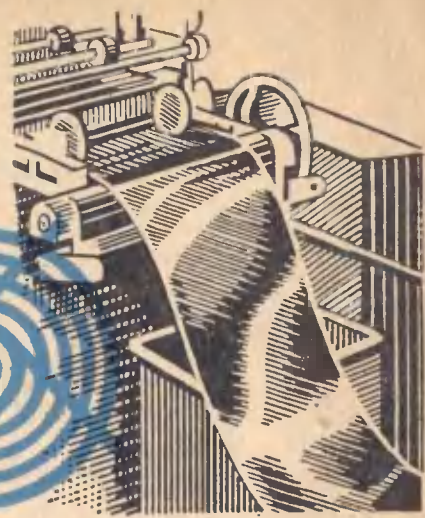


621.35
РЭВМЧЕ

БИБЛИОТЕЧКА



ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

В.А. ИЛЬИН

Лужение

и

свинцевание



621.35
446

БИБЛИОТЕЧКА ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

выпуск 3



В. А. ИЛЬИН

ЛУЖЕНИЕ И СВИНЦЕВАНИЕ

Издание 3-е,
дополненное и переработанное

Под редакцией
д-ра техн. наук П. М. Вячеславова

30125
ТЕХНИЧЕСКАЯ БИБЛИОТЕКА
ЗВОД 0.3 С.К.А



ИЗДАТЕЛЬСТВО „МАШИНОСТРОЕНИЕ“
ЛЕНИНГРАД 1971

УДК 621.357 : 669.687 + 669.48 (04)

Лужение и свинцевание. Ильин В. А., Л., «Машиностроение», 1971 г. 64 стр. Табл. 15. Илл. 4. Библ. 10. назв.

В серии брошюр «Библиотечка гальванотехника» изложены основные сведения из области теории и практики основных гальванических процессов: меднения, никелирования, хромирования, цинкования, кадмирования, лужения, свинцевания, осаждения благородных и редких металлов, а также некоторых сплавов. Рассмотрены технологии нанесения гальванических покрытий на легкие металлы, оксидирование и фосфатирование металлов и химические способы получения металлических покрытий и современное оборудование гальванических цехов.

Библиотечка рассчитана на квалифицированных рабочих, лаборантов, мастеров гальванических цехов. Она может быть полезна также инженерно-техническим работникам, интересующимся вопросами гальванотехники.

Полный перечень брошюр публикуется в конце каждого выпуска.

В брошюре дано описание способов электролитического осаждения олова и свинца с применением различных по составу электролитов, используемых в промышленности. Приведены методы приготовления электролитов, их характерные особенности и причины возникающих в процессе работы неполадок.

В отличие от второго издания (1961 г.) в брошюре рассмотрены новые электролиты для осаждения олова, легированного висмутом. Приведен ряд новых примеров применения лужения и свинцевания в технологии приборостроения и машиностроения.

3—12—5
57—71

Рецензент канд. техн. наук *А. М. Ямпольский*

Виталий Алексеевич ИЛЬИН

ЛУЖЕНИЕ
И
СВИНЦЕВАНИЕ

Редактор издательства *А. Н. Зенченко*
Обложка художника *И. П. Кремлева*
Технический редактор *В. Ф. Костина*
Корректор *С. Я. Кудерская*



Сдано в производство 30/XII 1969 г. Подписано к печати 2/XI 1970 г.
М-52174. Формат бумаги 84×108/32. Прив. печ. л. 3,36 Уч.-изд. л. 3,3
Тираж 18 000 экз. Зак. № 446 Цена 12 коп.

Ленинградское отделение издательства «МАШИНОСТРОЕНИЕ»
Ленинград, Д-65, ул. Дзержинского, 10

Ленинградская типография № 6 Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР
Ленинград, ЮС-144, ул. Моисеенко, 10

ПРЕДИСЛОВИЕ

Металлические защитные покрытия применяются в технике не только для защиты изделий от коррозии, но также и для обеспечения особых свойств поверхности: твердости, электропроводности, способности к пайке, химической стойкости и т. д.

Покрытие деталей приборов, аппаратов оловом, свинцом и их сплавами в основном преследует специальные цели, поэтому такие покрытия на целом ряде предприятий имеют особо важное значение.

Технологические процессы лужения и свинцевания по сравнению с другими гальваническими процессами имеют ряд специфических особенностей, которые заключаются в использовании электролитов с добавлением различных органических веществ, а также щелочных горячих электролитов.

Значительное внимание уделено новым технологическим процессам лужения и свинцевания, применяемым на передовых предприятиях, обеспечивающих интенсификацию производства.

Рассматриваются методы обработки луженых деталей, предназначенных пайке после их длительного хранения в складских условиях. Рекомендованы некоторые варианты оплавления покрытия на деталях и улучшение способности к пайке посредством легирования осадков олова висмутом.

По сравнению с предыдущими изданиями брошюры расширены сведения теоретического характера, отражающие электрохимические свойства электролитов. Существенно расширены описания частных случаев лужения, в том числе технология гальванического лужения деталей из алюминиевых сплавов, покрытие кристаллитом и др.

В большем объеме даны рекомендации по практике лужения и свинцевания.

Подбор материала произведен с учетом возможного использования в качестве пособия при техническом обучении рабочих.

Автор



I. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ОЛОВЯННЫХ ПОКРЫТИЙ

Олово обладает значительной химической устойчивостью: оно не окисляется под действием влажного воздуха, слабо реагирует с разбавленными растворами кислот серной, соляной и азотной и не растворяется в крепкой азотной кислоте.

Крепкие растворы щелочей при нагревании растворяют олово с образованием станнатов. Сернистые соединения на олово почти не действуют.

Стандартный потенциал олова — 0,14 в; по отношению к железу олово является более электроположительным, поэтому в условиях атмосферной коррозии оно электрохимически не защищает железо от коррозии.

В присутствии органических веществ, содержащихся в пищевых продуктах, потенциал олова становится более отрицательным, и в этих условиях олово надежнее защищает сталь от коррозии. Уменьшение пористости также способствует увеличению его защитных свойств.

Продукты коррозии олова почти безвредны для человеческого организма. Поэтому олово издавна применяется для защиты консервной тары и других изделий, связанных с хранением, приготовлением и транспортированием пищевых продуктов.

При низких температурах олово переходит в другую модификацию, называемую серым оловом, и рассыпается в порошок. Это явление, известное под названием «оловянной чумы», необходимо учитывать при использовании олова для покрытия деталей.

Внешний вид покрытия серебристо-белый. Блеск и оттенок не нормируется. Если к покрытию не предъявляются декоративных требований, то допускаются полублестящие и матовые участки. Не допускаются вздутия и темные пятна.

Оловянные покрытия чрезвычайно пластичны и легко выдерживают вальцовку, штамповку и вытяжку. Детали, подвергнутые лужению, легко паяются.

Необходимо отметить, что способность деталей, луженых гальваническим способом, к пайке ухудшается по

мере их хранения на складе. Легко паяются с помощью бескислотных флюсов лишь луженые детали со сроком покрытия не более 10—15 суток. Через 2—3 недели хранения деталей пайка осуществляется уже с большим трудом, а иногда становится и невозможной. С целью улучшения условий пайки вместо оловянных покрытий часто применяют сплавы олово—свинец с содержанием олова от 18 до 60%. По аналогии с оловянно-свинцовыми припоями покрытия из сплавов олова называют также ПОС (ПОС-18, ПОС-30, ПОС-40, ПОС-60) в зависимости от количества олова.

Сплавы олова лучше чем чистое олово сохраняют способность к пайке после хранения. Особую стабильность проявляет сплав олова с висмутом при содержании его от 0,3 до 5%. Сплав олово—висмут обеспечивает способность к пайке после годичного хранения в складских условиях.

С целью увеличения срока хранения луженых деталей или деталей, покрытых сплавом ПОС, а также для повышения стойкости к воздействию низких температур покрытия рекомендуется оплавлять.

Оплавление покрытия способствует, кроме того, уменьшению пористости и, следовательно, увеличивает коррозионную устойчивость.

При длительном хранении электролитически луженых деталей отмечаются случаи перекристаллизации покрытия в форме тонких игольчатых наростов (усов), наличие которых может привести к неисправности точных приборов. Причины появления подобных дефектов еще недостаточно изучены. Установлено, что на образование усов в значительной степени влияет материал катода, поэтому для устранения возможности их образования рекомендуется осаждать олово на латунь по никелевому подслою. Легирование электролитического осадка олова свинцом, висмутом и некоторыми другими металлами также препятствует образованию нитевидных кристаллов. Олово и его сплавы относятся к категории специальных покрытий и, учитывая высокую стоимость олова, лужение, так же как и осаждение сплавов ПОС, имеет ограниченное применение.

В соответствии с действующими нормами (нормаль машиностроения МН2165—63) и установившейся практикой в табл. 1 рекомендованы области применения

Таблица 1

Выбор толщины покрытий в зависимости от условий эксплуатации

Область применения	Толщина покрытия в мкм
<i>Для оловянного покрытия</i>	
Лужение с последующим оплавлением для латунных деталей, подвергающихся пайке. Подслоем служат никель или медь	3—6 (никель) 6—9 (олово)
Защита поверхности стали при азотировании	6—9
Выравнивание электродных потенциалов при сопряжении деталей из медных сплавов со сталями и алюминием	9—12
Защита кабелей от действия серы, находящейся в изоляционном слое резины	6—9
Защита от коррозии посуды и изделий для хранения и обработки пищевых продуктов	18—24
Получение белой жести, служащей для изготовления консервной тары	1,5—2,5
<i>Для оловянно-свинцового покрытия (ПОС)</i>	
Покрытие радиодеталей, подвергающихся пайке, с одновременной защитой их от коррозии	12—18
Покрытие деталей с последующим оплавлением для улучшения способности к пайке	6—9

лужения и покрытия сплавами ПОС. Основные физико-химические свойства сплава см. в табл. 12.

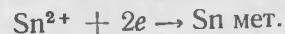
Толщина покрытия сплавом олово—висмут устанавливается аналогично покрытию чистым оловом.

2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЛУЖЕНИЯ

Олово относится к химическим элементам, обладающим ярко выраженными амфотерными свойствами, и образует соединения, в которых олово является катионом [SnSO_4 , SnCl_2 , $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$], или же оно входит в состав аниона (Na_2SnO_2 , Na_2SnO_3). Соответственно электроосаждение олова может осуществляться из кислых электролитов, где олово находится в виде Sn^{2+} или щелочных электролитов, содержащих олово в виде аниона SnO_3^{2-} .

Стабильность электролитического осаждения олова определяется режимами катодного и анодного процессов.

Катодный процесс в кислых электролитах заключается в разряде двухвалентных ионов олова по схеме



При отсутствии в электролите добавок коллоидных и поверхностно-активных веществ (клея, ОП-7, фенола и др.) разряд олова протекает практически без поляризации при потенциале, близком к стандартному потенциалу ($-0,14 \text{ в}$). При этом разряд водорода и выделение его на катоде практически не происходит из-за большого перенапряжения водорода на олове. Неизбежное накопление в электролите ионов четырехвалентного олова (ввиду окисления) также не оказывает влияния на катодный процесс вследствие более электроотрицательного потенциала разряда иона Sn^{4+} . При

отсутствии в кислых электролитах коллоидных и поверхностно-активных веществ олово осаждается в виде быстро разрастающихся отдельных кристаллов (дендритов) и покрытия, по существу, не образуются. Введение в электролит добавок указанных веществ позволяет получать гладкие, плотные и прочно сцепленные с основой осадки олова; характер поляризации при этом также значительно изменяется.

На рис. 1 показана катодная поляризация в различных электролитах лужения, кривые 1, 2 отражают катодную поляризацию соответственно в сульфатном и борфтористоводородном электролитах с добавками крезоло

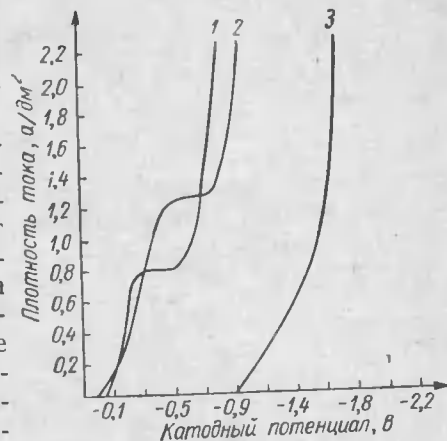
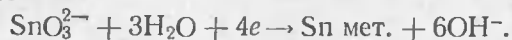


Рис. 1. Катодная поляризация в различных электролитах лужения:

1 — в сульфатном (SnSO_4 — 50 г/л, H_2SO_4 — 100 г/л, крезол — 30 г/л); 2 — в борфтористоводородном [$\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$ — 100 г/л, HBF_4 — 50 г/л, крезол — 5 г/л]; 3 — в стандартном (Na_2SnO_3 — 80 г/л, $\text{NaOH}_{\text{общ}}$ — 15 г/л)

в каждый. Участкам кривых, лежащим ниже горизонтальных площадок, отвечает осаждение олова со 100-процентным выходом по току; при более высоких плотностях тока происходит совместный разряд олова и водорода.

В щелочных электролитах разряд ионов олова протекает по реакции



Ввиду большой прочности комплексного аниона SnO_3^{2-} потенциал разряда четырехвалентного олова принимает более электроотрицательное значение, чем в кислых электролитах и достигает величины $-0,9 \div -1,0$ в. Потенциал выделения водорода в щелочной среде имеет аналогичные значения. Однако вследствие перенапряжения водорода достигается возможность выделения на катоде олова в виде плотных гладких покрытий. Катодная поляризация при выделении олова (рис. 1, кривая 3) в щелочном электролите характеризуется значительно большей величиной, чем в кислых. Величина катодной поляризации, в свою очередь, зависит от концентрации свободного NaOH, по мере ее увеличения поляризация возрастает, а потенциал выделения олова сдвигается в сторону отрицательных значений (рис. 2). Однако увеличение концентрации едкого натра, смещая потенциал выделения олова в сторону более отрицательных значений, обуславливает снижение выхода по току, так как потенциал выделения водорода при этом практически не изменяется.

Рассеивающая способность электролитов зависит от трех основных факторов: величины катодной поляризации, характера изменения выхода по току с ростом плотности тока и от величины электропроводности электролита.

Сопоставляя эти факторы для двух типов электролитов, легко установить, что щелочные электролиты с точки зрения рассеивающей способности имеют существенное преимущество перед кислыми, так как величина катодной поляризации и их электропроводность выше, а снижение выхода по току с ростом плотности тока в щелочном электролите происходит быстрее (рис. 3). Практика электролитического лужения свидетельствует о том, что щелочные (станнатные) электролиты значительно превосходят по своей рассеивающей способности кислые электролиты,

что позволяет получать весьма равномерные по толщине гладкие покрытия на деталях очень сложной конфигурации.

Анодные процессы в кислых электролитах протекают без заметной поляризации, и олово растворяется с выходом по току близким к 100%. В щелочных электролитах анодный процесс протекает значительно сложнее и при малых плотностях тока (рис. 4, участок 1) растворение олова (окисление)

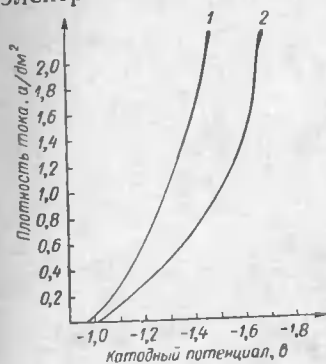


Рис. 2. Зависимость катодной поляризации олова от содержания свободного NaOH в щелочных электролитах (Sn — 90 г/л):

1 — 2 г/л; 2 — 15 г/л

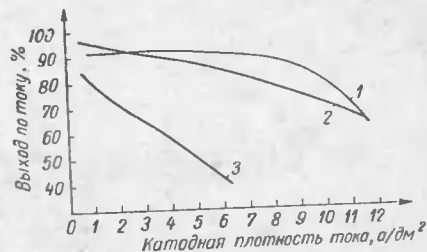
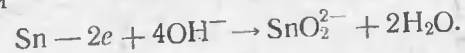


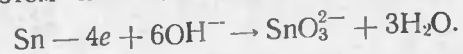
Рис. 3. Зависимость выхода по току от плотности тока в различных электролитах лужения:

1 — в борфтористоводородном ($\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$ — 100 г/л, HBF_4 — 50 г/л, клей — 3 г/л);
2 — в сульфатном (SnSO_4 — 50 г/л; H_2SO_4 — 100 г/л; фенол — 30 г/л, клей — 3 г/л); 3 — в станнатном (Sn — 60 г/л, $\text{NaOH}_{\text{св}}$ — 15 г/л)

происходит с образованием двухвалентных соединений по реакции



При более высоких плотностях тока (участок 2) окисление олова идет до четырехвалентной формы. Поверхность анода частично пассивирована и имеет золотистый цвет. При этом на аноде протекает следующая реакция



По достижении предельной плотности тока растворение олова прекращается и происходит только разряд гидроксильных ионов



На кривой анодной поляризации этому процессу отвечает ветвь кривой 3. Наступление полной пассивности анода будет соответствовать резкому скачку потенциала

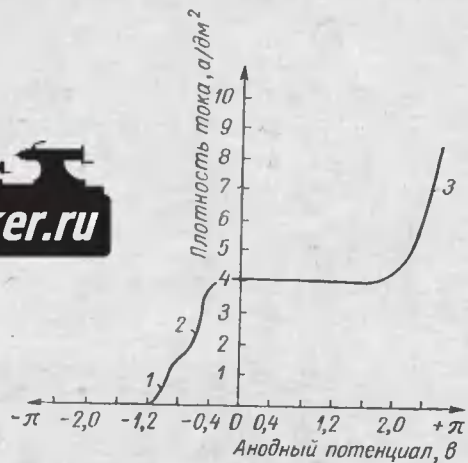


Рис. 4. Анодная поляризация олова в щелочном электролите (NaSnO_3 — 100 г/л, NaOH — 15 г/л)

в область электроположительных значений. При определении режимов лужения в щелочных электролитах такую особенность анодного процесса следует учитывать (см. п. 4).

3. ЛУЖЕНИЕ В КИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

В кислых электролитах ионы олова находятся в двухвалентной форме, и электрохимический эквивалент олова, равный $2,214 \text{ г/а}\cdot\text{ч}$, в два раза выше чем в щелочных станнатных ваннах. Вследствие различия в валентности олова и более высокого выхода по току скорость осаждения олова в кислых ваннах почти в три раза выше, чем в щелочных.

Практическое применение получили в основном три вида электролитов: сульфатный, хлоридный и фторборатный. Олово находится в этих электролитах в виде соответствующих солей. Кроме солей олова, в электролиты вводятся проводящие соли и некоторое количество сво-

бодной кислоты (серной, соляной или борфтористоводородной) для того, чтобы исключить возможность гидролиза солей олова и образование осадков гидроокисей олова в электролите или в катодной зоне вследствие ее защелачивания.

В состав кислых электролитов, кроме того, входят коллоидные вещества органического характера, препятствующие образованию дендритов и создающие мелкокристаллические покрытия. В качестве коллоидных добавок применяется клей, фенол, желатин, β -нафтол, крезол и другие вещества. Весьма благоприятное действие на структуру покрытия оказывает неочищенный крезол, в котором содержатся смолы, особенно эффективно действующие на улучшение структуры покрытия. Рассеивающая способность кислых электролитов вполне удовлетворительна и превосходит рассеивающую способность кислых электролитов цинкования, меднения, кадмирания и др. Однако равномерное лужение сложнопрофилированных деталей в кислых электролитах возможно лишь с применением дополнительных анодов.

Скорость осаждения олова из кислых электролитов в зависимости от применяемой плотности тока и выхода по току может быть определена по табл. 2.

Таблица 2

Скорость осаждения олова из кислых электролитов в мкм/ч

Плотность тока в а/дм^2	Выход по току в %					
	90	91	92	93	94	95
0,5	13,7	13,8	14,0	14,1	14,3	14,4
1,0	27,7	28,0	28,3	28,6	28,9	29,2
2,0	54,4	55,0	55,7	56,2	56,9	57,5
3,0	81,3	82,3	83,1	84,0	85,0	85,9
4,0	109,4	110,1	111,1	113,0	114,1	115,1
5,0	136,1	137,9	139,0	140,5	142,5	143,7

Для осаждения олова наибольшее распространение получили электролиты: сульфатные, борфтористоводородные и галогенидные.



Таблица 3

Состав электролитов и режимы лужения в кислых электролитах

Компоненты электролита (в г/л) и режимы работы	Электролиты	
	№ 1	№ 2
Сернокислое олово SnSO_4	40—50	40—50
Серная кислота H_2SO_4	50—80	100
Сернокислый натрий $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	50	—
Фенол (сырая карболовая кислота) или эмульгатор ОП-10	2—10	20—30
Столярный клей (мездровый)	2—3	2—3
Температура электролита в °С	15—25	20—35
Катодная плотность тока D_k в а/дм^2 :		
без перемешивания	1,5—2	1,5—2
с перемешиванием	3—4	3—4
Выход по току в %	90—95	90—95

Сульфатные электролиты. Составы электролитов на основе сернокислых солей олова приведены в табл. 3. Электролиты № 1 и 2 по своему назначению совершенно одинаковы и различаются только тем, что в электролите № 1 уменьшено количество серной кислоты, но введен добавочный компонент — сульфат натрия. Как H_2SO_4 , так и Na_2SO_4 способствует устойчивости электролита и оказывает положительное влияние на увеличение катодной поляризации.

При концентрациях H_2SO_4 ниже 30—40 г/л происходит гидролиз сернокислого олова с образованием осадков гидроокиси олова, которые, включаясь в покрытие, создают шероховатость и приводят к большим потерям в виде шлама.

При содержании H_2SO_4 в электролите больше 100 г/л снижается выход по току, понижается растворимость SnSO_4 и ускоряется разрушение коллоидных добавок.

Добавки фенола, клея и других коллоидов увеличивают катодную поляризацию и устраняют образование дендритных наростов за счет адсорбционных явлений. Рекомендуется по возможности вместо фенола применять

эмульгатор ОП-7 или ОП-10, так как сточные воды, содержащие фенол, значительно труднее обезвреживать. Количество введенного в электролит эмульгатора ОП-7 или ОП-10 не должно превышать 3 г/л.

Сульфатный электролит лужения с применением трилона Б в качестве одного из компонентов предложен П. П. Беляевым и Е. И. Кутуковой. Электролит имеет состав (г/л):

Сернокислое олово SnSO_4	40—60
Серная кислота H_2SO_4	45—100
ОП-7 или ОП-10	0,25—2,0
Трилон Б	1—10
Пирокатехин	0,1—0,5

Этот электролит более эффективен в том случае, когда осадки олова подвергаются оплавлению, так как склонность покрытия к каплеобразованию значительно уменьшена.

Существенным недостатком сульфатных электролитов является отрицательное влияние органических добавок, вводимых в электролит, на качество осаждаемого олова. В результате адсорбции или включения органических веществ в оловянное покрытие его свойства несколько отличаются от свойств чистого олова. Это отличие выражается в повышенной хрупкости оловянных осадков, их пористости и тенденции к ухудшению способности к пайке в течение непродолжительных сроков хранения.

Для получения блестящих осадков олова рекомендованы для промышленного применения следующие два варианта электролитов, приведенные в табл. 4. Электролит № 1 разработан А. Бодневасом и Ю. Матулисом. Блестящие осадки получают после непродолжительной проработки. Блескообразователем является фурфурол, его концентрация определяет степень блеска покрытия.

Электролит № 2, предложенный Э. Бруком [1], предусматривает получение блестящих осадков при перемешивании электролита посредством качания катодной штанги. В качестве смеси берется смесь спиртов, содержащая 10% гексилового, 45% гептилового и 45% октилового. Из масел лучшие результаты дает смоляное масло Ветлужского лесохимкомбината.

Блестящие оловянные покрытия обладают повышенной твердостью (25,5—27,0 кГ/мм^2) по сравнению с матовыми (14,3—15,2 кГ/см^2). Способность к пайке

Таблица 4

Состав электролитов и режимы лужения

Компоненты электролита (в г/л) и режимы работы	Электролиты	
	№ 1	№ 2
Серноокислое олово SnSO_4	54	80—100
Серная кислота H_2SO_4	100	130—150
Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	30	—
Столярный клей	2	—
Камфора	0,2	—
Формалин CH_2O	0,6	—
Фурфурол	0,04	—
Деготь или смоляное масло в мл/л	—	6—8
Смесь спиртов (гептиловый, гексиловый и октиловый)	—	0,8—1,0
Температура электролита в °С	18—25	15—25
Катодная плотность тока D_k в а/дм^2 :		
без перемешивания	2—4	—
с перемешиванием	До 7	3—6

у блестящих покрытий сохраняется дольше, чем у матовых. По этой причине блестящие осадки олова не нуждаются в оплавлении, что является одним из важных преимуществ процесса блестящего лужения. Исключение операции оплавления дает возможность снизить трудоемкость, сократить количество применяемого оборудования, уменьшить пожароопасность и устранить весьма распространенные виды брака — наплывы металла и слипание деталей. Детали, покрытые блестящим оловом, сохраняют хороший декоративный вид после сборочных операций, так как это покрытие не восприимчиво к «захватам» от рук.

Приготовление сульфатных электролитов. При наличии серноокислого олова электролит приготавливают посредством растворения серноокислого олова в теплой воде в количестве, соответствующем заданному составу, при непрерывном помешивании. Во избежание гидролиза

раствор подкисляют серной кислотой из расчета 20—25 г/л.

Раствор серноокислого олова декантируют или фильтруют в рабочую ванну, куда затем добавляют недостающее количество H_2SO_4 , вводят остальные компоненты и доливают до требуемого уровня водой. Столярный клей перед введением в ванну заливается холодной водой для набухания и выдерживается в течение 1—2 суток и затем растворяется в горячей воде. Раствор клея смешивают с карболовой (фенол) и с серной кислотой и полученную смесь при непрерывном помешивании вводят в ванну.

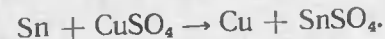
Приготовленный электролит прорабатывается постоянным током в течение 3—5 ч при плотности тока 1—1,5 а/дм^2 . При отсутствии готового серноокислого олова его раствор в цеховых условиях может быть получен по одному из следующих способов.

Химический способ заключается в непосредственном растворении каждого компонента. Медный купорос из расчета 60 г/л растворяется в горячей воде. К раствору добавляют серную кислоту в количестве 50 г/л и нагревают его до температуры 70—80° С. Затем в раствор постепенно вводят при интенсивном перемешивании гранулированное или порошкообразное олово в количестве 35—40 г/л.

Для приготовления порошкообразного олова необходимо расплавленное олово растереть во время его остывания с помощью жесткой ткани (брезент), на которую льют расплавленное олово небольшими порциями.

Гранулированное олово получается выливанием струйки расплавленного металла в воду.

Образование серноокислого олова происходит вследствие реакции контактного вытеснения ионов меди металлическим оловом



Выделившаяся медь в виде шлама оседает на дно ванны. Перемешивание раствора производят до конца реакции, который определяется по обесцвечиванию раствора. После отстаивания раствор анализируют на содержание SnSO_4 и H_2SO_4 и при необходимости корректируют добавлением этих компонентов. Приготовленный раствор SnSO_4 и H_2SO_4 отфильтровывают через сукон-

ный фильтр или через стеклянную ткань в рабочую ванну.

Электрохимический способ с применением диафрагмы предусматривает получение основного компонента посредством анодного растворения металлического олова. Ванна заполняется раствором, содержащим 75 г/л серной кислоты. На анодную штангу ванны завешиваются оловянные аноды, а на катодную — полоски свинца, которые заключаются в пористые керамические сосуды, служащие диафрагмами. Растворение производится при анодной плотности тока, равной 2—3 а/дм². На катодах происходит выделение водорода, так как пористая диафрагма препятствует проникновению ионов олова к поверхности катода. Для накопления 50 г/л сернокислого олова необходимо пропустить до 15 а·ч электричества на 1 л электролита.

Электрохимический способ без применения диафрагмы отличается от вышеприведенного тем, что процесс накопления Sn²⁺ в растворе происходит без использования диафрагмы. Он более длителен, так как олово частично осаждается на случайных катодах и требует расхода электроэнергии в большем количестве, до 50 а·ч на 1 л электролита. В качестве катодов используют олово.

Электрохимический способ без внешнего тока в отличие от предыдущего исключает использование источника постоянного тока. Ванна заполняется раствором, содержащим 60 г/л медного купороса и 50 г/л серной кислоты. На одну штангу ванны загружаются оловянные пластины (аноды), а на другую — медные; обе штанги замыкаются друг с другом с помощью проводника. В результате работы гальванического замкнутого элемента Sn (CuSO₄) Cu олово переходит в раствор, а ионы меди разряжаются на медной пластине. Для ускорения процесса раствор подогревается до температуры 60—70° С и перемешивается сжатым воздухом; окончание процесса определяется по обесцвечиванию раствора.

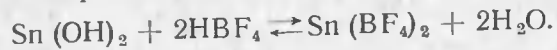
Борфтористоводородные электролиты. Борфтористоводородные электролиты лужения позволяют применять высокую катодную плотность тока при комнатной температуре электролита. Высокая растворимость борфтористоводородной соли олова позволяет соответственно

иметь повышенную концентрацию ионов олова в электролите и увеличить катодную плотность тока в отдельных случаях до нескольких десятков ампер на квадратный дециметр. В практике гальванических цехов осаждение олова ведут при плотностях тока до 10 а/дм², используя электролит состава (в г/л):

Борфтористоводородное олово Sn (BF ₄) ₂	180—200
Борфтористоводородная кислота HBF ₄	45—60
Борная кислота H ₃ BO ₃	25—30
Столярный клей	3—5

Выход по току при плотности тока 4—5 а/дм² составляет 95%. По мере увеличения плотности тока выход по току значительно падает, поэтому существенная интенсификация процесса при значительном повышении плотности тока не достигается. Несмотря на более высокую стоимость борфтористоводородных соединений, эти электролиты экономически эффективны ввиду значительного ускорения процесса осаждения покрытия.

Приготовление борфтористоводородного электролита, так же как и электролитов цинкования и кадмирования, производится путем растворения гидроксида олова в борфтористоводородной кислоте



Борфтористоводородная кислота может быть приготовлена по методике, рассмотренной в п. 10.

Галогенидные электролиты. Промышленное применение имеют солянокислые электролиты (галогенидные), состав которых и режимы работы приведены в табл. 5.

Электролит № 1 используется для лужения деталей сложной формы, так как имеет лучшую рассеивающую способность, чем сернокислые электролиты.

Электролит № 2 применяется для лужения жести, подвергающейся последующему оплавлению. Осадки из этого электролита оплавляются без каплеобразования, свойственного осадкам олова, полученным из сернокислых ванн.

Для улучшения оплавления перед лужением жести в хлоридном электролите рекомендуется производить лужение в щелочном станнатном электролите в течение 1—2 сек; толщина подслоя олова при этом составляет 0,01 мм.

30/25

ХИМИЧЕСКАЯ БИБЛИОТЕКА
ОЗСКА

Таблица 5

Состав электролитов и режимы работы

Компоненты электролита (в г/л)	Электролиты	
	№ 1	№ 2
Хлористое олово $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	40—50	50—60
Соляная кислота HCl	0,5—1,0	3—4
Фтористый натрий NaF	50—60	34—40
Хлористый натрий NaCl	5—7	—
Желатин	1,0	1,0
Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	—	5
α -нафтол	—	0,1
Столярный клей	—	3
Температура электролита в °С	20—25	55—60
Катодная плотность тока D_k в $\text{a}/\text{дм}^2$:		
без перемешивания	0,5—1,0	—
с перемешиванием и подогревом 40—50° С	2—3	25—35
Выход по току в %	95—98	92—83

Электролиты готовят следующим образом: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяется в теплой воде, подкисленной соляной кислотой во избежание гидролиза. В отдельной порции горячей воды, также подкисленной HCl , растворяют фтористый натрий. Нерастворившийся фтористый натрий вводят в ванну и частично присутствует в ней в виде белого студенистого осадка на дне. Этот осадок выполняет роль буфера для поддержания постоянства концентрации NaF в электролите.

Столярный клей перед введением в электролит заливают холодной водой для набухания в течение 1—2 суток, после чего растворяют в теплой воде и добавляют в рабочую ванну.

Для получения белой жести в автоматических установках, где требуются очень высокие плотности тока,

рекомендован электролит [4], имеющий следующий состав (в г/л):

Хлористое олово $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	75
Фтористый натрий NaF	35—40
Фтористый аммоний $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$	35
Хлористый натрий NaCl	22
Соляная кислота HCl	12—15
Дисульфонафталин $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{SO}_2\text{H})_2$	1,0
Роданистый аммоний NH_4CNS	0,25

Осаждение олова ведется при температуре 30—45° С и катодной плотности тока до 50 $\text{a}/\text{дм}^2$.

Корректирование кислых электролитов. Корректирование производят по данным химического анализа, добавляя в электролит недостающие компоненты. Органические добавки вводят из расчета 0,2—0,3 г/л клея и 0,4—0,6 г/л фенола после того, как через электролит было пропущено 8—10 а·ч электричества на 1 л электролита. В табл. 6 приведены основные неполадки, встречающиеся при лужении в кислых электролитах.

При устранении указанных в табл. 6 неполадок следует руководствоваться следующим:

1) соли меди и других более электроположительных, чем олово, металлов удаляются посредством проработки электролита постоянным током до тех пор, пока осадки олова не станут светлыми. Катионы более положительных металлов можно извлечь способом цементации, т. е. контактным вытеснением, для чего в электролит вводится оловянный порошок при непрерывном помешивании. В результате реакции контактного вытеснения



образуется медный порошок, который следует немедленно удалить фильтрованием;

2) механические примеси удаляются фильтрованием через кислотостойкий материал (хлорин, стеклоткань);

3) расслоение электролита устраняется перемешиванием. Если электролит не удается довести до нормального состояния (например, при попадании в него солей азотной кислоты), рекомендуется осадить из электролита олово в виде гидрата окиси действием соды. После отстаивания раствор сливается, а гидроокись олова растворяется в серной, борфтористоводородной или соляной кислотах в зависимости от типа электролита, и полученная соль

Таблица 6

Основные неполадки электролитов сернокислого лужения

Характер неполадок	Причины неполадок
Темные покрытия	Наличие меди в электролите
Осадки олова крупнокристаллические, по краям наблюдается образование дендритов	Недостаток в электролите поверхностно-активных веществ (фенола, крезола)
Крупнокристаллическая структура покрытий	Недостаток клея или других органических добавок в электролите
Шероховатость осадков	Загрязнение электролита механическими примесями
Покрытие рыхлое и пористое	Высокая плотность тока
Газовыделение на анодах; поверхность анодов покрыта черным налетом	Пассивирование анодов вследствие наличия в них примесей свинца
Темные плотные осадки	Повышенное содержание сернокислого олова
Образование в электролите нерастворимого осадка	Недостаток серной кислоты
Неоднородная структура осадка по поверхности деталей	Расслоение электролита
Потемнение покрытия при нахождении деталей в ванне без тока; поверхность анодов покрыта коричневым налетом	Попадание в электролит азотной кислоты (0,5—1,0 г/л)

олова используется для приготовления нового электролита.

Влияние некоторых ионов. Присутствие в сульфатном электролите ионов хлора оказывает неблагоприятное влияние на качество оловянных покрытий. При концентрации хлора до 2 г/л сужается рабочий интервал плотности тока, обеспечивающий качественные покрытия, а при содержании хлора более 2 г/л покрытия получаются серыми, шероховатыми. Попадание в электролит анионов NO_3^- , CNS^- еще в большей степени вызывает аналогичные явления.

Присутствие свинца в электролите не оказывает влияния на внешний вид покрытия, так как включение его в состав осадка не изменяет цвета и оттенка покрытия. Попадание железа даже в значительных количествах (10—20 г/л) не влияет существенно на качество осадка, если электролиз производится в обычных режимах (1—3 а/дм²); при повышенных плотностях тока присутствие железа резко ухудшает качество покрытия. Цинк и никель при концентрации до 10 г/л обычно не ухудшают качество покрытия. Ионы четырехвалентного олова практически влияния не оказывают.

Влияние органических добавок. Концентрация клея оказывает очень большое влияние на процесс лужения: при содержании клея меньше 1 г/л повышается величина предельного типа и уменьшается рабочий интервал плотности тока, при котором получают доброкачественные осадки. Увеличение концентрации клея до 5—6 г/л приводит к образованию серых несколько шероховатых покрытий. Помимо визуальной оценки качества покрытия о содержании коллоидных веществ в ванне можно судить по изменению напряжения на шинах ванны. Падение напряжения на 0,2 в служит указанием о необходимости введения в электролит порции клея или другого коллоида.

4. ЛУЖЕНИЕ В ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

В щелочной среде олово может находиться в двух формах: в виде станиата SnO_3^{2-} и станиита SnO_2^- . Практическое значение имеет станиатный электролит, в котором олово четырехвалентно, и только в нем получают гладкие плотные осадки олова.

В электролите, содержащем даже незначительное количество стannита, образуются губчатые осадки.

Введение в щелочные электролиты свободной щелочи преследует такие же цели, как и введение цианистых солей в цианистые электролиты.

В присутствии свободного NaOH потенциал осаждения олова становится более электроотрицательным. Это обстоятельство приводит к увеличению катодной поляризации, что, в свою очередь, положительно влияет на структуру покрытия и рассеивающую способность электролита. Наличие свободной щелочи снижает поляризацию анодов, обеспечивая их лучшее растворение. Кроме того, NaOH предупреждает выпадение гидроокисей олова при гидролизе.

Катодный выход по току в щелочных электролитах быстро уменьшается с увеличением плотности тока, поэтому повышение плотности тока свыше 3 a/дм^2 не дает увеличения производительности процесса.

Щелочные стannатные электролиты отличаются очень хорошей рассеивающей способностью, благодаря чему они пользуются большой распространенностью в цехах защитных покрытий. Высокая рассеивающая способность стannатных электролитов обеспечивает возможность получения весьма равномерных покрытий даже в том случае, когда детали покрываются навалом на сетках.

Другим важным преимуществом стannатных электролитов является возможность использования стальных ванн без футеровок, так как щелочные растворы не разрушают стенок ванн.

Характер анодного растворения олова оказывает существенное влияние на процесс лужения в щелочных электролитах. Так, если олово переходит в раствор с образованием двухвалентных ионов Sn^{2+} , то покрытие становится губчатым. Поэтому необходимо, чтобы растворение оловянных анодов происходило с переходом олова в раствор в виде четырехвалентных ионов Sn^{4+} . Это достигается лишь при определенных значениях анодной плотности тока.

В зависимости от плотности тока растворение анодов может протекать в следующих трех вариантах:

1) при низких плотностях тока (до 2 a/дм^2) наблюдается переход олова в раствор в виде Sn^{2+} , цвет анода серый;

2) в условиях правильно выбранных величин анодной плотности тока ($2-4 \text{ a/дм}^2$) олово растворяется с образованием ионов Sn^{4+} , поверхность анодов приобретает золотисто-желтый цвет;

3) в случае применения плотности тока свыше $4-5 \text{ a/дм}^2$ аноды не растворяются, а на их поверхности происходит разряд ионов OH^- , цвет анодной пленки черный.

Особенности анодного процесса необходимо учитывать как при составлении электролитов, так и при их эксплуатации.

Для того чтобы в кратчайший срок привести аноды производственной ванны в необходимое пассивное состояние, рекомендуется после разогрева ванны и загрузки деталей на катодную штангу завешивать аноды по одному. В этом случае, когда на одном аноде создается повышенная плотность тока, его поверхность быстро пассивируется и образуется золотистая пленка, свидетельствующая о частичной пассивации.

После того, как первый анод запассивирован, завешивается второй анод, который также весьма быстро приходит в нужное пассивное состояние и процедура загрузки анодов продолжается таким образом до загрузки последнего анода. По окончании работы аноды следует извлекать из ванны и хранить в воде, в противном случае вследствие химического растворения оловянного анода в ванне накапливается двухвалентное олово.

Большое влияние на качество покрытия оказывает температура электролита: при температуре ниже 60°C образуются темные шероховатые осадки. Повышение температуры способствует улучшению качества осадков и расширению интервалов рабочей плотности тока. Щелочные электролиты весьма просты по составу: компонентами электролита служат олово в виде стannата и едкий натр (или едкое кали).

Концентрация стannата натрия большого влияния на качество покрытия практически не оказывает, поэтому ванны допускают большой разброс по содержанию олова в электролите. Однако снижение концентрации олова нежелательно, так как при этом приходится соответственно снижать и катодную плотность тока. Повышение концентрации Na_2SnO_3 свыше установленных пределов, в свою очередь, нецелесообразно из-за увеличения потерь олова

вследствие уноса электролита деталями в промывную проточную воду и некоторого ухудшения рассеивающей способности.

Концентрация едкого натра также существенного влияния на качество олова не оказывает, но ее изменение влияет на выход по току, который падает по мере возрастания содержания NaOH.

Скорость осаждения олова в зависимости от плотности тока и выхода по току определяется по табл. 7.

Таблица 7

Скорость осаждения олова из щелочных электролитов (в мкм/ч)

Плотность тока в а/дм ²	Выход по току в %				
	65	70	75	80	85
0,5	4,9	5,3	5,7	6,0	6,4
1,0	9,8	10,5	11,3	12,0	12,8
2,0	19,6	21,2	22,7	24,2	25,7
3,0	29,6	31,8	34,0	36,2	38,6
4,0	37,2	42,4	45,4	48,4	51,4

Состав наиболее распространенных станнатных щелочных электролитов и режимы лужения приведены в табл. 8.

Электролит № 1 обладает высокой стабильностью вследствие наличия уксуснокислого натрия, который является хорошим буфером в щелочной среде и способствует поддержанию постоянной величины pH. Электролит допускает применение повышенных плотностей тока.

Для покрытия мелких деталей в барабанах концентрация Na₂SnO₃ может быть повышена до 150 г/л при концентрации свободного NaOH 18—20 г/л [5].

Электролит № 2 является более простым по составу и легче готовится в цеховых условиях, однако не допускает применения повышенных плотностей тока и поэтому менее эффективен в производстве.

Электролит № 3 в отличие от предыдущих содержит станнат калия, который имеет значительно лучшую растворимость, чем станнат натрия. Более высокая кон-

Таблица 8

Состав электролитов и режимы работы

Компоненты электролита (в г/л)	Электролиты		
	Лит № 1	Лит № 2	Лит № 3
Станнат натрия Na ₂ SnO ₃	80—100	—	—
Олово (в виде станната калия) в пересчете на металл	—	—	75—80
Хлористое олово SnCl ₂ × 2H ₂ O	—	40	—
Едкий натр (общий) NaOH _{общ}	—	60	—
Едкий натр (свободный) NaOH _{св}	10—15	—	—
Едкое кали (свободное) KOH _{св}	—	—	25
Уксуснокислый натрий CH ₃ COONa	15—30	—	—
Рабочая температура в °C	65—70	60—70	90
Катодная плотность тока D _к в а/дм ²	2—3	0,5—1,0	6—10
Выход по току в %	70—80	65	80

центрация олова позволяет применять при электролизе повышенную плотность тока.

Электропроводность калийстаннатных электролитов на 20—30% выше чем натрийстаннатных, что способствует уменьшению расхода электроэнергии и улучшению рассеивающей способности. Большим преимуществом этих электролитов является также повышенный катодный выход по току.

Для обеспечения нормальных режимов анодного процесса при плотности тока, указанной в табл. 8 для электролита № 3, необходимо, чтобы поверхность анодов в три раза превышала катодную поверхность.

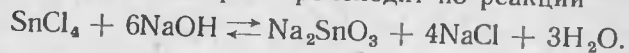
Испарение подогретого электролита и сильное газовыделение в процессе электролиза вызывают необходимость применения вентиляционных вытяжных бортовых отсосов для ванн лужения.

Приготовление щелочных электролитов производят путем растворения хлористых солей олова (SnCl₂ · 2H₂O

или $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) в воде с последующим переводом их в станниты и станнаты или же электрохимическим способом посредством анодного растворения олова с применением пористых диафрагм. Рассмотрим несколько способов приготовления станната натрия.

1. Способ приготовления из $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. В небольшом количестве теплой воды растворяется хлорное олово и отдельно едкий натр (сода каустическая); количество NaOH при составлении электролита № 1 берется из расчета 95 г NaOH на 107 г $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или на 120 г $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

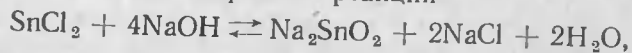
Оба раствора сливаются при энергичном перемешивании. Образующийся в небольшом количестве осадок металлоянной кислоты удаляется декантированием. Образование станната натрия происходит по реакции



Затем в раствор станната натрия вводят остальные компоненты, после чего ванна доливаеся водой до заданного объема и тщательно перемешивается. Анализом устанавливается содержание Sn^{2+} , Sn^{4+} и свободного NaOH .

Безводное хлорное олово (SnCl_2) в виде сильнодымящей бесцветной жидкости требует соблюдения очень сложных мер предосторожности и поэтому практически безводное четыреххлористое олово для этих целей не применяется.

2. Способ приготовления из $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (электролит № 2). В подогретый водный раствор хлористого олова вводится раствор едкого натра. При этом образуется раствор станнита натрия по реакции



на 40 г SnCl_2 необходимо брать 34 г NaOH .

Полученный раствор станнита натрия затем окисляется в станнат введением перекиси водорода, а также посредством проработки электролита с частично пассивированными оловянными анодами. При этом аноды растворяются с образованием четырехвалентных ионов олова, а выделяющийся на анодах кислород окисляет Sn^{2+} в Sn^{4+} . Окисление олова может осуществляться также и проработкой электролита с оловянными и стальными анодами, соотношение площадей которых соответственно составляет 5 : 3.

После того как процесс окисления закончен, о чем судят по отсутствию губчатого олова на катоде, ванна доливаеся водой до рабочего уровня и корректируется по данным химического анализа.

3. Электрохимический способ предусматривает приготовление станната натрия путем электрохимического растворения оловянных анодов. Электролитом служит раствор NaOH , подогретый до температуры 60—70° С; концентрация NaOH в начале процесса должна составлять 20—30% от расчетного количества. По мере накопления олова в электролите NaOH постепенно вводится до расчетного количества.

В качестве анодов завешивают оловянные пластины; катодами служат стальные или никелированные полосы. Чтобы обеспечить растворение анодов с образованием олова в виде Sn^{4+} , анодная плотность тока должна быть равна 2—4 а/дм^2 . С целью уменьшения количества олова, осаждающегося на катоде, катодную плотность тока следует установить возможно большей, что достигается уменьшением поверхности катодов.

Для ускорения процесса накопления олова в электролите рекомендуется катоды заключать в пористые керамические сосуды (диафрагмы), которые препятствуют проникновению ионов олова в катодное пространство. Накопление станната производится непосредственно в рабочей ванне.

Электрохимический способ приготовления станната натрия, несмотря на большую длительность, является наиболее эффективным, так как он обеспечивает максимальную чистоту электролита и не вызывает накопления хлоридов в электролите, способствующих коррозии стальных стенок ванны.

В процессе эксплуатации ванн щелочного лужения встречаются отдельные неполадки, перечень которых и причины, вызывающие их, приведены в табл. 9.

Дефекты покрытия и нарушение нормальных условий электролиза, вызванное изменением содержания какого-либо из компонентов, легко устраняются корректированием электролита по этому компоненту.

Накопление карбонатов и хлоридов при длительной работе ванн щелочного лужения свыше 70 г/л нарушает нормальную работу ванны. Удаление этих вредных примесей представляет большие трудности, и поэтому элек-

тролиты с большим содержанием карбонатов и хлоридов заменяются новыми, а из отработанного электролита олово регенерируют, вводя небольшими порциями соляную кислоту. Вначале происходит нейтрализация NaOH и Na_2CO_3 , а затем олово осаждается в виде оловянной кислоты. После осаждения и отстаивания раствор декантируют, а осадок растворяют в подогретом NaOH. Полученный раствор станната натрия используют для

Таблица 9

Основные неполадки при щелочном лужении

Характер неполадок	Причины неполадок
Темные губчатые осадки, интенсивное газовыделение на катоде	<ol style="list-style-type: none"> 1. Низкая температура (ниже 50°C) 2. Высокая плотность тока 3. Большое содержание щелочи 4. Наличие двухвалентных ионов олова
Потемнение анодов	Аноды запассивованы до нерастворимого состояния
Помутнение раствора Выпадение осадка на дно ванны Белый налет на анодах	Недостаток щелочи в электролите
Малый выход по току при интенсивном газовыделении	<ol style="list-style-type: none"> 1. Избыток щелочи 2. Недостаток солей олова
Образование рыхлых и пористых осадков	Присутствие небольшого количества Sn^{2+} в электролите

корректирования электролитов рабочих ванн. Избыток щелочи нейтрализуют добавкой уксусной кислоты.

Окисление небольшого количества Sn^{2+} достигается введением в электролит 1—2 мл/л 10-процентного раствора перекиси водорода. При значительном накоплении Sn^{2+} ,

когда на катоде образуются губчатые покрытия, необходимо пассивировать аноды при повышенной анодной плотности тока до получения на них желтовато-золотистой пленки и поддерживать их в таком состоянии во время электролиза. Перевести Sn^{2+} в Sn^{4+} можно также проработкой электролита с оловянными и стальными анодами с соотношением их площадей 5 : 3.

В том случае, когда при пассивировании на поверхности анодов образуется пленка черного цвета, необходимо извлечь их из ванны и очистить стальной щеткой, после чего снова повесить в ванну лужения, обрабатывая их до появления желтой пленки при анодной плотности тока 4—5 a/dm^2 и с последующим снижением анодной плотности тока до 2—3 a/dm^2 .

Практически пассивирование анодов осуществляется за счет уменьшения анодной поверхности путем извлечения части анодов; на оставшихся анодах создается повышенная плотность тока и образуется желтовато-золотистая пленка. После этого завешивают остальные аноды, которые также постепенно переходят в пассивное состояние.

Некоторое усложнение условий эксплуатации станнатных электролитов, заключающееся в необходимости строгого контроля анодного процесса, наряду с другими недостатками дает основание полагать, что ведение электролиза в этих электролитах является экономически более эффективным при условии применения нерастворимых стальных анодов.

Так, на основе практики лужения в щелочных электролитах делается вывод о преимуществе ванн с нерастворимыми стальными анодами по сравнению с ваннами, имеющими оловянные аноды. Это преимущество заключается в следующем:

- 1) достигается возможность работы с большей анодной, а следовательно, и катодной плотностью тока;
- 2) упрощается корректирование электролита;
- 3) исключается возможность образования в электролите двухвалентного олова.

Однако применение нерастворимых анодов вызывает необходимость постоянного добавления станната в электролит вследствие постоянного уменьшения его содержания, что является существенным недостатком данного метода.

5. ОСАЖДЕНИЕ ОЛОВЯННОГО ПОКРЫТИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ВИСМУТОМ (СПЛАВ ОЛОВО—ВИСМУТ)

Оловянные покрытия хорошо подвергаются пайке при условии, если детали поступают на операцию пайки сразу же после гальванического лужения или непродолжительного хранения. Добавление к олову незначительного количества висмута (от 0,3 до 5%) существенно улучшает стабильность поверхностных свойств, и такое покрытие сохраняет способность к пайке после длительного хранения. Опыт заводского применения процесса лужения с осаждением сплава олово—висмут свидетельствует о возможности более чем годовичного хранения луженых деталей перед операцией пайки, которая выполнялась без затруднений. Осаждение покрытия осуществляется в электролите состава (в г/л) и режиме работы:

Сернокислое олово SnSO_4	45—60
Серная кислота H_2SO_4	100—130
Смачиватель ОП-7	5—8
Мездровый клей (чешуйчатый)	0,5—5,0
Азотнокислый висмут $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	0,3—1,5
Хлористый натрий NaCl	0,2—0,5
Температура электролита в °С	18—25
Катодная плотность тока D_k в a/dm^2	0,5

Обычно применяемая толщина покрытия сплавом олово—висмут составляет 3—8 мкм. При непрерывной работе ванны необходимо в нее один раз в неделю добавлять клей из расчета 0,2 г/л и вещество ОП-7 0,4—0,6 г/л. Остальные компоненты добавляются на основании данных химического анализа. При наличии в электролите висмута в пределах рецептуры и уменьшении его содержания в осадке следует добавить хлористый натрий 0,1—0,2 г/л.

Покрытие деталей можно осуществлять как на подвесках, так и в колоколах или барабанах. Во всех случаях следует иметь в виду, что оловянные аноды, находясь в электролите без тока, реагируют с солями висмута, в результате чего происходит контактное вытеснение висмута из раствора по реакции



и снижение концентрации висмута до малозаметных следов. В этом случае на катоде осаждается уже чистое

олово. С целью исключения подобного явления не рекомендуется оставлять аноды в ванне без тока, для этого их необходимо извлекать из ванны по окончании работы, а в перерывах между нагрузками перевешивать один из анодов на катодную штангу для того, чтобы оловянные аноды всегда были под током.

Применение покрытия сплавом олово—висмут, обеспечивая хорошую способность к пайке, позволяет также снизить трудоемкость процесса лужения за счет операции оплавления покрытия, в которой отпадает необходимость. Отказ от операции оплавления снижает пожароопасность в цехах, обусловленную необходимостью нагревать с помощью электронагревателей легко воспламеняющиеся материалы (хлопковое или касторовое масло). Другим преимуществом покрытия является уменьшение возможности образования при длительном хранении нитевидных кристаллов (усов), характерных для обычного оловянного покрытия.

6. ПРАВИЛА РАБОТЫ НА ВАННАХ ЛУЖЕНИЯ

При эксплуатации ванн лужения необходимо руководствоваться следующими правилами:

- 1) не допускать падения деталей с подвесочных приспособлений на дно ванны, так как упавшие детали, растворяясь, загрязняют электролит солями меди, железа, цинка;
- 2) применять аноды марок 01 и 02 без примеси в них свинца и меди, особенно при покрытии изделий, применяемых в пищевой промышленности;
- 3) тщательно обезжировать и промывать детали, подвергаемые лужению, во избежание заноса с деталями органических примесей (масла, растворителей) и травильных растворов;
- 4) своевременно очищать контактирующие участки от окислов (штанги, крючки, рубильники, и т. п.);
- 5) не допускать попадания в ванну пыли и других механических примесей, вызывающих шероховатость покрытий;
- 6) своевременно фильтровать электролиты от механических примесей, накапливающихся при длительной работе;

7) ежедневно очищать поверхность анодов стальными щетками от шлама, образующегося в результате растворения анодов.

Особенности процесса щелочного лужения усложняют эксплуатацию ванн и дополнительно требуют соблюдения следующих правил:

1) следить за наличием хорошего контакта анодов с анодными штангами, так как при плохом контакте какого-либо анода со штангой создается большое переходное сопротивление, в результате чего плотность тока на нем уменьшается, анод депассивируется и растворяется с образованием ионов двухвалентного олова, недопустимых в электролите;

2) извлекать из ванны аноды по окончании работы, а в перерывах между загрузками ванн перевешивать часть анодов на катодную штангу. При несоблюдении этого правила электролит обогащается двухвалентными ионами олова за счет химического растворения анодов;

3) применять аноды в виде узких пластин, так как при наличии широких анодов их нерабочая часть, обращенная к стенке ванны, вследствие пониженной плотности тока может остаться непассивированной;

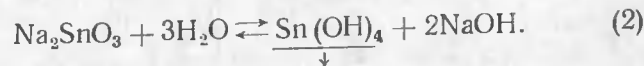
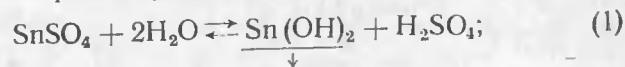
4) не допускать близкого расположения анодов к стенкам и ко дну ванны; в противном случае вследствие утечки тока к стенкам ванны на них происходит осаждение покрытия, на что непроизводительно расходуется олово и электроэнергия. Кроме того, в перерывах между загрузками деталей олово, осевшее на стенках, растворяется с образованием Sn^{2+} .

Улавливание соединений олова. Олово и его соли являются весьма дефицитными и дорогостоящими материалами. Поэтому технологические процессы лужения должны осуществляться таким образом, чтобы свести к минимуму потери олова и его солей на унос электролита деталями в промывные ванны, осаждение олова на подвески, на стенки ванны и т. п.

С целью улавливания электролита, уносимого деталями после извлечения их из ванны лужения, рекомендуется установить над ванной дополнительную штангу на стойках, на которую завешиваются подвески с деталями по мере разгрузки ванны. По окончании выгрузки ванны детали выдерживать в таком положении 2—3 мин для того, чтобы большая часть захваченного деталями электролита

стекла в ванну, затем приступить к промывке. Около каждой ванны лужения необходимо установить ванну-улавливатель с непроточной водой, в которой следует проводить первую промывку, и лишь после этого промыть вторично в ванне с проточной водой. Применяя вышеуказанный способ, потери олова в сточные воды можно свести к ничтожно малой величине. Так, например, при обычной системе промывок с 1 м^2 поверхности деталей уносится до 250 мл электролита, что соответствует потере олова в пересчете на чистый металл от 7 до 10 г. Применяя ванны-улавливатели и выдержку деталей над ванной, для стока электролита потери олова можно снизить в 10—15 раз.

Для того чтобы избежать потери солей олова в результате гидролиза, т. е. взаимодействия солей олова с водой, в ваннах-улавливателях воду следует подкислить серной кислотой в случае применения кислого электролита, а когда используется щелочной электролит, ее необходимо подщелочить едким натром. Необходимость в этом очевидна из рассмотрения реакций гидролиза:



В реакции (1) сульфат олова, взаимодействуя с водой, образует при гидролизе осадок $\text{Sn}(\text{OH})_2$; добавлением к воде серной кислоты эта реакция смещается влево и осадка не образуется. В реакции (2) при гидролизе станната натрия образуется осадок $\text{Sn}(\text{OH})_4$; добавлением к воде NaOH аналогичным образом предупреждается выделение осадка.

Вода из ванн-улавливателей, содержащая соли олова, используется для доливки до уровня рабочих ванн.

С целью уменьшения потерь металлического олова, осаждающегося на подвески, их следует изолировать химически стойкими лаками (например, ХСЛ), виниловой лентой, игелитом и другими известными способами. Для горячих щелочных электролитов изоляция подвесок не эффективна, в этом случае нарощее на подвески олово следует удалять расплавлением или завешивать подвесочные приспособления на анодную штангу.

7. ЧАСТНЫЕ СЛУЧАИ ЛУЖЕНИЯ

Рассмотрим некоторые виды применения лужения, представляющие практический интерес.

Контактное лужение. Для покрытия мелких деталей тонким слоем олова (толщиной менее 1 мкм) с целью облегчения пайки мягкими припоями применяют способ лужения без внешнего тока, методом так называемого внутреннего электролиза. Для этого мелкие детали из меди и ее сплавов, стали, алюминиевых сплавов укладывают в металлические корзины и помещают в растворы, состав которых приведен в табл. 10. Для образования гальванического замкнутого элемента в электролит помещают кусочки цинка. При лужении стальных деталей рекомендуется применять цинковые корзины, в которых они опускаются в электролит. В процессе лужения необходимо корзины встряхивать для перемешивания деталей. Подготовка поверхности деталей перед лужением и обработка их после лужения такая же, как и при покрытии в стационарных ваннах.

Производительность раствора составляет около 1 л на 0,8 м² покрываемой поверхности, после чего раствор заменяется новым.

Таблица 10

Растворы для контактного лужения

Металл основы	Состав раствора в г/л			Температура в °С	Продолжительность обработки в мин
	SnCl ₂ ·2H ₂ O	NaOH	KNaC ₄ H ₄ O ₆		
Сталь	3—4	—	Насыщенный раствор	95—100	5—10 *
Медь и латунь	25	—	10—20	90—95	120—180
Медь и латунь	30	60	—	90—100	120—180
Алюминий	30	20	2	70—75	3—5

* Продолжительность обработки в значительной степени зависит от величины покрываемой поверхности и при загрузке в ванну большого числа деталей может удлиняться до 2 ч.

Лужение деталей из алюминиевых сплавов. В технологии приборостроения весьма часто возникает необходимость пайки мягкими припоями деталей из различных металлов к деталям из алюминиевых сплавов. Эта задача решается различными способами: применением специальных флюсов, ультразвуковых паяльников или ванн. Наиболее простым методом осуществления пайки является нанесение на алюминий гальванического покрытия, поверхность которого воспринимает пайку с использованием обычных флюсов. Существуют различные варианты процессов осаждения гальванических покрытий алюминия, однако наиболее надежные результаты с точки зрения получения прочного сцепления достигаются при непосредственном никелировании во фторидном электролите [7]. На слой никеля толщиной 9—12 мкм осаждается затем олово (или его сплавы), которое и обеспечивает выполнение операции пайки. Рекомендуется следующая последовательность операций: травление в горячем щелочном растворе, промывка, осветление в растворе азотной кислоты, промывка, никелирование, промывка, термическая обработка, электролитическое декапирование, промывка, лужение, промывка и сушка.

Состав (в г/л) электролита для никелирования:

Сернокислый никель NiSO ₄ ·7H ₂ O	150—250
Сернокислый натрий Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	50
Борная кислота H ₃ BO ₃	25—30
Хлористый натрий NaCl	1—2
Фтористый натрий (NaF)	1—3
Персульфат аммония (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	1—3
Величина pH	4,5

Температура электролита 40—50° С, катодная плотность тока 1—1,5 а/дм², перемешивание осуществляется качающейся катодной штангой.

Загрузка деталей в ванну никелирования производится без тока, через 1—1,5 мин включается ток увеличенной силы (в 1,2—1,5 раза) и по истечении 3—5 мин снижается до расчетной величины. Термообработка выполняется при температуре 250—300° С в воздушной среде. Для удаления образовавшихся при этом окислов применяют химическое или электролитическое декапирование в 20-процентном растворе серной кислоты. Лужение лучше производить в кислом электролите, который химически не взаимодействует с алюминием.

Оплавление оловянных покрытий. С целью повышения коррозионной устойчивости оловянных покрытий, а также для обеспечения способности спаиваться после длительного хранения производят оплавление покрытия погружением в нагретое до температуры 250—260° С касторовое масло. Продолжительность операции составляет 15—20 сек. Крупные детали оплавляются на подвесках, мелкие — в сетках. Толщина покрытия деталей среднего и крупного размеров не должна превышать 9 мкм. Увеличение толщины покрытия вышеуказанного предела вызывает каплеобразование на поверхности деталей. Толщина покрытия на мелких деталях, оплавливаемых на сетках, не должна превышать 2—3 мкм, большая толщина покрытия вызывает слипание деталей при обработке.

Касторовое масло не должно содержать воды, поэтому перед началом работы ванна с касторовым маслом нагревается до температуры 120—130° С для удаления влаги. Оплавленные детали после охлаждения обезжиривают промывкой в бензине.

Смена касторового масла производится после заметного осмоления, которое затрудняет промывку деталей в бензине. Оплавление деталей можно производить и в воздушной среде, для этого перед оплавлением детали смачивают 5—6-процентным раствором флюса, состоящего из 3 вес. ч. хлористого цинка и 1 вес. ч. хлористого аммония, и сушат их. После сушки детали помещают на 10—15 сек в печь, нагретую до температуры 500—550° С, или же применяют специальные установки, где оплавление происходит в процессе прохождения деталей через нагревательную камеру. Остывшие детали тщательно промывают для удаления остатков флюса и сушат.

Кристаллит. В практике декоративных покрытий широкое применение получил специальный вид лужения, называемый кристаллитом [9]. По внешнему виду покрытие подобно кристалл-лаку по своей узорчатости сходно с изморозью на стекле. Сущность этого способа заключается в том, что изделия, подвергнутые лужению с толщиной слоя 3—4 мкм (обычно в кислых электролитах), подвергают оплавлению в печах при температуре 280—350° С и затем охлаждению. Термообработка заканчивается тогда, когда цвет побежалости на поверхности покрытия приобретает фиолетовый оттенок. После охлаждения производится повторное лужение тонким слоем

в том же электролите. При этом происходит выявление границ зерен первого оплавленного слоя олова, так как условия электроосаждения по границам зерен и участкам кристаллов различны. Тонкий слой олова, выявивший структуру подслоя, придает поверхности требуемый узорчатый вид. Для создания лучшего декоративного вида облуженные изделия дополнительно покрывают цветными лаками или же подвергают электрохимическому окрашиванию посредством катодной обработки в растворах медного купороса с добавкой тетраборатов*.

Подобная отделка широко применяется при изготовлении настольных ламп, фурнитуры, пылесосов и т. п. Защитные свойства такого покрытия обеспечиваются слоем олова и лаковой пленкой.

Для получения кристаллита необходимо руководствоваться следующими положениями:

1) толщина первого слоя олова не должна превышать 3—5 мкм, так как осаждение покрытий с большей толщиной при оплавлении приводит к каплеобразованию;

2) осаждение первого слоя олова производится при плотности тока 2—4 а/дм², а осаждение второго слоя для проявления — 0,2—0,3 а/дм². Продолжительность повторного лужения 5—10 мин;

3) большое влияние на размер получаемых кристаллов имеет режим охлаждения: при быстром и равномерном охлаждении образуются мелкие кристаллы, при медленном — более крупные. Искусственно изменяя режимы охлаждения отдельных участков деталей, производя, например, местные отводы тепла, можно получить в этих точках крупные узоры, напоминающие лепестки цветов, листья и т. д.

Покрытие сплавом олово—свинец. Покрытие сплавом олово—свинец применяют наряду с оловянированием для деталей приборов и машин с целью облегчения пайки. Сплавы олова со свинцом, изменяя состав электролита и режимы осаждения, можно получать в широких пределах содержания компонентов. Наиболее употребительны сплавы, содержащие 40 и 60% олова (ПОС-40, ПОС-60). Для получения сплава применяют борфтористоводородные или фенолсульфоновые электролиты. Состав (в г/л)

* Подробно см. вып. 4 Библиотечки гальванотехника «Меднение и никелирование».

и режимы осаждения сплава ПОС-40 в борфтористоводородном электролите следующие [10]:

Свинец (в пересчете на металл)	22—25
Олово (в пересчете на металл)	60—63
Борфтористоводородная кислота HBF_4	40—75
Борная кислота H_3BO_3	25—35
Столярный клей	5—7
Температура электролита в °С	18—25
Катодная плотность тока D_k в a/dm^2	0,8—1

Более подробные сведения об электроосаждении сплавов олово—свинец даны в работе [3].

Регенерация олова. В связи с высокой стоимостью олова необходимо с забракованных луженых деталей, с обрезков белой жести, с деталей, подвергавшихся частичному азотированию, а также с использованной консервной тары полностью удалять олово с целью его повторного использования. Наиболее эффективным способом регенерации олова является электрохимический способ анодного растворения [10]. В качестве электролита служит каустическая сода в количестве 70—90 г/л, нагретая до температуры 60—70° С. Детали, с которых следует удалять олово, загружаются в специальные приспособления в виде прямоугольных каркасов, обтянутых стальной проволоочной сеткой. Приспособления завешиваются на анодную штангу ванны. В качестве катодов применяют стальные листы. Для электрохимического растворения олова можно использовать обычные щелочные электролиты, состав которых приведен в п. 4. Отходы белой жести предварительно разрезают ножницами, а консервные банки разрывают на специальных валках. Перед загрузкой в ванну загрязненные консервные банки обезжиривают в горячем щелочном растворе, состоящем из кальцинированной соды, тринатрийфосфата и жидкого стекла при температуре 80—100° С в течение 30—50 мин. Процесс анодного растворения олова осуществляется по режимам щелочного лужения. В начале электролиза (когда электролитом служит раствор каустической соды) олово с деталей переходит в раствор, а на катодах выделяется водород. После накопления олова в электролите на катодах осаждается олово в виде губчатого осадка, так как при электрохимической регенерации практически невозможно обеспечить режим анодного процесса, при

котором происходит растворение с образованием четырехвалентного олова.

Губчатый осадок олова периодически счищают стальными скребками в ванне с проточной водой, где он хранится на дне ванны до тех пор, пока его не накопится для дальнейшей обработки достаточное количество. Для окончательной обработки тщательно промытый осадок олова закладывают в стальную форму и прессуют под давлением 300 ат, после чего полученные брикеты сушат при температуре 100—110° С и расплавляют в графитовых тиглях.

При регенерации олова с латунных деталей цинк, выпадающий в электролит в виде цинката, оседает на катоде и загрязняет губчатый осадок олова. Для очистки от примеси цинка осадок обрабатывают 15—20-процентным раствором соляной кислоты, которая растворяет цинк с выделением газообразного водорода. После прекращения газовыделения, свидетельствующего об окончании реакции, осадок несколько раз промывают теплой водой и затем подвергают дальнейшей обработке.

8. КОНТРОЛЬ ЛУЖЕНЫХ ДЕТАЛЕЙ И УДАЛЕНИЕ ДЕФЕКТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Качество оловянных покрытий определяется внешним осмотром луженых деталей. На покрытии не допускается отслаивания, наличия непокрытых участков, а также образования вздутий, шероховатостей, губчатых и рыхлых осадков. Покрытие оловом должно быть светлым и гладким.

Прочность сцепления оловянного покрытия проверяют крацеванием стальными щетками или нанесением сетки царапин. Покрытие считается качественным, если при этом не происходит отслаивания олова в виде мелких чешуек. Толщина оловянного покрытия определяется струйным методом по ГОСТу 3003—58, а пористость покрытия — ферроксильной пробой в соответствии с ГОСТом 3264—46.

Удаление дефектных покрытий обычно осуществляется в щелочном растворе путем анодного растворения. В состав раствора входит каустическая сода 30—60 г/л. Режимы обработки аналогичны режимам щелочного лужения. В лабораторных условиях удаление покрытия может

производиться и химическим способом — погруженном луженых деталей в раствор состава:

Соляная кислота HCl (уд. вес 1,17) в л	1
Оксид сурьмы Sb_2O_3 в г	12
Вода в мл	125
Температура раствора в °C	18—25

Растворение олова в этом составе основано на реакции контактного вытеснения сурьмы оловом, которая защищает металл основы от взаимодействия с соляной кислотой. Осадок сурьмы затем удаляют в растворе едкого натра.



Глава II. СВИНЦЕВАНИЕ

9. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ СВИНЦОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Свинец — химически стойкий металл, не растворяющийся в растворах серной кислоты, а также в слабой соляной кислоте. На воздухе свинец легко окисляется, покрываясь с поверхности пленкой окислов. Едкие щелочи, азотная кислота и многие органические кислоты разрушают свинец. Физико-химические свойства свинца приведены в табл. 14.

Нормальный потенциал свинца — 0,13 в, следовательно, в электрохимической паре с железом он является катодом и поэтому не может служить надежным защитным покрытием. Когда пористость практически отсутствует, химическая устойчивость конструкционных металлов может быть достигнута лишь при осаждении свинцового покрытия значительной толщины. Необходимость получения толстых слоев свинцового покрытия вызывается также низкой твердостью и слабой механической прочностью свинца. Свинцеванию подвергаются изделия из черных и цветных металлов с целью защиты оборудования от воздействия кислот и газов, а также для защиты от действия рентгеновских лучей.

Электрохимический эквивалент свинца во всех электролитах равен 3,866 г/а·ч. Для определения скорости

Таблица 11

Скорость осаждения свинца (в мкм/ч)

Плотность тока в а/дм ²	Выход по току в %					
	90	91	92	93	94	95
0,5	15,4	15,5	15,7	15,8	16,0	16,2
1,0	30,8	31,1	31,5	31,8	32,1	32,5
2,0	61,6	62,2	63,0	63,6	64,2	65,0
3,0	92,4	93,3	94,5	95,4	96,3	97,5
4,0	123,2	124,4	126,0	127,2	128,4	130,0
5,0	154,0	155,5	157,5	159,0	160,5	162,5

осаждения свинца можно пользоваться данными, приведенными в табл. 11.

Толщина свинцовых покрытий колеблется в пределах 50—2000 мкм.

10. ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ СВИНЦЕВАНИЯ

Для свинцевания в основном применяют кислые электролиты, из которых наиболее эффективное применение в практике нашли борфтористоводородные, фенолсульфоновые и кремнефтористоводородные электролиты. Доказана возможность осаждения свинцовых покрытий из щелочных (плюмбитных) и перхлоратных электролитов. Выделение на катоде свинца во всех электролитах происходит за счет восстановления ионов двухвалентного свинца до металла.

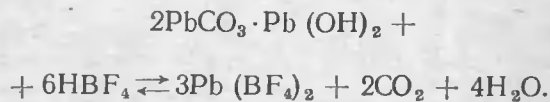
Катодная поляризация, как правило, незначительна и повышается за счет введения коллоидных добавок.

Борфтористоводородный электролит. Состав (в г/л) электролита и режим работы с ним следующие:

Борфтористоводородный свинец $Pb(BF_4)_2$	180—200
Борфтористоводородная кислота HBF_4	40—45
Столярный клей	0,5—1,0
Температура электролита в °C	15—25
Катодная плотность тока D_K в а/дм ²	До 2
Выход по току в %	90

Для приготовления указанного в составе количества $Pb(BF_4)_2$ необходимо на 80 г/л 100-процентной плавиковой кислоты взять 62 г/л борной кислоты. При пользовании технической плавиковой кислотой, концентрация которой обычно не бывает выше 40%, следует количество HF соответственно увеличивать до 200 г/л. $Pb(BF_4)_2$ получают следующим образом: в приготовленную при смешении борной и плавиковой кислот борфтористоводородную кислоту вводят свинец в виде основной углекислой соли, которая в свежееосажденном состоянии легко растворяется.

Растворение идет по реакции



Вместо основной углекислой соли можно применять окись свинца (свинцовый глет), однако целесообразно для быстроты растворения глет перевести в азотнокислую соль действием азотной кислоты и затем содовым раствором осадить из нее углекислую основную соль $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$. Растворение свинцовых соединений в HBF_4 осуществляют непосредственно в рабочей ванне, где производится и приготовление HBF_4 . После приготовления основных компонентов ванну доливают водой до рабочего уровня и в электролит вводят столярный клей, который предварительно замачивается водой для набухания.

Борфтористоводородный электролит характеризуется сравнительно низкой рассеивающей способностью и склонен к дендритообразованию на участках, где наблюдается повышенная плотность тока (углы, ребра). Во избежание этого явления на деталях, имеющих острые кромки, углы, рекомендуется применять пониженную плотность тока.

При больших толщинах покрытия (более 100 мкм) для повышения его прочности сцепления с основной необходимо поверхность покрываемых деталей предварительно подвергать пескоструйной обработке.

Неполадки, встречающиеся в работе со свинцовыми электролитами, приведены в табл. 12.

Кремнефтористоводородный электролит. Состав электролита (в г/л) и режим работы с ним следующие:

Кремнефтористоводородистый свинец $PbSiF_6$	80—150
Кремнефтористоводородная кислота (свободная)	20—35
H_2SiF_6	0,5—1,0
Столярный клей	5—6
Борная кислота H_3BO_3	15—25
Температура электролита в °С	1,2
Катодная плотность тока D_k в а/дм ²	95
Выход по току в %	

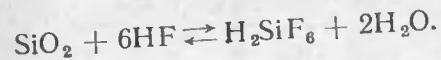
Кремнефтористоводородный электролит по своим эксплуатационным качествам не имеет особых преимуществ перед борфтористоводородным, но более дешев.

Таблица 12

Неполадки при свинцевании

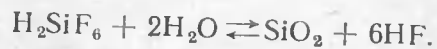
Наблюдаемые дефекты	Причины дефектов
Крупнокристаллический осадок по всей поверхности	1. Недостаток клея 2. Высокая температура 3. Пониженное содержание свободной кислоты
Образование шлама из фтористого свинца	Недостаточное количество борной кислоты при составлении электролита
Плохое сцепление покрытия с изделием	1. Наводороживание изделий в процессе травления и обезжиривания 2. Недостаточная очистка поверхности металла
Неравномерность осадка на отдельных участках поверхности изделия	Результат плохой рассеивающей способности электролита
Наросты на краях изделий, значительное газовыделение на катоде во время работы	1. Высокая катодная плотность тока 2. Избыток свободной кислоты

Основной компонент электролита — кремнефтористоводородная кислота. Она получается при взаимодействии кварцевого песка и разбавленной плавиковой кислоты по реакции

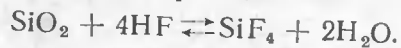


Практически H_2SiF_6 получают следующим образом. В свинцовый бачок с двойным дном засыпают кварцевый песок в значительно большем количестве, чем это требуется по реакции. Песок засыпают двумя слоями: нижний слой — более крупного кварца, верхний — мелкого (до 0,5 мм).

Через слой кварца фильтруют плавиковую кислоту, которая, реагируя с ним, образует H_2SiF_6 и собирается на дне сосуда, откуда сливается в рабочую ванну. Реакция образования H_2SiF_6 происходит с выделением тепла. Во избежание перегрева кварц необходимо охлаждать льдом или холодной водой, не допуская, однако, ее избытка, так как в результате происходящего гидролиза кремнефтористоводородная кислота разлагается по уравнению



Перегрев реагирующей смеси недопустим, так как кварц и фтористоводородная кислота в этих условиях реагируют по следующей реакции

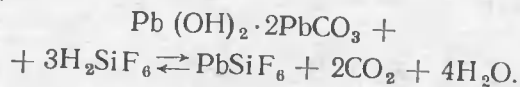


Эта реакция также идет с выделением большого количества тепла, за счет которого происходит быстрое испарение реагентов.

Образование летучего продукта SiF_4 приводит к большим потерям фтористоводородной кислоты, а также связано с профессиональной вредностью работы.

Кремнефтористоводородная кислота поставляется как отход при производстве суперфосфата и может быть использована для приготовления кремнефтористоводородного электролита.

В приготовленную H_2SiF_6 загружают глет или свежесажженный углекислый свинец, который растворяется по реакции

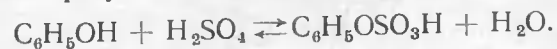


Получение кремнефтористоводородного свинца производится обычно в рабочей ванне. После добавления свободной H_2SiF_6 и борной кислот ванна долиняется водой до рабочего уровня, затем в нее вводится столярный клей.

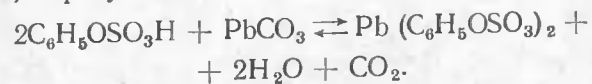
В процессе эксплуатации электролита следует иметь в виду, что основным фактором, определяющим нормальную работу ванны, является правильное соотношение между свинцовой солью и свободной H_2SiF_6 . При избытке H_2SiF_6 отмечается газовыделение на катоде, обуславливающее ухудшение качества свинцового покрытия. При недостаточном количестве H_2SiF_6 происходит ее гидролиз и разрушение с образованием HF , которая отравляет атмосферу цеха.

Основные неполадки в работе и дефекты покрытия кремнефтористого электролита те же, что и при эксплуатации борфтористоводородного электролита.

Фенолсульфоновый электролит. Основным компонентом этого электролита является фенолсульфоновый свинец. $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{OSO}_3)$ — соль фенолсульфоновой кислоты, получаемой в результате сульфирования фенола по реакции



Фенолсульфоновая кислота, реагируя с соединениями свинца, образует соответствующую соль



Состав в г/л электролита и режим работы следующие:

Свинцовая соль парафенолсульфоновой кислоты	140—200
$\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{OH})_2$	20—40
Фенолсульфоновая кислота $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{HOH}$	0,5—1
Столярный клей	18—60
Температура электролита в °С	0,5—1,0
Катодная плотность тока D_K в а/дм ²	90—95
Выход по току в %	

Особенностью приготовления фенолсульфоновой кислоты является соблюдение условий сульфирования, выражающихся в следующем: в чугунный или эмалированный сульфатор загружают фенол и нагревают его до плавления (45° С), после чего небольшими порциями добавляют концентрированную H_2SO_4 в количестве на 10—20% больше чем фенола. Затем при непрерывном перемешивании температуру поднимают до 100—110° С и смесь выдерживают в течение 24 ч.

Преимуществом фенолсульфонового электролита является возможность получения из него более светлых

осадков свинца, которые имеют значительно лучшую адгезию покрытия к основному металлу.

Щелочные электролиты. Щелочные электролиты отличаются своей простотой, доступностью исходных продуктов и менее трудоемким процессом приготовления. В настоящее время в ряде работ, посвященных свинцеванию из щелочных электролитов [5], получены весьма удовлетворительные результаты, обеспечивающие возможность промышленного применения свинцовых щелочных электролитов. В этих электролитах свинец находится в виде плюмбита K_2PbO_2 так же, как цинк в цинкате, и осаждается на катоде за счет ионов свинца, образующихся при диссоциации аниона. Состав электролитов приведен в табл. 13.

Таблица 13

Состав щелочных электролитов и режимы свинцевания

Компоненты электролита (в г/л) и режимы свинцевания	Электролиты	
	№ 1	№ 2
Уксуснокислый свинец $(CH_3COO)_2Pb$	75	—
Свинец (в пересчете на металл) Pb	—	80—100
Едкий натр NaOH	200	140—180
Сегнетова соль $KNaC_4H_4O_6$	50	—
Глицерин $C_3H_5(OH)_3$	—	50—60
Канифоль	6	—
Олово (в виде станната) Sn	—	0,3—1,0
Температура в °C	60—70	20—60
Катодная плотность тока D_k в a/dm^2	До 1,5	0,5—2,0
Выход по току в %	100	100

Верхнему пределу температуры соответствует верхний предел плотности тока.

Щелочной электролит можно приготовить двумя способами: химическим растворением свежесозданного $Pb(OH)_2$ в нагретом до $80^\circ C$ растворе КОН или NaOH и анодным растворением металлического свинца в щелочном растворе с пористой диафрагмой.

Растворимость плюмбита натрия (или калия) в щелочном растворе весьма ограничена, и при охлаждении раствора плюмбит выпадает в осадок. Поэтому анодное растворение электролита необходимо производить при подогреве его до $60^\circ C$.

Осаждение свинца из раствора плюмбита без каких-либо добавок сопровождается образованием дендритов. Подогрев уменьшает возможность дендритообразования при толщине покрытия до 15 мкм. Введение в электролит добавок Sn^{4+} в количестве 0,3—1,0 г/л и Hg^{2+} до 1—2 г/л еще более задерживает рост дендритов. Сегнетова соль препятствует пассивации анодов, в результате чего получается более стабильный состав электролита в процессе работы.

Наибольший эффект достигается введением глицерина в количестве до 50 г/л, что способствует повышению растворимости свинца за счет перехода его в глицераты. Поэтому представляется возможность осаждения покрытия толщиной до 1200 мкм при плотности тока $D_k = 0,5 a/dm^2$ без перемешивания.

Перемешивание позволяет применить плотность тока 2—3 a/dm^2 и получить осадки толщиной до 400—500 мкм. Добавка глицерина способствует также хорошему растворению свинцового анода, обеспечивая отсутствие поляризации анода.

Анодный и катодный выходы по току практически равны 100%.

Существенным недостатком щелочного электролита является отсутствие хорошего сцепления покрытия со сталью; для получения прочного сцепления необходимо давать подслои меди или никеля толщиной 0,2—0,5 мкм.

Наличие в борфтористоводородных и кремнефтористоводородных электролитах фтористых соединений обуславливает специфические требования к футеровке ванн.

Химически наиболее устойчивой является футеровка такими материалами, как винипласт, резина и другие подобные материалы. Свинцовая футеровка в этом случае непригодна вследствие ее химического и электрохимического разрушения; нельзя также применять керамические или эмалированные ванны.

При эксплуатации ванн свинцевания, как и при других гальванических процессах, следует не допускать занесения в электролит солей других металлов (главным

образом солей меди, сурьмы) и своевременно корректировать электролиты по данным химического анализа. Добавку клея и других коллоидных веществ необходимо производить по мере ухудшения внешнего вида покрытия.

Контроль. Контроль качества свинцовых покрытий осуществляется внешним осмотром, при этом отбраковываются детали с такими дефектами, как непокрытые места, отслаивание, значительная шероховатость. На покрытиях при толщине более 200 мкм допускается шероховатость в виде небольших наростов свинца по всей поверхности изделия.

Удаление недоброкачественных свинцовых покрытий можно производить химическим или электрохимическим способом.

Наиболее удобен электрохимический способ, заключающийся в анодном растворении свинца в 10-процентном растворе щелочи при температуре 60—70°С и анодной плотности тока 1—3 а/дм².

Растворение свинца химическим способом осуществляется в растворе, для которого рекомендуется следующий состав (в г/л) и режим работы:

Каустическая сода Na ₂ CO ₃	300—450
Хромовокислый натрий Na ₂ CrO ₄	80—130
Температура в °С	60—85

11. ЧАСТНЫЕ СЛУЧАИ СВИНЦЕВАНИЯ

Некоторые виды применения свинцевания представляют практический интерес, в том числе покрытие труб и получение биметалла.

Свинцевание труб. Для осаждения слоя свинца на внутренних стенках труб применяют установки, в которых предусматриваются центральное расположение внутренних анодов и принудительная циркуляция электролита в трубах. В качестве внутреннего анода служит стальной стержень, освинцованный горячим способом.

Для получения гладкой поверхности при осаждении толстых слоев свинцового покрытия на внутреннем аноде укрепляются резиновые щетки, которые при возвратно-поступательном движении анода протирают стенки трубы в процессе электролиза.

Применение щеток предупреждает образование шишковатых наростов, характерных для свинцовых покрытий толщиной 100—500 мкм.

Для покрытия труб может быть использован борфтористоводородный или кремнефтористоводородный электролит. Для этой цели используют также фенолсульфоновый электролит, допускающий применение более высокой анодной плотности тока (до 3—4 а/дм²).

Получение биметалла сталь—свинец. Метод получения биметалла сталь—свинец посредством погружения плакируемых листов стали в расплавленный свинец не обеспечивает прочности сцепления свинца с основой. Поэтому в расплавленный свинец добавляется олово в количестве 16% для улучшения адгезии покрытия.

Введение олова в значительной степени удорожает процесс получения биметалла. Дешевле изготовлять биметалл гальваническим способом.

Электролитическое свинцевание стальных листов осуществляется в кремнефтористом электролите, имеющем следующие состав (в г/л) и режим работы:

Свинец (в пересчете на металл) Pb	57
Кремнефтористоводородная кислота H ₂ SiF ₆	90—95
Столярный клей	0,1—0,2
Катодная плотность тока D _к в а/дм ²	1,0

Продолжительность осаждения свинца для получения плакированного слоя 50—60 мкм составляет 2—2,5 ч.

12. МАТЕРИАЛЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ ЛУЖЕНИИ И СВИНЦЕВАНИИ

При лужении и свинцевании используют оловянные и свинцовые аноды марок 0-1, 0-2 или 0-3. Для покрытия, находящегося в контакте с пищевыми продуктами, применяют олово марки 0-1. Для других целей могут быть использованы марки 0-2 и 0-3.

По ГОСТу 860—41 допустимое содержание примесей (в %) ограничивается следующими количествами:

$$\text{Pb} \leq 0,04; \text{S} \leq 0,015; \text{As} \leq 0,015; \text{Cu} \leq 0,01;$$

$$\text{Bi} \leq 0,01; \text{Si} \leq 0,01; \text{Al} \leq 0,002; \text{Zn} \leq 0,002.$$

Оловянные аноды отливают в металлических формах по требуемым размерам обычно непосредственно в цехе.

При свинцевании применяют листовой металл марки С-1 или С-2.

По ГОСТу 3778—56 допустимое содержание (в %) примесей в свинце следующее:

Ag, As, Sn (каждого) $\leq 0,002$;

Sn $\leq 0,01$; Zn $\leq 0,003$; Fe $\leq 0,05$.

Физико-химические свойства олова и свинца приведены в табл. 14. Материалы, применяемые при лужении и свинцевании, приведены в табл. 15.

Таблица 14

Основные физико-химические свойства олова и свинца

Характеристика	Олово	Свинец
Удельный вес в г/см ³	7,28	11,34
Теплоемкость в кал/г·град	0,054	0,030
Температура плавления в °С	231,8	327
Твердость в кг/мм ²	12—20	3—10
Атомный вес	118,8	207,2
Стандартный потенциал в в	—0,136	—0,13
Электрохимический эквивалент в г/а·ч:		
Sn ⁴⁺	1,108	3,86
Sn ²⁺	2,216	—

Таблица 15

Материалы, применяемые при лужении и свинцевании

Наименование	Химическое обозначение	Молекулярный вес	ГОСТ
Вещество ОП-7 или ОП-10	—	—	8433—57
Азотнокислый висмут	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	389	4110—62
Технический желатин	—	—	4821—49
Едкое кали	KOH	56	9285—59
Мездровый клей	—	—	3252—46
Азотная кислота	HNO ₃	63,02	4461—48

Продолжение табл. 15

Наименование	Химическое обозначение	Молекулярный вес	ГОСТ
Борная кислота	H ₃ BO ₃	61,84	2629—44
Кремнефтористоводородная кислота	H ₂ SiF ₆	144,08	ТУ МХП 227—57
Серная (аккумуляторная) кислота ¹	H ₂ SO ₄	98,08	667—58
Соляная кислота (техническая)	HCl	36,5	1382—42
Фтористоводородная кислота	HF	20,01	2567—54
Сернокислая медь	CuSO ₄ ·5H ₂ O	249,6	4165—48
Азотнокислый натрий	NaNO ₃	85,02	828—54
Едкий натр	NaOH	40	2263—59
Сернокислый натрий	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	322,22	6318—52
Уксуснокислый натрий	Na ₂ C ₂ H ₃ O ₂ ·3H ₂ O	136	2080—63
Фтористый натрий	NaF	42	2871—67
Хлористый натрий	NaCl	58,45	4233—66
Сернокислый никель	NiSO ₄ ·7H ₂ O	280,86	2665—44
Хлористое олово	SnCl ₂ ·2H ₂ O	225,6	4780—49
Хлорное олово	SnCl ₄ ·3H ₂ O	350,6	—
Сернокислое олово	SnSO ₄	215	ТУ МХП 2923—51
Оксид свинца	PbO	223,2	9199—59
Перекись водорода	H ₂ O ₂	34	177—55
Аммоний надсернокислый	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	228,12	3766—64
Уксуснокислый свинец	Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	379,3	5156—49
Трилон Б	—	—	ВТУ РУ 819—53
Фенол	C ₆ H ₅ OH	194	236—62
Фенолдисульфокислота	C ₆ H ₃ OH(SO ₃ H) ₂	274	—
Формалин	CH ₂ O	30	ВТУ У 72—51

13. АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЛУЖЕНИЯ И СВИНЦЕВАНИЯ

Кислый электролит лужения. При определении общего содержания олова 2 мл электролита помещают в коническую колбу на 250 мл, добавляют 100 мл HCl (1 : 1), затем кладут 10—15 очищенных пластинок свинца размером 5×10 мм. Колбу закрывают пробкой с предохранительной воронкой, наполненной насыщенным раствором двууглекислого натрия, или же за неимением ее в колбу вставляют обычную воронку (перед загрузкой пластинки свинца очищают кипячением с концентрированной HCl (уд. вес 1,19). Для восстановления четырехвалентного олова пробу кипятят в течение 30 мин, затем колбу снимают с плитки, охлаждают в течение 5 мин под током углекислого газа (стеклянная трубка от аппарата Киппа вводится в колбу над жидкостью); дальнейшее охлаждение под током CO₂ производят в проточной воде. После полного охлаждения в раствор бросают кусочек мрамора и быстро титруют 0,1 н. раствором йода в присутствии крахмала до появления синей окраски.

Общая концентрация олова подсчитывается по формуле

$$Sp_{\text{общ}} = \frac{\text{ан.} 59,35}{n} \text{ г/л,}$$

где a — количество раствора йода, затраченное на титрование, в мл;
 n — нормальность раствора йода;
 59,35 — коэффициент пересчета на Sp;
 n — количество электролита, израсходованное для титрования, в мл.

При определении двухвалентного олова 3—5 мл электролита переносят в коническую колбу на 250 мл, прибавляют 20 мл HCl (уд. вес 1,19), 20 мл воды и 20 мл насыщенного раствора двууглекислого натрия и титруют 0,1 н. раствором йода в присутствии крахмала до появления синего окрашивания. Подсчет содержания олова производится по формуле, приведенной выше. Для пересчета на SnSO₄ умножают на коэффициент 1,81.

При определении свободной серной кислоты 10 мл электролита в конической колбе на 250 мл разбавляют водой до 50 мл, добавляют 5 капель 0,1-процентного тропеолина 00 и титруют 1 н. раствором NaOH до перехода

красной окраски в желтую. Концентрация H₂SO₄ рассчитывается по формуле

$$H_2SO_4 = \frac{\text{ан.} 49}{n} \text{ г/л,}$$

где a — количество раствора NaOH, затраченное на титрование, в мл;
 n — количество электролита, израсходованное на титрование, в мл;
 49 — коэффициент пересчета на H₂SO₄;
 n — нормальность раствора NaOH.

При определении сернокислого натрия вначале определяют общее количество серной кислоты (SO₄²⁻) по следующей методике: 1—2 мл электролита при помешивании медленно выливают в стакан на 300 мл с раствором солянокислого бензидина (150 мл 0,3-процентного раствора). При этом выпадает белый кристаллический осадок сернокислого бензидина. Через 10—15 мин осадок отфильтровывают через плотный фильтр и промывают 3—4 раза холодной водой. Затем фильтр с осадком переносят в коническую колбу на 250 мл, приливают 50 мл воды и фильтр разрывают при помощи стеклянной палочки на мелкие кусочки. Далее пробу нагревают до 50—60° C и титруют 0,1 н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски. Содержание SO₄²⁻ подсчитывается по формуле

$$SO_4^{2-} = \frac{\text{ан.} 48}{n} \text{ г/л,}$$

где a — количество раствора NaOH, затраченное на титрование, в мл;
 n — нормальность раствора NaOH;
 48 — коэффициент пересчета на SO₄²⁻;
 n — количество электролита, израсходованное на титрование, в мл.

Расчет содержания сернокислого натрия производится по формуле

$$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O = A \cdot 3,35 - B \cdot 2,73 - C \cdot 3,28,$$

где A — общее количество SO₄²⁻ в г/л;
 3,35 — коэффициент пересчета с SO₄²⁻ на Na₂SO₄ × 10H₂O;

- B — общее количество Sn в г/л;
 2,73 — коэффициент пересчета с Sn на $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;
 C — содержание свободной H_2SO_4 в г/л;
 3,28 — коэффициент пересчета с H_2SO_4 на $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$.

При определении фенола содержание его определяется по разности после титрования суммы двухвалентного олова и фенола раствором бромат-бромидов. Раствор бромат-бромидов (0,1 н.) готовится растворением 2,7835 г KBrO_3 и 10 г KBr в 1 л воды.

Нормальность раствора бромат-бромидов устанавливается по титрованному раствору гипосульфита: 25 мл раствора бромат-бромидов из бюретки переносят в колбу с притертой пробкой, прибавляют 2 г KI , 20 мл H_2SO_4 (уд. вес 1,11) и через 10 мин выделившийся йод титруют 0,1 н. раствором гипосульфита в присутствии крахмала до обесцвечивания. Нормальность раствора гипосульфита устанавливается обычным способом по бихромату калия.

Расчет нормальности раствора бромат-бромидов n_{KBrO_3} и соотношения с раствором гипосульфита производится по формулам:

$$n_{\text{KBrO}_3} = \frac{b \cdot n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{a}; \quad l = \frac{a}{b},$$

- где b — количество гипосульфита, израсходованное на титрование, в мл;
 $n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ — нормальность раствора гипосульфита;
 a — количество раствора бромат-бромидов, израсходованное для определения, в мл;
 l — соотношение между раствором бромат-бромидов и гипосульфита.

Для определения фенола 2—5 мл электролита помещают в колбу с притертой пробкой, приливают 50 мл 0,1 н. раствора бромат-бромидов и 10 мл серной кислоты (1 : 1), затем перемешивают и выдерживают 10 мин. Далее добавляют 2 г KI и титруют выделившийся йод 0,1 н. раствором гипосульфита. Содержание фенола рассчитывают по формуле

$$C_6\text{H}_5\text{OH} = \frac{(a - ld) \cdot n \cdot 156,7}{n} - A \cdot 0,264 \text{ г/л},$$

- где δ — количество гипосульфита, затраченное на титрование, в мл;

- n — нормальность раствора бромат-бромидов;
 156,7 — фактор пересчета на фенол;
 n — количество электролита, израсходованное для определения, в мл;
 A — количество двухвалентного олова в электролите, в г/л;
 0,264 — фактор пересчета с Sn на фенол.

Определение азотнокислого висмута в электролите для осаждения сплава олово—висмут. Азотнокислый висмут в электролите определяют колориметрическим методом визуально или с применением фотоколориметра. Методы основаны на образовании комплексного соединения желтого цвета при взаимодействии висмута с йодистым калием в кислой среде. Для устранения влияния окислителей в раствор вводится тиомочевина.

Интенсивность окраски комплексного соединения висмута определяется визуально (титрованием стандартным раствором висмута) или измерением оптической плотности на фотоколориметре. При этом используют следующие реактивы и растворы: йодистый калий (20-процентный раствор); соляную кислоту (уд. вес 1,19), разбавленную 1 : 1; фтористый натрий (4-процентный раствор); тиомочевину (10-процентный раствор).

Стандартный раствор висмута для визуального метода приготавливают следующим образом: 0,1 г металлического висмута растворяют в 50 мл азотной кислоты, разбавленной 1 : 1 при нагревании до полного растворения висмута, охлаждают, переливают в мерную колбу емкостью 1 л, доливают водой до метки и перемешивают; 1 мл стандартного раствора содержит 0,0001 г висмута.

Для приготовления стандартного раствора висмута при пользовании фотометрическим методом 0,3 г металлического висмута растворяют в азотной кислоте и переносят в мерную колбу емкостью 1 л; 1 мл стандартного раствора содержит 0,3 мг или 300 мкг висмута.

Для построения калибровочного графика в мерные колбы емкостью 100 мл приливают из микробюретки 0,5; 1; 2; 3; 4; 5 мл стандартного раствора висмута. Затем в каждую колбу добавляют 20 мл воды, 10 мл соляной кислоты (разбавленной 1 : 1), 5 мл 10-процентного раствора тиомочевины, 5 мл 20-процентного раствора йодистого калия, 3 мл 4-процентного раствора фтористого натрия (после каждого добавления растворы в колбах

перемешивают), доливают водой до метки и вновь перемешивают. В кювете с толщиной слоя 5 см через 15 мин измеряют оптическую плотность окрашенных растворов относительно холостого раствора, содержащего все реактивы, кроме стандартного раствора. При измерении используют светофильтр № 3 — синий.

По полученным данным строят калибровочный график, откладывая на оси ординат оптические плотности окрашенных растворов, а на оси абсцисс — количество висмута в микрограммах или граммах.

Измерение оптической плотности растворов производят с помощью фотоколориметра марки ФЭКН-57 или другого типа.

При визуальном колориметрировании в мерный цилиндр с притертой пробкой емкостью 50 мл отбирают из микробюретки 0,2—0,5 мл электролита (в зависимости от содержания азотнокислого висмута в электролите), затем приливают 15 мл соляной кислоты (разбавленной 1 : 1), 5 мл 10-процентного раствора тиомочевины, 5 мл 20-процентного раствора йодистого калия, 3 мл 4-процентного раствора фтористого натрия. После каждого добавления раствор перемешивают, доливают водой до 50 мл, закрывают цилиндр пробкой и вновь перемешивают. Окраску раствора в цилиндре сравнивают с окраской раствора в другом цилиндре, содержащем такое же количество воды, соляной кислоты, тиомочевины, йодистого калия, фтористого натрия и стандартного раствора висмута, который приливают из микробюретки по капле, каждый раз взбалтывая раствор до уравнивания окраски с окраской испытуемого раствора.

Содержание азотнокислого висмута в электролите рассчитывают по формуле

$$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 = \frac{ac2,321 \cdot 1000}{b} \text{ г/л},$$

- где a — количество стандартного раствора висмута, израсходованное на уравнение окраски, в мл;
 c — содержание висмута в 1 мл стандартного раствора в г;
 2,321 — коэффициент пересчета с висмута на азотнокислый висмут;
 b — количество электролита, израсходованное на анализ, в мл.

При фотоколориметрировании в мерную колбу емкостью 100 мл отбирают аликвотную часть раствора, содержащую 1—3 мл электролита (в зависимости от содержания азотнокислого висмута в электролите), после этого приливают 100 мл соляной кислоты (разбавленной 1 : 1), 10 мл воды, 5 мл 10-процентного раствора тиомочевины, 5 мл 20-процентного раствора йодистого калия. Затем 3 мл 4-процентного раствора фтористого натрия (после каждого добавления раствор перемешивают) доливают водой до метки и вновь перемешивают.

В кювете с толщиной слоя 5 см через 15 мин измеряют оптическую плотность окрашенного раствора относительно холостого раствора, содержащего все реактивы, кроме анализируемого электролита; светофильтр № 3 — синий. Содержание висмута находят по калибровочному графику.

Содержание азотнокислого висмута в электролите рассчитывают по формуле

$$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 = \frac{a2,281 \cdot 1000}{b} \text{ г/л},$$

- где a — количество висмута, найденное по калибровочному графику;
 2,281 — коэффициент пересчета с висмута на азотнокислый висмут;
 b — количество электролита, израсходованное на анализ, в мл.

Методика анализа сплава олово—висмут. Состав покрытия контролируют по содержанию висмута.

Висмут определяют колориметрическим методом визуально или с применением фотоколориметра. Для этого используют следующие реактивы и растворы: йодистый калий (20-процентный раствор); соляную кислоту (уд. вес 1,19); фтористый натрий (4-процентный раствор); тиомочевину (10-процентный раствор); перекись водорода (30-процентный раствор). Стандартные растворы висмута используются по вышеописанной методике.

При визуальном колориметрировании 0,3—0,5 г покрытия помещают в стакан емкостью 100 мл, добавляют 5 мл соляной кислоты (уд. вес 1,19), по каплям прибавляют перекись водорода до полного растворения сплава, 15 мл воды и затем нагревают до кипения.

Раствор охлаждают и количественно переносят в мерный цилиндр с притертой пробкой. Затем приливают 5 мл 10-процентного раствора тиомочевины, 6 мл 20-процентного раствора йодистого калия, 2—3 мл 4-процентного раствора фтористого натрия. После каждого добавления раствор перемешивают в цилиндре, сравнивают с окраской раствора в другом цилиндре, содержащем такое же количество воды, тиомочевины, йодистого калия, фтористого натрия и стандартный раствор висмута, который приливают из микробюретки по капле, каждый раз взбалтывая его до уравнивания окраски с окраской испытуемого раствора.

Содержание висмута в покрытии рассчитывают по формуле

$$Vi = \frac{ac100}{b} \%,$$

где a — количество стандартного раствора висмута, израсходованное на уравнивание окраски, в мл;
 c — содержание висмута в 1 мл стандартного раствора в г;

b — количество покрытия, израсходованное на анализ, в г.

При фотокolorиметрировании 0,3—0,5 г покрытия помещают в стакан емкостью 100 мл, добавляют 5 мл соляной кислоты (уд. вес 1,19), затем прибавляют по каплям перекись водорода до полного растворения сплава, 15 мл воды и нагревают до кипения.

Раствор охлаждают и переносят в мерную колбу емкостью 100 мл. Затем приливают 5 мл 10-процентного раствора тиомочевины, 5 мл 20-процентного раствора йодистого калия, 3 мл 4-процентного раствора фтористого натрия (после каждого добавления раствор перемешивают), доливают водой до метки и вновь перемешивают. В ювете с толщиной слоя 5 см через 15 мин измеряют оптическую плотность окрашенного раствора относительно холостого раствора, содержащего все реактивы, кроме определяемого компонента; светофильтр № 3 — синий. Содержание висмута находят по калибровочному графику, построение которого описано на стр. 56.

Станнатный электролит лужения. При определении общего содержания олова к 5 мл электролита добавляют 5 мл H_2SO_4 (уд. вес 1,84) и выпаривают почти досуха для

удаления хлора и появления паров SO_3 . Затем охлажденную пробу разбавляют водой до 50 мл, подщелачивают аммиаком (до появления запаха) и, подогрев до кипения, добавляют 10 г NH_4NO_3 . После отстаивания в течение 2—3 ч фильтруют через фильтр с кашицей, промывают горячим 2-процентным раствором NH_4NO_3 , подсушивают и прокалывают при 500—600° С.

Содержание общего количества олова подсчитывают по формуле

$$S_{\text{общ}} = \frac{a0,787 \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

где a — вес осадка SnO_2 в г;
0,787 — фактор пересчета на Sn;
 n — количество электролита, израсходованное для анализа, в мл.

Кроме весового метода может быть использован объемный йодометрический метод, приведенный при анализе кислого электролита лужения.

Двухвалентное олово анализируется по методике, приведенной при анализе кислого электролита лужения.

При определении карбонатов производится последовательное титрование с двумя индикаторами: фенолфталеином и метилоранжем. С фенолфталеином титруется весь едкий натр, свободный и связанный с оловом, и половина Na_2CO_3 . С метилоранжем титруется другая половина Na_2CO_3 .

Для определения карбонатов 3—5 мл электролита разбавляют водой до 100 мл в конической колбе на 250 мл, приливают 3—4 капли фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором HCl до полного обесцвечивания. Затем добавляют 2—3 капли метилоранжа и титруют до перехода желтой окраски в розовую.

Содержание Na_2CO_3 подсчитывается по формуле

$$Na_2CO_3 = \frac{a \cdot n \cdot 106}{n} \text{ г/л},$$

где a — количество раствора HCl, израсходованное на титрование с метилоранжем, в мл;
 n — нормальность раствора HCl;
106 — фактор пересчета на Na_2CO_3 ;
 n — количество электролита, израсходованное на титрование, в мл.

Для определения свободной щелочи 25 мл электролита переносят в мерную колбу на 250 мл, приливают 50 мл 20-процентного раствора BaCl_2 , доливают водой до метки, перемешивают, отстаивают осадок и затем фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу. После этого 50 мл фильтра переносят в коническую колбу на 250 мл, приливают 2—4 капли тимолфталейна (1-процентный спиртовой раствор) и титруют 0,1 н. HCl до исчезновения синего окрашивания.

Содержание NaOH подсчитывается по формуле

$$\text{NaOH} = \frac{a \cdot 40 \text{н.}}{n} \text{ г/л,}$$

где a — количество раствора HCl , затраченное на титрование, в мл;

40 — фактор пересчета на NaOH ;

n — нормальность раствора HCl ;

n — количество электролита, израсходованное для титрования, в мл.

Борфтористоводородный электролит свинцевания. При определении свинца весовым методом 5 мл электролита помещают в стакан на 150 мл, добавляют 30 мл воды, 10 мл H_2SO_4 (5-процентный раствор) и затем 30 мл спирта. Выпавший осадок PbSO_4 после отстаивания в течение 2 ч отфильтровывают через стеклянный пористый фильтр (№ 3), 3—5 раз промывают холодной водой, затем спиртом и высушивают при 110°C до постоянного веса.

Содержание свинца подсчитывается по формуле

$$\text{Pb} = \frac{a \cdot 0,6832 \cdot 1000}{n} \text{ г/л,}$$

где a — вес осадка PbSO_4 в г;

0,6832 — фактор пересчета на Pb ;

n — количество электролита, израсходованное для анализа, в мл.

При определении свинца объемным методом осадок PbSO_4 , полученный осаждением серной кислотой, переносят в стакан и при нагревании растворяют в 5 мл смеси винной кислоты с KOH (100 г винной кислоты растворяют в 50 мл воды, затем добавляют 200 г KOH и после охлаждения доводят водой до 1 л). Затем добавляют 10 мл воды, нагревают еще 5—10 мин, после чего разбавляют водой до 75 мл, добавляют индикатор (метилтимолсиний)

и по каплям HCl (1 : 1) до перехода окраски раствора из фиолетовой в голубую (pH 6—7). Гидроокись свинца, которая может при этом выпадать, не мешает определению. Затем добавляют 1 г уротропина и титруют 0,05 н. раствором трилона Б. Вблизи эквивалентной точки гидроокись свинца растворяется и раствор приобретает фиолетовую окраску, после этого его титруют уже медленно до неизменяющегося лимонно-желтого цвета.

Содержание свинца подсчитывается по формуле

$$\text{Pb} = \frac{a T_{\text{Pb}} 1000}{n} \text{ г/л,}$$

где a — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование, в мл;

T_{Pb} — титр раствора трилона Б, выраженный в г свинца (титр определяется по стандартному раствору азотнокислого свинца);

n — количество электролита, израсходованное для анализа, в мл.

При определении свободной HBF_4 5 мл электролита помещают в коническую колбу на 250 мл, добавляют 50 мл воды, 10 капель водного раствора тропеолина 00 (0,1-процентного) и титруют 1 н. раствором NaOH до перехода розовой окраски в желтую или до помутнения раствора. Подсчет HBF_4 производится по формуле

$$\text{HBF}_4 = \frac{a \cdot \text{н.} \cdot 87,8}{n} \text{ г/л,}$$

где a — количество раствора NaOH , затраченное на титрование, в мл;

n — нормальность раствора NaOH ;

87,8 — фактор пересчета на HBF_4 ;

n — количество электролита, израсходованное для титрования, в мл.

При определении свободной H_3BO_3 10 мл электролита переносят в мерную колбу на 200 мл, добавляют 30 мл воды и 20 мл 5-процентного раствора Na_2SO_4 . Раствор перемешивают до полного выпадения осадка PbSO_4 , затем доливают водой до метки, перемешивают и дают осадку осесть на дно, после этого раствор фильтруют через сухой складчатый фильтр с кашицей в сухую колбу. На титрование берут 50 мл фильтрата, добавляют 2 капли метилоранжа и нейтрализуют 1 н. раствором NaOH до

перехода розовой окраски в желтую. Затем приливают 20 мл глицерина, 3 капли фенолфталеина и титруют борную кислоту 0,1 н. раствором NaOH до появления розовой окраски.

Подсчет содержания свободной H_3BO_3 производится по формуле

$$H_3BO_3 = \frac{a \cdot 61,84}{n} \text{ г/л,}$$

где a — количество раствора NaOH, затраченное на титрование, в мл;

n — нормальность раствора NaOH;

61,84 — фактор пересчета на H_3BO_3 ;

n — количество электролита, израсходованное на титрование, в мл.

Методика анализа других менее распространенных электролитов, представленных в настоящей брошюре, может быть заимствована из работы [8], а также служебных инструкций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брук Э. С., Ковалева Р. Г. и Сандич М. Е. Передовой научно-технический и производственный опыт. Вып. 9. М., ЦИТЭИН, 1961.
2. Виткин А. Н. Производство электролитической луженой жести. М., ГНТИ по черной и цветной металлургии, 1959.
3. Вячеславов П. М. Покрытия сплавами. Вып. 6. М.—Л., Машгиз, 1961.
4. Кадавер Л. И. Гальваностегия. Киев, изд-во «Техника», 1964.
5. Кудрявцев Н. Т., Солохина В. Г. и Матлис Я. П. Электролитическое свинцевание в щелочных растворах. — «Журнал прикладной химии». Т. 29. Вып. 1, 1955.
6. Лайнер В. И. Современная гальванотехника. М., изд-во «Металлургия», 1967.
7. Луковский Ю. А., Ланина С. Я. и Григорьева И. И. Электролит для непосредственного никелирования алюминия. — «Защита металлов», 1968, № 3.
8. Никандрова Л. И., Герасимова Н. И., Иванова Л. Р. и Кондратович Г. А. Анализ электролитов и растворов. Л., Госхимиздат, 1963.
9. Эйчис А. Т. Кристаллит. Защитно-декоративное покрытие. Москва — Киев, Машгиз, 1961.
10. Ямпольский А. М. Защитные покрытия металлов. Л., Лениздат, 1958.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава I. Лужение	4
1. Свойства и применение оловянных покрытий	—
2. Характеристики электролитов лужения	6
3. Лужение в кислых электролитах	10
4. Лужение в щелочных электролитах	21
5. Осаждение оловянного покрытия, легированного висмутом (сплав олово—висмут)	30
6. Правила работы на ваннах лужения	31
7. Частные случаи лужения	34
8. Контроль луженых деталей и удаление дефектных покрытий	39
Глава II. Свинцевание	40
9. Свойства и применение свинцовых покрытий	—
10. Электролиты для свинцевания	41
11. Частные случаи свинцевания	48
12. Материалы, применяемые при лужении и свинцевании	49
13. Анализ электролитов лужения и свинцевания	52
Литература	63





ИЗДАТЕЛЬСТВО «МАШИНОСТРОЕНИЕ»

БИБЛИОТЕЧКА ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

Перечень выпусков

1. С. Я. Грилихес. Полирование, травление и обезжиривание металлов.
2. В. А. Ильин. Цинкование и кадмирование.
3. В. А. Ильин. Лужение и свинцевание.
4. А. М. Ямпольский. Меднение и никелирование.
5. М. Б. Черкез. Хромирование.
6. П. М. Вячеславов. Электролитическое осаждение сплавов.
7. А. М. Ямпольский. Электролитическое осаждение благородных и редких металлов.
8. С. Я. Грилихес. Оксидирование и фосфатирование металлов.
9. Л. И. Никандрова. Химические способы получения металлических покрытий.
10. Я. В. Вайнер и Б. П. Кушнарев. Оборудование гальванических цехов.

20125 СКАЯ БИБЛИОТЕКА

ОЗСК