П.М. Вячеславов, Н.М. Шмелева. – Л.: Машиностроение, 1977. – 88 с.
- 10. Гальванотехника:* справ. / под ред. А.М. Гинберга [и др.]. – М.: Metallургия, 1987. – 736 с.
- 11. Шалимо, М.А.* Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии: учеб. пособие для строит. вузов / М.А. Шалимо. – М.: Высш. шк., 1986. – 200 с.
- 12. Томашев, Н.Д.* Теория коррозии и коррозионностойкие сплавы / Н.Д. Томашев, Г.П. Чернова. – М.: Metallургия, 1986. – 359 с.
- 13. Розенфельд, И.Л.* Коррозия и защита металлов. Локальные коррозионные процессы / И.Л. Розенфельд. – М.: Metallургия, 1970. –120 с.
- 14.* Защита строительных конструкций от коррозии / В.К. Горшков [и др.]. – Иваново: ИГХТУ, 2003. – 191 с.
- 15.* Антикоррозионная защита металлов в строительстве / Н.Л. Федосова [и др.]. – Иваново: ИГАСУ, 2010. – 188 с.