

621.557.7

В-997

БИБЛИОТЕЧКА



ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

П. М. ВЯЧЕСЛАВОВ
Н. М. ШМЕЛЕВА

КОНТРОЛЬ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ
И ПОКРЫТИЙ

ББК 34.663
В99
УДК 621.354.364 + 621.357.12

Рецензент канд. хим. наук В. И. Грибель

Вячеслав П. М., Шмелева Н. М.

В99 **Контроль электролитов и покрытий.**— 2-е изд., перераб. и доп.— Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1985.— 96 с., ил.— (Б-чка гальванотехника/Под ред. П. М. Вячеславова, вып. 11). 45 к.

Изложены наиболее доступные и простые в условиях цеховых лабораторий методы химического анализа растворов и электролитов, применяемых в гальванотехнике. Приведены методы контроля свойств получаемых покрытий.

Новое издание (1-е изд. 1977 г.) дополнено сведениями о современных количественных и качественных методах, которые легко могут быть использованы в производственных условиях.

Для рабочих, лаборантов и мастеров гальванических цехов.

В $\frac{2704070000-124}{038(01)-85}$ 124—85

ББК 34.663
6П4.52

ПРЕДИСЛОВИЕ

Непременное условие роста темпов технического прогресса — быстрое и наиболее полное использование новейших достижений науки и передовой техники в производстве. Увеличение количества выпускаемой продукции, повышение ее качества требуют совершенствования существующих и создания новых надежных, высокопроизводительных методов контроля. Поскольку гальванические покрытия используются в основном как защитные и защитно-декоративные, их качеством во многом определяется качество изделия в целом. С этой точки зрения надежные методы контроля электролитов и покрытий имеют особое значение для обеспечения надежности и долговечности изделий. Если учесть, что трудно назвать отрасль производства, в которой не применялись бы электролитические покрытия металлов, становится ясным, какое значение следует придавать обеспечению и контролю их качества. Важным фактором, обеспечивающим необходимое качество покрытий, является соблюдение режима электролиза и нужной концентрации компонентов электролита.

Предлагаемая брошюра содержит два основных раздела: контроль электролитов и растворов, применяемых для нанесения гальванических покрытий, и контроль свойств покрытий. Изложены наиболее доступные и простые в условиях цеховых и заводских лабораторий методы анализа концентраций компонентов а широко применяемых электролитах. Кроме того, в работе рассмотрен целый ряд методов контроля свойств получаемых покрытий (толщины, пористости, микротвердости, прочности сцепления и др.), являющихся существенными для оценки их качества. Ряд методов разработан и проверен на кафедре технологии электрохимических производств ЛТИ им. Ленсовета.

1. КОНТРОЛЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

1. Растворы для обезжиривания и травления

Анализ электролита для обезжиривания

Определение NaOH, Na₂CO₃ и Na₃PO₄. В конической колбе на 250 мл 1 мл электролита (взятый с разбавлением) разбавляют водой до 50 мл, прибавляют пять капель фенолфталеина и титруют 0,2 н. раствором HCl до обесцвечивания, затем прибавляют три капли метилоранжа и продолжают титрование кислотой до появления розовой окраски. Затем пробу кипятят для удаления CO₂ (10—15 мин) и после охлаждения обратно оттитровывают 0,1 н. раствором NaOH до появления розовой окраски с фенолфталеином.

Содержание компонентов (г/л) подсчитывают по формулам:

$$\text{NaOH} = \frac{40(a-b)n}{n}; \quad \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{106(b-c)n}{n};$$
$$\text{Na}_3\text{PO}_4 = \frac{164cn'}{n},$$

где a — количество кислоты, использованное для титрования с фенолфталеином, мл; b — количество кислоты, использованное для титрования с метилоранжем после оттитровывания пробы с фенолфталеином, мл; c — количество щелочи, использованной на обратное титрование пробы с фенолфталеином, мл; n — нормальность раствора HCl; n' — нормальность раствора NaOH; 40, 106, 164 — коэффициенты пересчета на NaOH, Na₂CO₃ и Na₃PO₄; n — количество электролита, взятое для анализа, мл.

Анализ раствора для травления стали

Определение соляной кислоты. В конической колбе на 250 мл 0,5 мл раствора (взятых с разбавлением) разбавляют водой до 50 мл и далее аедут определение, как при анализе никелевого электролита на ион хлора. В формуле, указанной в методике для подсчета на HCl, вместо коэффициента 58,5 берут коэффициент 36,5.

Определение примеси железа. Определение производят по методике, описанной при анализе сернокислого электролита для железнения (определение трехвалентного железа). Для анализа берут 1—5 мл электролита.

Определение серной кислоты. Содержание серной кислоты подсчитывается после определения общей кислотности раствора с учетом количества щелочи, пошедшей на титрование соляной кислоты и осаждение железа.

В конической колбе на 250 мл 1 мл электролита (взятый с разбавлением) разбавляют водой до 50 мл, приливают пять капель фенолфталеина и титруют 1 н. раствором NaOH до появления красной окраски над осадком гидроксидов железа.

Расчет H₂SO₄ (г/л) производят по формуле:

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{49an}{n} - 1,76A - 1,34B,$$

где a — количество NaOH, использованное для титрования, мл; n — нормальность раствора NaOH; n — количество электролита, взятое для анализа, мл; A — содержание железа в растворе, г/л; 1,76 — коэффициент пересчета с Fe на H₂SO₄; B — содержание HCl в растворе, г/л; 1,34 — коэффициент пересчета с HCl на H₂SO₄; 49 — коэффициент пересчета на H₂SO₄.

2. Электролиты для электрохимического полирования

Анализ электролита для электрохимического полирования стали

Отбор пробы для анализа. Для анализа берут навеску электролита 10—15 г с точностью до 0,01 г в закрытом бюксе. Взвешенный электролит переносят в мерную колбу на 200 мл и доливают водой до метки. Для отдельных определений берут 20 мл разбавленного таким образом электролита.

Количество электролита (г), взятое для каждого определения, подсчитывают по формуле:

$$n = \frac{20m}{200},$$

где m — количество электролита, взятое для разбавления; n — количество электролита, взятое для каждого определения.

Определение железа. От разбавленной, как указано выше, пробы электролита берут 20 мл в коническую колбу на 250 мл, приливают 70 мл воды и 1—2 мл серной кислоты (плотность 1,84). Пробу доводят до кипения, затем добавляют три—пять капель 1 %-ного раствора MnSO₄, 10 мл 0,25 %-ного раствора AgNO₃ и 10 мл 10 %-ного раствора персульфата аммония. Раствор кипятят до окисления марганца (проба приобретает красную окраску), затем приливают для осаждения серебра 5 мл 5 %-ного раствора NaCl и продолжают кипятить до осветления раствора и свертывания осадка AgCl. Охлажденный раствор отфильтровывают от осадка AgCl, промывают холодной водой и в фильтрате (при нагревании) аммиаком осаждают железо в виде гидрата окиси. Осадок гидроксида железа после промывания растворяют в горячей HCl (1:1) и далее ведут определение одним из методов, приведенных в методике анализа кислого цинкового электролита, — титрованием перманганатом после восстановления цинком или титрованием трилоном Б. Содержание (%) железа подсчитывают по формулам:

а) при титровании перманганатом

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{0,07984 \cdot 100an}{n},$$

где a — количество KMnO₄, использованное для титрования, мл; n — нормальность раствора KMnO₄; 0,07984 — коэффициент пересчета на Fe₂O₃; n — количество электролита, взятое для титрования, г;

б) при титровании трилоном Б

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{100aT}{n},$$

где a — количество раствора трилона Б, использованного для титрования, мл; T — титр раствора трилона Б, выраженный в г Fe₂O₃; n — количество электролита, взятое для титрования, г.

Определение шестивалентного хрома. Пробу электролита, взятую после разбавления (как указано выше), переносят в коническую колбу на 500 мл, разбавляют водой до 200 мл, добавляют 5 мл H_2SO_4 (плотность 1,84), охлаждают и приливают избыток 0,1 н. раствора соли Мора до перехода желтой окраски раствора в зеленую. Избыток соли Мора оттитровывается 0,1 н. раствором $KMnO_4$ до появления розовой окраски.

Содержание CrO_3 (%) подсчитывают по формуле

$$CrO_3 = \frac{100(pI - k) 0,0333n}{n}$$

где p — количество взятого для определения раствора соли Мора, мл; I — соотношение между растворами $KMnO_4$ и соли Мора; k — количество раствора $KMnO_4$, затраченное на титрование, мл; 0,0333 — коэффициент пересчета на CrO_3 ; n — нормальность раствора $KMnO_4$; n — количество электролита, взятое на титрование, г.

Определение трехвалентного хрома (Cr_2O_3). Содержание трехвалентного хрома подсчитывается после определения общего количества хрома, как описано в методике анализа хромового электролита.

Общее количество хрома, выраженное в CrO_3 , подсчитывается, как в предыдущем случае, при определении шестивалентного хрома.

Содержание Cr_2O_3 (%) подсчитывают как разность между общим количеством хрома и количеством шестивалентного хрома по формуле

$$Cr_2O_3 = 0,76(B_1 - B),$$

где B_1 — общее количество хрома, выраженное в CrO_3 ; B — содержание CrO_3 в электролите; 0,76 — коэффициент пересчета с CrO_3 на Cr_2O_3 .

Определение свободных фосфорной и серной кислот. Пробу электролита, взятую после разбавления, переносят в коническую колбу на 500 мл, добавляют 20 капель 0,1 %-ного раствора метилоранжа и титруют 1 н. раствором $NaOH$ до перехода розовой окраски в желтую. Затем добавляют 10 капель 0,1 %-ного раствора фенолфталеина и продолжают титрование до перехода желтой окраски в розовую.

Содержание (%) свободных фосфорной и серной кислот определяют по формулам:

$$H_2SO_4 = \frac{49(2V_1 - V_2)n}{10n} - 0,919A + 1,61C;$$

$$H_3PO_4 = \frac{98(V_2 - V_1)n}{10n} - 0,98B + 0,6125A - 3,22C,$$

где A , B , C — содержание Fe_2O_3 , CrO_3 , Cr_2O_3 соответственно (массовые доли, %); V_1 — количество раствора $NaOH$, пошедшее на титрование пробы с метилоранжем, мл; V_2 — количество раствора $NaOH$, пошедшее на титрование с обоими индикаторами, мл; n — нормальность раствора $NaOH$; n — количество электролита, взятое на титрование, г.

Определение CrO_3 . Определение производится тем же способом, что и при анализе хромового электролита. На анализ берут 0,5 мл электролита.

Определение фосфорной кислоты. Электролит в объеме 0,5 мл (взятых с разбавлением) переносят в коническую колбу на 500 мл, разбавляют водой до 200 мл, добавляют 15 капель метилоранжа и титруют 1 н. раствором $NaOH$ до перехода красной окраски в желтую.

Подсчет содержания H_3PO_4 (г/л) производят по формуле

$$H_3PO_4 = \frac{98an}{n} - 0,98B,$$

где a — количество раствора $NaOH$, использованное для титрования, мл; n — нормальность раствора $NaOH$; 98 — коэффициент пересчета на H_3PO_4 ; n — количество электролита, взятое для титрования, мл; B — содержание CrO_3 в электролите, г/л.

Определение меди. Определение меди производится тем же способом, что и при анализе хромового электролита.

Анализ электролита для электрополирования алюминия

Отбор пробы для анализа производится тем же способом, что и при анализе электролита для полирования стали.

Определение алюминия. Алюминий определяется трилометрическим и весовым способами.

Трилометрический способ заключается в следующем: к 20 мл разбавленного электролита в конической колбе на 250 мл добавляют 50 мл воды, 20 мл 10 %-ного раствора хлористого аммония, две-три капли индикатора бромтимолблау и раствора аммиака (1:5) до перехода красной окраски в зеленую. Раствор с осадком основных солей алюминия и трехвалентного хрома подогревают до кипения, отфильтровывают и промывают горячим 2 %-ным раствором хлористого аммония. Затем для растворения алюминия обрабатывают осадок на фильтре горячим 2 %-ным раствором $NaOH$. Полученный раствор нейтрализуют 1 н. соляной кислотой до помутнения, приливают избыток кислоты 4—5 мл, доводят объем раствора до 50—70 мл и добавляют точно отмеренный избыток 0,1 н. раствора трилона Б, после чего пробу нагревают до кипения. Нагретый раствор нейтрализуют аммиаком (1:5) в присутствии одной-двух капель метилрога и добавляют 10 мл буферного ацетатного раствора (1 л ацетата натрия с концентрацией 540 г/л смешивают с 1 л 2 н. уксусной кислоты). После охлаждения избыток трилона Б титруют 0,1 н. раствором хлоридо-железа в присутствии 1—2 мл 10 %-ного раствора сульфосалицилата натрия или сульфосалициловой кислоты до появления кирпично-желтой окраски (см. определение алюминия в кислом цинковом электролите).

Содержание алюминия (%) подсчитывают по формуле

$$Al = \frac{100(a - lb) T_{Al}}{c},$$

где a — количество трилона Б, добавленное при определении, мл;

b — количество раствора хлорного железа, пошедшее на титрование избытка трилона Б, мл; l — соотношение между растворами FeCl_3 и трилона Б; T_{Al} — титр раствора трилона Б, выраженный в г Al; c — количество электролита, взятое для титрования, г.

Весовой способ заключается в следующем: 20 мл разбавленного электролита помещают в коническую колбу на 250 мл, доливают 50 мл воды и подкисляют 1—2 мл серной кислоты. Далее прибавляют четыре-пять капель 1 %-ного раствора сернокислого марганца, 10 мл 0,25 %-ного раствора нитрата серебра и 10 мл 10 %-ного персульфата аммония и смесь кипятят до окисления марганца (появление красной окраски). Затем приливают 5 мл соляной кислоты (1:3) и продолжают кипятить до свертывания осадка хлористого серебра. После охлаждения осадок отфильтровывают и промывают холодной водой. В нагретый фильтр добавляют 20 мл 10 %-ного раствора хлористого аммония, две-три капли индикатора бромтимолблау и раствора аммиака (1:3) до перехода красной окраски в зеленую. Раствор с выпавшим осадком основных солей алюминия кипятят в течение 1—2 мин и затем отфильтровывают через неплотный фильтр. Осадок и колбу тщательно промывают горячим 2 %-ным раствором хлористого аммония до тех пор, пока промывные воды не перестанут давать реакции на ион SO_4^{2-} с BaCl_2 . Промытый осадок растворяют на фильтре в горячем 2 %-ном растворе NaOH в той же колбочке, в которой производилось осаждение. Фильтр промывают горячей водой. Далее производят осаждение алюминия в виде фосфорнокислой соли следующим образом: в присутствии двух капель индикатора метилоранжа раствор подкисляют соляной кислотой, добавляя ее избыток (1—2 мл), приливают 20 мл 10 %-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, затем приливают аммиак до щелочной реакции и соляную кислоту до розовой окраски (избыток пять-шесть капель). Раствор доводят до кипения, прибавляют 30 мл 25 %-ного раствора ацетата аммония и кипятят в течение 5 мин. Осадок фосфата алюминия отфильтровывают через неплотный фильтр и промывают горячим 5 %-ным раствором нитрата аммония до отрицательной реакции на ион Cl^- в промывных водах. Фильтр с осадком высушивают и прокаливают до постоянного веса при температуре 900—1000 °C. При взвешивании необходимо иметь в виду, что осадок AlPO_4 быстро поглощает влагу, особенно в том случае, если прокаливание проводилось при низкой температуре.

Содержание алюминия (%) в электролите подсчитывают по формуле

$$E = \frac{a \cdot 0,2212 \cdot 100}{n}$$

где E — процентное содержание алюминия; a — масса осадка AlPO_4 ; n — навеска электролита, г; 0,2212 — коэффициент пересчета на Al.

Определение свободных фосфорной и серной кислот. В конической колбе на 500 мл 20 мл разбавленного электролита доливают водой до 200 мл, добавляют 15—20 капель 0,1 %-ного раствора метилоранжа и титруют 1 н. раствором щелочи до перехода розовой окраски в желтую. Затем приливают 20 капель 0,1 %-ного спиртового раствора тимолфталейна и продолжают титрование до перехода желтой окраски в зеленую.

Подсчет содержания кислот (%) производят по формулам:

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{49(2V_1 - V_2)n}{10n} - 3,27E + 0,98C;$$

$$\text{H}_3\text{PO}_4 = \frac{98(V_2 - V_1)n}{10n} - 1,05B - 2,14C,$$

где B , C и E — количество CrO_3 , Cr_2O_3 и Al соответственно (массовая доля, %); V_1 — количество раствора гидроксидна натрия, затраченное на титрование с метилоранжем, мл; V_2 — количество раствора гидроксида натрия, затраченное на титрование пробы с обоими индикаторами, мл; n — нормальность раствора гидроксида натрия; n — количество электролита, взятое для анализа, г.

Определение CrO_3 и Cr_2O_3 в электролите производится по той же методике, что и при анализе электролита для электрополирования стали.

3. Электролиты для цинкования и кадмирования

Анализ сернокислого цинкового электролита

Определение цинка. Существуют два объемных метода определения цинка: с применением трилона Б и титрование желтой кровяной солью.

Объемным методом с применением трилона Б определяется цинк в фильтрате после отделения железа и алюминия. Для анализа отбирают 10 мл электролита в стакан на 300 мл, подкисляют 1—2 мл соляной кислоты (плотность 1,19), нагревают и переводят железо в трехвалентное 5—10 каплями азотной кислоты (плотность 1,4). Затем добавляют 25 мл 25 %-ного раствора хлористого аммония и 50 мл воды. После нагревания до кипения производят осаждение гидратов окиси алюминия и железа добавлением раствора аммиака (1:1) при помешивании под зеркало раствора до появления запаха аммиака. Раствор с осадком гидратов нагревают для уплотнения осадка и фильтруют через неплотный фильтр. Осадок на фильтре промывают горячей водой с добавлением 5 %-ного раствора NH_4Cl и сохраняют для дальнейшего определения железа и алюминия.

Фильтрат и промывные воды переносят в мерную колбу на 250 или 500 мл и доливают водой до метки. На титрование цинка берут аликвотную часть, соответствующую 1 мл электролита, добавляют 15—20 мл воды, 10 мл аммиачного буферного раствора (54 г NH_4Cl + 350 мл 25 %-ного аммиака в 1 л раствора) и 0,5 г индикатора хромогена черного ET-00 (смесь из 0,1 г индикатора с 30 г NaCl) или 0,5 мл хромтемно-синего (0,25 г индикатора растворяют в 5 мл буферной смеси и разбавляют спиртом до 50 мл). Далее раствор титруют 0,1 н. раствором трилона Б до перехода окраски в синий цвет. Содержание (г/л) цинка подсчитывают по формуле

$$Zn = \frac{1000aT_{Zn}}{n}$$

где a — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование,

мл; T_{Zn} — титр раствора трилона Б, выраженный в г цинка (теоретический титр 0,1 н. раствора трилона Б по цинку равен 0,003269); n — количество электролита, взятое для титрования, мл.

Титр раствора трилона Б устанавливают по стандартному раствору соли цинка в соляной кислоте, содержащему Zn 0,004 г/л. 0,1 н. раствор трилона Б готовится растворением навески трилона массой 18,613 г в 1 л воды.

Объемный метод с титрованием желтой кровяной солью заключается в следующем: аликвотную часть фильтрата после отделения железа и алюминия переносят в коническую колбу на 250 мл, добавляют воды до 100 мл и нейтрализуют раствор соляной кислотой (1:1) в присутствии одной капли метилоранжа до появления розовой окраски. Затем добавляют 5 мл соляной кислоты (1:1), 10 мл 10 %-ного раствора NH_4Cl и титруют раствором желтой кровяной соли. Конец титрования проверяют с помощью белой фарфоровой пластинки, смазанной тонким слоем парафина, путем смешения капли титруемого раствора с каплей индикатора — 3 %-ного раствора $(NH_4)_2MoO_4$ или нитрата урана. Появление желтой окраски указывает на конец реакции. Содержание цинка (г/л) в электролите подсчитывают по формуле

$$Zn = \frac{1000aT_{Zn}}{n},$$

где a — количество раствора $K_4Fe(CN)_6$, затраченного на титрование, мл; T_{Zn} — титр раствора $K_4Fe(CN)_6$, выраженный в г Zn ; n — количество электролита, взятое для титрования, мл.

Для пересчета на сернистый цинк ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) полученный результат умножается на коэффициент 4,39.

Раствор $K_4Fe(CN)_6$ готовят растворением 22 г соли в 1 л воды с добавлением 0,2 г/л Na_2SO_3 . Титр раствора $K_4Fe(CN)_6$ по цинку определяется титрованием стандартного раствора химически чистой соли цинка. Стандартный раствор получают путем растворения навески (4—5 г) в 50 мл HCl (1:1). При анализе и установке титра необходимо учитывать поправку на холостую пробу. Поправка определяется титрованием того же объема раствора с соответствующими добавками, но без цинка. При титровании стандартного раствора объем доводится до 100 мл и перед титрованием добавляется 5 мл HCl (1:1) и 20 мл 10 %-ного раствора NH_4Cl .

Определение алюминия и железа. Алюминий и железо определяют различными способами.

Объемный метод с применением трилона Б заключается в следующем: осадок гидроокисей железа и алюминия, промытый как описано выше, растворяют на фильтре в горячей HCl (5 мл 1 н. раствора), доводят объем раствора до 50 мл, добавляют 1—2 мл 10 %-ного раствора сульфосалицилата натрия или сульфосалициловой кислоты и, нагрев до 60—70 °С, титруют трехвалентное железо трилоном Б до исчезновения лиловой окраски сульфосалицилата железа. После титрования железа определяют алюминий, содержащийся в растворе. Для этого вводят точно отмеренный избыток 0,1 н. раствора трилона Б (20—30 мл), нагревают до кипения, нейтрализуют 5 %-ным аммиаком по бумажке конго красного и добавляют 10 мл буферного ацетатного раствора

с рН 4,8 (540 г ацетата натрия, растворенного в 1 л воды, смешивая с таким же объемом 2 н. уксусной кислоты).

После охлаждения избыток трилона Б титруют 0,1 н. раствором хлорного железа до появления желто-кирпичной окраски. Соотношение между растворами трилона Б и хлорного железа определяется титрованием раствора трилона Б хлорным железом после добавления 100 мл воды, 5 мл ацетатного буферного раствора и сульфосалицилата натрия.

Содержание железа (г/л) определяют по формуле

$$Fe = \frac{1000aT_{Fe}}{n},$$

где a — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование железа, мл; T_{Fe} — титр раствора трилона Б, выраженный в г Fe ; n — количество электролита, взятое на титрование, мл.

Титр трилона Б по железу определяется титрованием стандартного раствора $FeCl_3$, в котором содержание железа определяется весовым способом.

Расчет содержания алюминия (г/л) производят по формуле

$$Al = \frac{1000(a - lb)T_{Al}}{n},$$

где a — количество трилона Б, добавленное при определении алюминия, мл; b — количество раствора хлорного железа, затраченного на титрование избытка трилона Б, мл; l — соотношение между растворами хлорного железа и трилона Б; T_{Al} — титр раствора трилона Б, выраженный в г Al ; n — количество электролита, взятое для титрования, мл.

Титр трилона Б по алюминию определяется титрованием стандартного раствора хлористого алюминия, как описано по ходу анализа.

Весовой метод определения алюминия с объемным определением железа заключается в следующем: осадок гидроокисей алюминия и железа, промытый как описано выше, высушивают и прокалывают при температуре 1000—1200 °С до постоянной массы. Прокаленный осадок представляет собой сумму Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Так как Al_2O_3 имеет свойство поглощать влагу из воздуха, взвешивание должно производиться немедленно после охлаждения тигля в эксикаторе. Содержание $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (г/л) подсчитывают по разности между массой прокаленного осадка суммы Al_2O_3 и Fe_2O_3 и содержанием железа в электролите по формуле

$$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O = \left(\frac{1000b}{n} - 1,43A \right) 6,53,$$

где b — масса осадка суммы $Al_2O_3 + Fe_2O_3$, г; n — количество электролита, взятое для анализа, мл; A — количество железа в электролите, г/л; 1,43 — коэффициент пересчета с Fe на Fe_2O_3 ; 6,53 — коэффициент пересчета с Al_2O_3 на $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Для алюмокалиевых квасцов коэффициент пересчета вместо 6,53 равен 9,29.

Определение железа в этом случае производят колориметрическим и объемным способом из отдельной пробы электролита.

Для этого осадок гидратов растворяют на фильтре в 20 мл (1:1) в конической колбочке на 250 мл, объем раствора доводят до 100 мл и затем восстанавливают железо, нагревая раствор с несколькими кусочками металлического цинка. Полнота восстановления определяется пробой с NH_4CNS (отсутствие розовой окраски). Затем двухвалентное железо титруют 0,1 н. раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в присутствии дифениламина до синего окрашивания или 0,1 н. раствором KMnO_4 после добавления 25 мл смеси Циммермана—Рейнгардта, до появления розовой окраски: Смесь Циммермана—Рейнгардта представляет собой раствор 64 г $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 138 мл H_2SO_4 (плотность 1,7) и 130 мл H_2SO_4 (плотность 1,84) в 1 л воды.

Количество железа (г/л) в электролите подсчитывают по формуле

$$\text{Fe} = \frac{55,8 a n}{n},$$

где a — количество раствора KMnO_4 , затраченное на титрование, мл; n — нормальность раствора KMnO_4 ; 55,8 — коэффициент пересчета на железо; n — количество электролита, взятое на титрование, мл.

Колориметрический метод определения железа заключается в следующем: осадок гидратов железа и алюминия растворяют на фильтре в горячей серной кислоте (1:5). Фильтрат и промывные воды переносят в мерную колбу на 100 мл и доливают водой до метки. Для колориметрирования отбирают 5 мл полученного раствора в другую мерную колбу на 100 мл, приливают 5 мл 25 %-ного раствора хлористого аммония и 20 мл 20 %-ного раствора сульфосалициловой кислоты и определяют железо на фотоколориметре с синим светофильтром в кювете с толщиной слоя раствора 50 мм. Параллельно проводят холостой опыт со всеми применяемыми реактивами и полученные данные вычитают из данных, полученных для исследуемого раствора. Калибровочная кривая строится по стандартному раствору сернокислого железа, содержащему в 1 мл 0,1 мг железа.

Определение сернокислого натрия. Количество сернокислого натрия подсчитывается по разности после определения в электролите общего содержания SO_4^{2-} , связанного с Al, Zn и Na. Определение общего содержания сульфатов производится весовым или объемным методами.

При весовом методе 1 мл электролита (взятый с разбавлением) в стакане на 100 мл подкисляют 2 мл соляной кислоты (плотность 1,19), разбавляют 25 мл воды и после подогревания до кипения приливают (при потирании стеклянной палочкой о стенки стакана) 15 мл 10 %-ного раствора BaCl_2 . Осадку дают отстояться в теплом месте в течение 4—5 ч, затем фильтруют через беззольный фильтр и промывают 1 %-ным раствором NH_4NO_3 до отрицательной реакции на ион Cl^- . Осадок BaSO_4 высушивают и прокаливают до постоянной массы при температуре 600—800 °С. Содержание сернокислого натрия (г/л) определяют по формуле

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = \frac{1,38b1000}{n} - 1,449E - 1,12C,$$

где b — масса осадка BaSO_4 , г; n — количество электролита, взятое для анализа, мл; 1,38 — коэффициент пересчета с BaSO_4 на $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; E — содержание $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ в электролите,

г/л; 1,449 — коэффициент пересчета на $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; C — содержание $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в электролите, г/л; 1,12 — коэффициент пересчета на $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Объемный метод с применением катионита заключается в следующем: 0,2 мл электролита (взятых с разбавлением) разбавляют водой до 5 мл и пропускают через катионит (КУ-1 или КУ-2) со скоростью 2—3 мл/мин и затем промывают катионит 50 мл воды. Полученный раствор, свободный от катионов, титруют 0,1 н. NaOH в присутствии фенолфталеина.

Общее количество SO_4^{2-} подсчитывают по формуле

$$\text{SO}_4^{2-} = \frac{48a n}{n},$$

где a — количество раствора NaOH , затраченное на титрование, мл; n — нормальность раствора NaOH ; n — количество электролита, взятое для титрования, мл; 48 — коэффициент пересчета на SO_4^{2-} .

Способ подготовки катионита приведен в методике определения сульфатов в никелевом электролите.

Объемный метод с титрованием раствора BaCl_2 заключается в следующем: 1 мл электролита (взятый с разбавлением) помещают в мерную колбу на 500 мл, добавляют пять капель тимолфталеина (0,1 %-ного спиртового раствора) и при взбалтывании осторожно приливают 0,1 н. раствор NaOH до появления голубой окраски. Затем в колбу до метки добавляют воду и раствор с осадком гидроксидов отфильтровывают через сухой фильтр в сухую колбу, 200 мл фильтрата помещают в коническую колбу на 500 мл, добавляют из бюретки 20—30 мл 0,1 н. раствора Na_2CO_3 , 10 капель тимолфталеина и при сильном перемешивании титруют раствором BaCl_2 (50 г/л) до обесцвечивания раствора с осадком.

Содержание (г/л) SO_4^{2-} подсчитывают по формуле

$$\text{SO}_4^{2-} = \frac{1000(a - bl) T_{\text{BaCl}_2}}{n},$$

где a — количество раствора BaCl_2 , затраченное на титрование, мл; b — количество раствора Na_2CO_3 , взятое для определения, мл; l — соотношение между растворами BaCl_2 и Na_2CO_3 ; n — количество электролита, взятое для титрования, мл, $n = 1 \cdot 200/500$; T_{BaCl_2} — титр раствора BaCl_2 по SO_4^{2-} . Титр раствора BaCl_2 определяется обычным весовым способом (осаждением серной кислотой).

Соотношение между растворами BaCl_2 и Na_2CO_3 определяется титрованием 20 мл раствора Na_2CO_3 хлористым барием в присутствии тимолфталеина до обесцвечивания.

Объемный метод с применением трилона Б заключается в следующем: 10 мл фильтрата после осаждения гидроокисей переносят в коническую колбу на 250 мл, добавляют одну-две капли индикатора метилропта и нейтрализуют раствор по каплям уксусной кислотой (1:5) до розовой окраски. Затем из бюретки приливают 20 мл 0,1 н. раствора BaCl_2 , нагревают до кипения в течение 5 мин и дают постоять в теплом месте 10 мин, после чего охлаждают, приливают из бюретки 2 мл 0,01 н. раствора MgCl_2 , 10 мл аммиачной буферной смеси (20 г NH_4Cl + 100 мл 25 %-ного аммиака в литре раствора) и 15 капель хромогея черного ET-00 (0,5 г индикатора растворяют в 20 мл аммиачного

буфера и разбавляют до 100 мл этиловым спиртом). После добавления индикатора избыток BaCl_2 в растворе медленно титруют 0,1 н. раствором трилона Б до перехода окраски в зеленую.

Содержание (г/л) SO_4^{2-} подсчитывают по формуле

$$\text{SO}_4^{2-} = \frac{1000(a - lb) T_{\text{SO}_4^{2-}}}{n}$$

где a — количество раствора BaCl_2 , прилитое при титровании, мл; b — количество трилона Б, необходимое на титрование избытка BaCl_2 , мл; l — соотношение между растворами BaCl_2 и трилона Б; $T_{\text{SO}_4^{2-}}$ — титр 0,1 н. раствора трилона Б, выраженный в г SO_4^{2-} ; n — количество электролита, взятое для титрования, мл. Титр раствора трилона Б устанавливают по стандартному раствору Na_2SO_4 .

Определение декстрина. Электролит в объеме 50 мл подкисляют 3 мл серной кислоты (плотность 1,84), затем производят окисление двухвалентного железа 0,1 н. раствором KMnO_4 . Перманганат добавляют быстро до начала появления розовой окраски. Далее окисленный раствор при помешивании понемногу выливают в мерную колбу на 500 мл с нагретой щелочью (100 мл 40 %-ного раствора NaOH). При этом железо выпадает в виде гидрата, цинк и алюминий остаются в растворе. Раствор с осадком доводят до кипения, охлаждают, доливают до метки водой и фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу (осадок при этом не промывают). 20 мл фильтрата переносят в коническую колбу на 500 мл, приливают 15 мл 0,1 н. раствора йода и ставят в темное место на 30 мин. Затем подкисляют добавлением 25—30 мл H_2SO_4 (2:1) и после прибавления крахмала оставшийся йод титруют гипосульфитом до обесцвечивания. На 1 г декстрина требуется 12 мл 0,1 н. раствора йода. Следовательно, титр йода по декстрину будет равен

$$T_{\text{I}_2} = \frac{n}{1,2}$$

где n — нормальность раствора йода.

Содержание декстрина (г/л) в электролите подсчитывают по формуле

$$D = \frac{1000 T_{\text{I}_2} (a - lb)}{n}$$

где D — количество декстрина; a — количество раствора йода, взятое для определения, мл; b — количество гипосульфита, идущее на титрование избытка йода, мл; l — соотношение между растворами йода и гипосульфита; n — количество электролита, взятое для титрования, мл, $n = 200m/300$, где m — количество электролита, взятое для анализа, мл (в данном случае $m = 50$).

Определение меди. В коническую колбу на 250 мл переносят 50 мл электролита, подкисляют 5 мл H_2SO_4 (плотность 1,84), бросают несколько кусочков металлического цинка и кипятят в течение 10 мин. При этом происходит контактное выделение меди в виде бурых хлопьев. Осадок меди отфильтровывают через неплотный фильтр. Во избежание окисления меди на фильтр кладется небольшой кусочек стружки цинка. Фильтр с осадком промывают холодной водой, затем медь на фильтре растворяют в азот-

ной кислоте (1:1), причем раствор фильтруется в ту же колбу, в которой производилось осаждение. После добавления 10 мл H_2SO_4 (плотность 1,84) раствор выпаривают до появления паров SO_3 , причем для полного удаления азотной кислоты стенки колбы обмывают водой и вторично выпаривают. Далее раствор разбавляют водой до 100 мл, всыпают 2 г KI , выдерживают в темном месте 5 мин и титруют выделившийся йод 0,05 н. раствором гипосульфита в присутствии крахмала. Содержание меди (г/л) подсчитывают по формуле

$$\text{Cu} = \frac{63,5 a n}{n}$$

где a — количество раствора гипосульфита, затраченное на титрование, мл; n — нормальность раствора гипосульфита; 63,5 — коэффициент пересчета на медь; n — количество электролита, взятое на титрование, мл.

Колориметрическое окончание определения меди происходит следующим образом: после выпаривания с серной кислотой остаток разбавляют водой и переливают в мерную колбу на 200 мл. Для колориметрирования отбирают 2 мл раствора в мерную колбу на 100 мл, приливают 10 мл 0,5 %-ного свежеприготовленного раствора желатина и 15 мл 25 %-ного раствора аммиака (при этом раствор должен иметь щелочную реакцию). Далее добавляют 10 мл 0,5 %-ного раствора диэтилдитиокарбамата натрия, воды до метки и после перемешивания колориметрируют на фотоколориметре. Растворы при измерении не должны быть мутными, в противном случае для определения следует взять меньшее количество раствора.

Анализ цианистого цинкового электролита

Определение цинка. Цинк определяется объемным способом с применением трилона Б или титрованием желтой кровяной солью.

Объемный способ с применением трилона Б заключается в следующем: 2 мл электролита (взятые с разбавлением) помещают в колбу на 250 мл, добавляют 50 мл воды, 1 мл раствора формалина (1:3), 15 мл буферного раствора с рН 9—10 (54 г хлористого аммония и 350 мл 25 %-ного аммиака, растворенных в 1 л воды) и 0,5 мл раствора индикатора кислотного хромтенно-синего К или 0,5—0,7 мл индикатора хромогена черного и затем титруют 0,1 н. раствором трилона Б до перехода окраски из вишневой в синюю.

Подсчет содержания цинка, приготовление индикаторов и определение титра раствора трилона Б по цинку указаны выше в методике анализа кислого цинкового электролита трилонометрическим способом.

Объемный способ с титрованием желтой кровяной солью заключается в следующем: в вытяжном шкафу к 10 мл электролита в стаканчике на 100 мл добавляют 5 мл серной кислоты (плотность 1,84) и 3 мл азотной кислоты (плотность 1,41) и выпаривают до появления густых белых паров SO_3 . Охлажденный раствор разбавляют водой и осторожно выливают в мерную колбу на 250 мл с нагретой смесью, состоящей из 20 мл NH_4Cl (20 %-ный раствор) и 25 мл NH_4OH (25 %-ный раствор).

Железо при этом выпадет в осадок в виде гидрата окиси. Раствор с осадком охлаждают, доливают водой до метки и отфильтровывают в сухую колбу через сухой фильтр. Осадок $Fe(OH)_3$ сохраняется для определения железа и отдельно промывается. Для определения цинка берут 100 мл фильтрата [что соответствует $(10 \cdot 100)/250 = 4$ мл электролита], подкисляют его HCl (1:1) в присутствии метилоранжа до слабокислой реакции, затем добавляют еще 5 мл кислоты и производят титрование цинка раствором $K_4Fe(CN)_6$, как описано в методике анализа кислого цинкового электролита с внешним индикатором, или потенциометрически, как описано ниже.

Определение железа. Железо определяется из той же пробы после растворения осадка $Fe(OH)_3$ в соляной кислоте на фильтре. Далее железо может быть определено любым из методов, приведенных в методике анализа кислого цинкового электролита.

Определение общего содержания цианида. Общее содержание цианида определяется аргентометрическим способом или титрованием раствором никелевой соли.

Аргентометрический способ заключается в следующем: 5 мл электролита в конической колбе на 250 мл разбавляют 50 мл воды, добавляют 3 мл NH_4OH (25 %-ный раствор), 3 мл 10 %-ного раствора KI и титруют 0,1 н. раствором $AgNO_3$ до появления не исчезающей мути. Содержание цианида (г/л) подсчитывают по формуле

$$KCN_{общ} = \frac{130an}{n},$$

где a — количество раствора $AgNO_3$, затраченное на титрование, мл; n — нормальность раствора $AgNO_3$; n — количество электролита, взятое на титрование, мл; 130 — коэффициент пересчета на KCN (для $NaCN$ — 98).

Титрование раствором никелевой соли происходит следующим образом: 5 мл электролита в конической колбе на 250 мл разбавляют 50 мл воды, добавляют 10 мл NH_4OH (25 %-ный раствор), 3 мл 1 %-ного спиртового раствора диметилглиоксима и при энергичном помешивании титруют раствором сульфата никель-аммония до появления не исчезающей розовой окраски.

Содержание общего цианида (г/л) подсчитывают по формуле

$$KCN_{общ} = \frac{1000aT}{n},$$

где a — количество раствора никелевой соли, затраченное на титрование, мл; T — титр раствора никелевой соли, выраженный в г KCN или $NaCN$; n — количество электролита, взятое для анализа, мл.

Титрованный раствор никелевой соли готовится следующим образом: 16 г сульфата никель-аммония растворяют в 1 л воды с добавлением 2 мл H_2SO_4 (плотность 1,84).

Титр раствора никелевой соли устанавливается по раствору KCN или $NaCN$, концентрация которого определена аргентометрически, или же косвенным путем, после определения содержания никеля обычным весовым способом (осаждением диметилглиоксимом). В последнем случае для пересчета на KCN или

$NaCN$ следует умножить титр раствора, выраженный в никеле, на коэффициенты 4,43 (для KCN) или 3,34 (для $NaCN$).

Определение свободного цианида. Для определения свободного цианида используют аргентометрический метод или титрование раствором никелевой соли.

Аргентометрический метод заключается в следующем: 5 мл электролита в конической колбе на 250 мл разводят водой до 50 мл, приливают 10 мл 10 %-ного раствора $K_4Fe(CN)_6$ и титруют 0,1 н. раствором $AgNO_3$ до появления мути. Содержание свободного цианида подсчитывается по формуле, приведенной выше для определения общего цианида.

Титрование раствором никелевой соли происходит так: 5 мл электролита разбавляют до 50 мл, добавляют 10 мл 10 %-ного раствора $K_4Fe(CN)_6$ и при перемешивании титруют раствором сульфата никель-аммония до появления мути. Содержание свободного цианида подсчитывается, как указано выше, при определении общего цианида (2-м методом).

Определение свободной щелочи. В коническую колбу емкостью 250 мл переносят 5 мл электролита, разбавляют водой до 50 мл, приливают 0,1 н. раствор $AgNO_3$ в количестве, равном затраченному на определение общего цианида с небольшим избытком, 50 мл 10 %-ного раствора $BaCl_2$, 5—10 капель тимолфталеина и титруют 0,1 н. раствором HCl до исчезновения синей окраски. Содержание свободного $NaOH$ (г/л) подсчитывают по формуле

$$NaOH_{своб} = \frac{40an}{n},$$

где a — количество раствора HCl , идущее на титрование, мл; n — нормальность раствора HCl ; 40 — коэффициент пересчета на $NaOH$; n — количество электролита, взятого на титрование, мл.

Определение карбонатов. К 10 мл электролита добавляют около 1 мл 25 %-ного аммиака, разбавляют до 50 мл, нагревают до кипения и добавляют избыток 10 %-ного раствора $BaCl_2$ (20 мл). Осадок отстаивают, отфильтровывают, промывают горячей водой и растворяют в избытке титрованного раствора соляной кислоты (0,1 н.). Избыток кислоты обратно оттитровывают щелочью в присутствии метилоранжа. Содержание карбонатов (г/л) подсчитывают по формуле

$$Na_2CO_3 = \frac{53(a-lb)n}{n},$$

где a — количество титрованного раствора соляной кислоты, взятое для определения, мл; b — количество титрованного раствора щелочи, пошедшее на обратное титрование, мл; l — соотношение между растворами кислоты и щелочи; n — нормальность титрованного раствора кислоты; 53 — коэффициент пересчета на Na_2CO_3 ; n — количество электролита, взятое для определения, мл.

Анализ цинкатного электролита

Определение цинка и примеси железа. При определении цинка и примеси железа пользуются объемным методом.

Объемный метод заключается в следующем: 6 мл электролита переносят в стакан на 10 мл, приливают 3 мл H_2SO_4

7.1.67

(плотность 1,84) и 2 мл HNO_3 (плотность 1,4) и выпаривают почти досуха. Охлажденную пробу разбавляют водой и выливают в мерную колбу на 250 мл с нагретой смесью, состоящей из 10 мл NH_4Cl (20 %-ный раствор) и 25 мл NH_4OH (25 %-ный раствор). Далее раствор с осадком гидроксида железа охлаждают, доливают водой до метки и фильтруют в сухую колбу через сухой фильтр. Осадок сохраняют для определения железа, которое проводят, как указано в методике анализа кислого цинкового электролита.

В фильтрате цинк определяют любым из методов, приведенных в методике анализа кислого или цианистого цинкового электролита.

Определение свободной щелочи. К 5 мл электролита в конической колбе на 250 мл, добавляют 50 мл воды и 50 мл 10 %-ного раствора BaCl_2 для осаждения карбонатов, пять капель тимолфталейна и титруют 0,1 н. раствором HCl до обесцвечивания. Подсчет содержания щелочи производится по формуле, приведенной в методике анализа цианистого электролита.

Определение карбонатов. Содержание карбонатов определяется по методике, описанной при анализе цинкового цианистого электролита.

Анализ аммиачного цинкового электролита

Определение цинка и примеси железа. Цинк и железо определяют теми же способами, как при анализе цинкатного электролита.

Определение цинка с применением трилона Б. В колбе емкостью 250 мл 2 мл электролита разбавляют 50 мл воды, прибавляют 0,3—0,4 мл хромогена черного ЕТ-00 (эриохром черный Т), добавляют малыми порциями аммиак (1:5) до розовато-фиолетовой окраски раствора и титруют 0,1 н. раствором трилона Б до перехода окраски в синюю. Расчет содержания цинка производится по той же формуле, что и при анализе кислого цинкового электролита трилонометрическим способом.

Определение борной кислоты. К 2 мл электролита в конической колбе на 250 мл приливают 20 мл воды, 15 мл 10 %-ного раствора гидроксида натрия и кипятят до удаления запаха аммиака. Затем добавляют серную кислоту (1:4) до растворения выпадающего гидрата окиси цинка, после чего приливают столько трилона Б, сколько пошло на титрование цинка с избытком на 1—2 мл. Далее приливают пять капель метилрога и нейтрализуют по каплям 0,5 н. раствором гидроксида натрия до желтого цвета. К нейтрализованному раствору приливают 25 мл глицерина, нейтрализованного по фенолфталеину, и титруют 0,1 н. раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски. К оттитрованной пробе приливают еще 10 мл глицерина и титрование продолжают до тех пор, пока не исчезает розовая окраска.

Содержание борной кислоты (г/л) подсчитывают по формуле

$$\text{H}_3\text{BO}_3 = \frac{61,84an}{n}$$

где a — количество раствора NaOH , затраченное на титрование, мл; n — нормальность раствора NaOH ; n — количество электролита для титрования, мл; 61,84 — коэффициент пересчета на H_3BO_3 .

Потенциометрический способ определения цинка в кислом, цианистом и цинкатном электролитах

Потенциометрическое определение цинка может быть произведено двумя способами: титрованием $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ и трилоном Б. В обоих случаях конец реакции узнается по скачку потенциала платинового электрода. Способ основан на измерении ЭДС ячейки, составленной из гладкого платинового электрода, опущенного в стакан с титруемым раствором, и насыщенного каломельного полуэлемента. Электрическая цепь замыкается ключом, наполненным раствором KCl . Титрование ведется при перемешивании мешалкой или стеклянной палочкой. В процессе титрования производится измерение ЭДС цепи при помощи потенциометра. К концу титрования ЭДС измеряется после каждого прибавления 0,2—0,1 мл раствора.

Конец реакции узнается по наибольшему скачку ЭДС на диаграмме «ЭДС — количество миллилитров раствора».

Потенциометрическое титрование раствором $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ требует такой же подготовки пробы к титрованию, как в случае определения цинка желтой кровяной солью с индикаторами (см. анализ кислого цинкового электролита). Железо должно быть удалено описанными выше способами, азотная кислота не мешает титрованию; перекись водорода, если она присутствует, должна быть разрушена.

В раствор $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ при потенциометрическом титровании добавляется $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$; скачок потенциала при этом более заметен. Состав раствора для титрования:

Желтая кровяная соль	40 г/л
Красная кровяная соль	16 г/л

Потенциометрическое титрование с применением трилона Б требует такой же подготовки пробы к титрованию (отделение железа и алюминия), как при анализе кислого цинкового электролита (см. объемный метод с применением комплексона); цианистый и цинкатный электролиты должны быть предварительно разложены выпариванием с серной и азотной кислотой.

Аликвотную часть раствора (после отделения железа от алюминия), соответствующую 1 мл электролита, нейтрализуют кислотой H_2SO_4 (1:5) до мути, которая растворяется в нескольких каплях H_2SO_4 . Затем прибавляют 15 мл 10 %-ного раствора уксуснокислого аммония и 40 мл 0,1 н. раствора трилона Б. В стакан погружают электроды и избыток трилона Б оттитровывают потенциометрически 0,1 н. раствором FeCl_3 . Содержание цинка (г/л) подсчитывают по формуле

$$\text{Zn} = \frac{1000(a-lb)\text{T}_{\text{Zn}}}{n}$$

где a — количество трилона Б, добавленное к пробе, мл; b — количество раствора FeCl_3 , затраченное на обратное титрование, мл; l — соотношение между растворами трилона Б и FeCl_3 ; T_{Zn} — титр трилона Б, выраженный в г Zn ; n — количество электролита, взятое на титрование, мл.

Анализ кадмиевого серноокислого электролита

Определение кадмия. Кадмий в серноокислом электролите может быть определен теми же методами, что и цинк. Титр раствора $K_4Fe(CN)_6$ или трилона Б устанавливается по стандартному раствору соли кадмия. Стандартный раствор готовится растворением точной навески металлического кадмия (5—6 г) в 50 мл HCl (1:1) и доведением объема раствора до 500 мл в мерной колбе.

Определение алюминия, сульфатов и железа. Определение производится теми же методами, как при анализе цинкового электролита. Содержание серноокислого аммония (г/л) подсчитывают после определения общего количества сульфатов:

$$(NH_4)_2SO_4 = 1,374A - 0,594E - 0,514C,$$

где А — общее количество SO_4^{2-} в электролите; 1,374 — коэффициент пересчета с SO_4^{2-} на $(NH_4)_2SO_4$; Е — содержание сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ в электролите; 0,594 — коэффициент пересчета с $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ на $(NH_4)_2SO_4$; С — содержание $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ в электролите; 0,514 — коэффициент пересчета с $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ на $(NH_4)_2SO_4$.

Анализ кадмиевого цианистого электролита

Определение кадмия, цианида, щелочи, карбонатов и железа производится теми же методами, что и при анализе цинкового цианистого электролита. Некомпенсационный потенциометрический метод с трилоном Б (см. определение цинка) пригоден также и для титрования кадмия.

4. Электролиты для осаждения никеля

Анализ серноокислого никелевого электролита

Определение никеля. Никель определяют несколькими способами.

При использовании объемного метода с применением раствора диметилглиоксима берут 1,0 мл электролита (взятого с разбавлением) доливают воду до 150 мл, прибавляют аммиак до слабого запаха и затем избыток последнего (1—2 мл). Никель титруют прибавлением из бюретки титрованного раствора диметилглиоксима. Конец реакции определяется по индикаторной бумажке (фильтровальная бумага, пропитанная 1 %-ным спиртовым раствором диметилглиоксима). Для этого каплю титруемого раствора наносят стеклянной палочкой на исочек чистой фильтровальной бумаги, положенной на индикаторную бумагу. Раствор проникает через фильтровальную бумагу и при наличии никеля в растворе образует на индикаторной бумаге красное пятно. При этом осадок диметилглиоксима никеля остается на верхней полоске бумаги. Конец реакции узнают по исчезновению красной окраски на индикаторной бумаге. Титрованный раствор диметилглиоксима готовят растворением 11,6 г диметилглиоксима в 100 мл 2 н. раствора NaOH и добавлением воды до 1 л. Титр раствора диметилглиоксима устанавливается по стандартному раствору соли никеля. Раствор соли никеля для

проверки титра диметилглиоксима готовится раствором взятой на аналитических весах навески (1,0—2,0 г) электролитического никеля в 20 мл HNO_3 (2:1) и разбавлением раствора до 1 л в мерной колбе.

Содержание никеля (г/л) в электролите подсчитывают по формуле

$$NiSO_4 \cdot 7H_2O = \frac{1000T_{Ni}b4,78}{n},$$

где T_{Ni} — титр раствора диметилглиоксима по никелю; b — количество раствора диметилглиоксима, израсходованное на титрование, мл; n — количество электролита, взятое на титрование, мл; 4,78 — коэффициент пересчета на $NiSO_4 \cdot 7H_2O$.

Потенциометрический метод заключается в следующем: 2 мл электролита (взятое с разбавлением) переносят в стакан на 200 мл, добавляют 20 мл воды и нейтрализуют раствор 10 %-ным гидроксидом натрия до появления муты, которую растворяют в нескольких каплях H_2SO_4 (1:5). Затем добавляют 5 мл 10 %-ного раствора уксуснокислого аммония или натрия и 40 мл 0,1 н. раствора трилона Б. В составленный таким образом раствор погружают платиновый электрод и при перемешивании титруют потенциометрически 0,1 н. раствором $FeCl_3$. Титрование производится некомпенсационным методом с платиновым электродом в качестве индикаторного и каломелевым электродом сравнения. Для наблюдения скачка последовательно с электродами в цепь включается гальванометр. Следует иметь в виду, что при потенциометрическом титровании наряду с никелем будут титроваться магний, железо и другие двухвалентные металлы, присутствующие в электролите. Поэтому при подсчете содержания никеля (г/л) вводят соответствующие поправки:

$$Ni = \frac{1000(a-b)T_{Ni}}{n} - 2,41A - 1,05B,$$

где a — количество раствора трилона Б, прилитое в пробу, мл; b — количество раствора $FeCl_3$, использованное на обратное титрование, мл; l — соотношение между растворами трилона Б и $FeCl_3$; T_{Ni} — титр раствора трилона Б, выраженный в никеле; n — количество электролита, взятое для титрования, мл; А — содержание магния в электролите, г/л; 2,41 — коэффициент пересчета на Ni; В — содержание железа в электролите, г/л; 1,05 — коэффициент пересчета на Ni. Для пересчета на $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ полученный результат умножают на коэффициент 4,78.

Объемный метод с применением трилона Б заключается в следующем: 1 мл электролита (взятый с разбавлением) помещают в колбу на 250 мл, добавляют 50 мл воды, 5 мл 20 %-ного раствора двухзамещенного фосфорнокислого натрия для осаждения магния, 10 мл буферной смеси (20 г хлористого аммония и 100 мл 25 %-ного аммиака в 1 л раствора), 0,3 г индикатора мурексида и при энергичном помешивании медленно титруют никель раствором трилона Б до ярко-фиолетовой окраски раствора.

Содержание никеля (г/л) подсчитывают по формуле

$$NiSO_4 \cdot 7H_2O = \frac{4,78 \cdot 1000 T_{Ni} a}{n},$$

где T_{Ni} — титр раствора трилона Б, выраженный в г Ni; a — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование, мл; 4,78 — коэффициент пересчета на $NiSO_4 \cdot 7H_2O$; n — количество электролита, взятое для анализа, мл.

Определение магния. Магний определяется двумя способами: объемным с применением трилона Б и объемным с отделением никеля.

Объемный способ с применением трилона Б заключается в следующем: 1 мл электролита (взятый с разбавлением) разбавляют 30 мл воды, добавляют 5—10 мл буферного раствора (54 г NH_4Cl и 350 мл 25 %-ного аммиака в 1 л) и 1,5—2,5 мл 20 %-ного раствора цианистого калия для связывания никеля и титруют 0,1 н. раствором трилона Б в присутствии индикатора хромогена черного ЕТ-00 (эриохром черный Т).

Подсчет количества магния (г/л) производится по формуле

$$MgSO_4 \cdot 7H_2O = \frac{10,12 \cdot 1000 a T_{Mg}}{n}$$

где a — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование, мл; T_{Mg} — титр раствора трилона Б, выраженный в г Mg; 10,12 — коэффициент пересчета на $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; n — количество электролита, взятое для титрования, мл. Титр трилона Б устанавливается по стандартному раствору $MgSO_4$.

Объемный способ с отделением никеля заключается в следующем: 1 мл электролита (взятый с разбавлением) помещают в стакан на 100 мл, добавляют 50 мл воды, 25 %-ный раствор аммиака до появления слабого запаха, нагревают до кипения и при помешивании прибавляют 10 мл 1 %-ного спиртового раствора диметилглиоксима. Раствор с осадком после отстаивания переносят в мерную колбу на 200 мл, доливают водой до метки, перемешивают и фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу. Для титрования берут 100 мл фильтрата (0,5 мл электролита), добавляют 5 мл аммиачного буферного раствора (20 г NH_4Cl и 100 мл 25 %-ного аммиака в 1 л), пять—семь капель индикатора хромогена черного ЕТ-00 (см. приготовление в методике анализа кислого цинкового электролита) и при интенсивном перемешивании медленно титруют 0,01 н. раствором трилона Б до изменения цвета раствора от красно-фиолетового в сине-зеленый. Содержание магния подсчитывается по формуле, приведенной выше.

Определение борной кислоты. Борная кислота определяется несколькими методами: методом без отделения никеля, методом с применением трилона Б и др.

Метод без отделения никеля заключается в следующем: 10 мл электролита в конической колбе емкостью 500 мл разбавляют водой до 100 мл, добавляют две-три капли смешанного индикатора (1 часть 0,2 %-ного спиртового раствора метилропта и 1 часть 0,1 %-ного спиртового раствора метиленовой сини). Если при этом электролит имеет кислую реакцию (грязно-фиолетовая окраска), то приливают по каплям 0,1 н. раствор NaOH до перехода окраски в зеленую. Затем добавляют избыток молярного раствора щавелево-кислого калия (20 мл) для связывания никеля в комплекс. Если реакция раствора делается кислой, снова добавляют раствор до появления зеленой окраски. Затем приливают 15—20 мл глицерина, 10—12 капель фенолфталеина и тит-

руют 0,1 н. раствором NaOH до перехода зеленой окраски в грязно-фиолетовую. Содержание борной кислоты подсчитывается по формуле, приведенной в методике анализа цинкового аммиачного электролита на борную кислоту. Метод пригоден только при отсутствии аммонийных солей в электролите.

Методом с применением трилона Б 2 мл электролита (взятые с разбавлением) в конической колбе на 250 мл разбавляют водой до 30 мл, приливают такое же количество 0,1 н. раствора трилона Б, какое пошло на титрование никеля и магния (с избытком 1—2 мл), 10 капель индикатора метилропта и острожно из бюретки добавляют 0,1 н. раствор гидроксида натрия до получения желто-зеленой окраски раствора. Затем к пробе добавляют 25 мл глицерина, нейтрализованного по фенолфталеину, и титруют 0,1 н. раствором гидроксида натрия в присутствии 10 капель фенолфталеина до появления розовой окраски. Титрование считается законченным, если от добавления еще 5 мл глицерина розовая окраска не исчезает. Содержание борной кислоты подсчитывается по формуле, приведенной в предыдущих методах.

Метод с отделением никеля в виде гидроксида заключается в следующем: 5 мл электролита переносят в мерную колбу на 200 мл и добавляют 100 мл воды, нагревают до кипения и доливают 10 %-ный раствор NaOH до щелочной реакции (10—15 мл). Если в электролите имеются аммонийные соли, раствор со щелочью необходимо кипятить до полного удаления солей.

Далее охлажденный раствор с осадком доливают до метки водой, тщательно перемешивают и фильтруют через сухой фильтр в сухую мерную колбу на 100 мл. Фильтрат (100 мл) переносят в коническую колбу на 500 мл, нейтрализуют 0,1 н. раствором HCl по метилоранжу до слабокислой реакции, добавляют 10—15 мл глицерина, пять капель фенолфталеина, и титруют 0,1 н. раствором NaOH до слабой розовой окраски. Подсчет содержания H_3BO_3 ведется по той же формуле, что и в предыдущем случае.

При титровании H_3BO_3 индикатором бромкрезолпурпуром 2 мл электролита разбавляют водой до 50 мл, прибавляют 12 капель индикатора бромкрезолпурпура, 15 мл глицерина и титруют 0,1 н. NaOH до перехода желто-зеленой окраски в сине-пурпурную.

Метод с применением катионита основан на отделении катионов никеля, магния, железа и других металлов при помощи ионообменной смолы (см. ниже, определение сульфатов).

Определение хлоридов. Для определения хлоридов пользуются аргентометрическим или меркурометрическим способом.

При аргентометрическом способе 5 мл электролита, разбавленные водой до 50—70 мл, подкисляют 1—2 мл азотной кислоты (плотность 1,4) и приливают избыток 0,1 н. раствора $AgNO_3$. После выпадения осадка $AgCl$ избыток $AgNO_3$ оттитровывают 0,1 н. раствором роданиста аммония в присутствии 1 мл насыщенного раствора железоммонийных квасцов до появления исчезающей розовой окраски. Содержание NaCl (г/л) подсчитывают по формуле

$$NaCl = \frac{58,5(a - lb)n}{n}$$

где a — количество раствора $AgNO_3$, добавленное при определении,

мл; b — количество раствора NH_4CNS , использованное для титрования, мл; l — соотношение между растворами AgNO_3 и NH_4CNS ; n — нормальность раствора AgNO_3 ; n — количество электролита, взятое для анализа, мл; 58,5 — коэффициент пересчета на NaCl .

При меркурометрическом методе 2—3 мл электролита выпаривают досуха в фарфоровой чашке на водяной бане. Остаток растворяют в 1 мл азотной кислоты (0,5 н.) и 1 мл воды. Затем добавляют 20 мл спирта, две-три капли 1 %-ного спиртового раствора индикатора дифенилкарбазона и при помешивании стеклянной палочкой титруют 0,03 н. раствором азотнокислой окиси ртути до появления фиолетовой окраски. Содержание NaCl (г/л) подсчитывают по формуле

$$\text{NaCl} = \frac{1000aT_{\text{NaCl}}}{n},$$

где a — количество 0,03 н. раствора азотнокислой окиси ртути, затраченное на титрование, мл; T_{NaCl} — титр раствора азотнокислой окиси ртути, выраженный в г NaCl и определенный по стандартному раствору хлористого натрия; n — количество электролита, взятое для титрования, мл.

Определение общего содержания сульфатов. Количество сернокислого натрия в электролите подсчитывается по разности после определения общего содержания SO_4^{2-} в электролите, связанного с никелем, магнием и натрием.

Весовым способом определение производится по методике, приведенной для определения сульфатов в кислом цинковом электролите.

Объемный способ титрованием BaCl_2 и способ с применением трилона Б (см. анализ кислого цинкового электролита).

При объемном способе с применением катионита для отделения катионов используется ионообменная смола СБС или вофатит КС. Смолу предварительно обрабатывают водой для набухания в течение 10—12 ч, а затем в колонке обрабатывается сначала 75—100 мл 10 %-ного раствора соляной кислоты до слабой реакции на железо с роданидом, а затем горячей водой до нейтральной реакции на кислоту по метилоранжу. 2—3 мл электролита, разбавленные водой до 50 мл, пропускают через колонку со скоростью 4—5 мл/мин. Затем колонку промывают 150 мл прокипяченной воды, свободной от углекислоты. Основной раствор и промывные воды, содержащие свободные кислоты (серную, соляную и борную), вначале оттитровывают в присутствии метилрога 0,1 н. раствором NaOH . После титрования сильных кислот (серной и соляной) добавляют 20 мл нейтрализованного по фенолфталеину глицерина и титруют борную кислоту 0,1 н. раствором NaOH в присутствии 5—10 капель фенолфталеина до появления не исчезающей розовой окраски. Подсчет содержания сульфатов (г/л) производят по формуле

$$\text{SO}_4^{2-} = \frac{48an}{n} - 0,82B,$$

где a — количество раствора NaOH , затраченное на титрование суммы серной и соляной кислот с метилрогом, мл; n — нормаль-

ность раствора NaOH ; n — количество электролита, взятое для определения, мл; 48 — коэффициент пересчета на SO_4^{2-} ; B — содержание NaCl в электролите, г/л; 0,82 — коэффициент пересчета с NaCl на SO_4^{2-} .

Регенерацию смолы производят пропусканьем через колонку 75—100 мл 10 %-ной HCl и промыванием горячей водой, как описано выше.

Объемный метод с титрованием K_2CrO_4 заключается в следующем: 0,5 мл электролита (взятых с разбавлением) отбирают в колбу на 250 мл, прибавляют 20 мл 0,1 н. раствора BaCl_2 , 20 мл спирта, шесть капель розоловой кислоты (1 %-ный спиртовой раствор) и медленно титруют 0,1 н. раствором хромата калия до устойчивой розовой окраски.

Содержание сульфатов (г/л) определяют по формуле

$$\text{SO}_4^{2-} = \frac{1000(AK-B)T}{n},$$

где K — коэффициент соотношения K_2CrO_4 и BaCl_2 ; A — количество раствора BaCl_2 , прилитое при титровании, мл; B — количество раствора K_2CrO_4 , использованное для титрования, мл; T — титр раствора K_2CrO_4 , по SO_4^{2-} . Титр раствора K_2CrO_4 устанавливается по сернокислому калию титрованием по указанной выше методике.

При анализе электролит предварительного проверяют на реакцию по метилрогу прибавлением к 20 мл разбавленного электролита одной капли индикатора метилрога. Если реакция щелочная (раствор окрашен в желтый цвет), то прибавляют по каплям 0,01 н. раствор HCl до слабокислой реакции. Такое же количество капель HCl вводят в пробу.

Определение железа. Железо определяется объемным или колориметрическим методом.

При объемном методе 20—25 мл электролита (в зависимости от предполагаемого содержания железа) переносят в коническую колбу на 250 мл, добавляют 5 мл 10 %-ного раствора персульфата аммония и нагревают до кипения. Затем приливают 30 мл воды, 20 мл 10 %-ного раствора сернокислого аммония и осаждают железо аммиаком (1:1), вводимым непосредственно под зеркало раствора до появления запаха NH_3 . Для коагуляции гидроокиси железа раствор с осадком нагревают в течение 5 мин, затем отфильтровывают и промывают осадок и колбу горячей водой. Далее осадок растворяют на фильтре в 30 мл горячей серной кислоты (1:5), собирая фильтрат в ту же колбу, в которой проводилось осаждение, вносят стружку металлического алюминия и нагревают для полного восстановления железа. Затем, быстро охладив раствор, приливают 5 мл H_2SO_4 (1:5) и заканчивают определение железа титрованием перманганатом калия до розовой окраски или 0,05 н. раствором бихромата калия в присутствии индикатора дифениламина до перехода окраски в фиолетовую. Параллельно проводят холостой опыт, внося поправку при подсчете.

Содержание железа (г/л) подсчитывается по формуле

$$\text{Fe} = \frac{55,8an}{n},$$

где a — количество раствора бихромата или перманганата калия, пошедшее на титрование, мл; n — нормальность раствора перманганата или бихромата; 55,8 — коэффициент пересчета на железо; n — количество электролита, взятое для определения, мл.

Колориметрическое окончание определения происходит так: полученный после растворения гидроокиси железа в серной кислоте раствор переливают в мерную колбу емкостью 200 мл, доливают водой до метки, перемешивают и далее ведут определение, как указано в методике анализа кислого цинкового электролита.

Определение нитратов. Нитраты определяют после того, как качественная проба с дифениламином или с насыщенным раствором FeSO_4 и H_2SO_4 дает положительный результат. Количественное определение нитратов производят восстановлением сплавом до аммиака и отгонкой последнего в титрованный раствор кислоты.

Определение меди. Содержание меди в никелевом электролите определяется тем же методом, что и при анализе цинкового серноокислого электролита, а также колориметрическим методом с применением диэтилдитиофосфата никеля.

При колориметрическом методе с применением диэтилдитиофосфата никеля 5—10 мл электролита отфильтровывают от мути и переносят в градуированный цилиндр с притертой пробкой емкостью 100 мл, добавляют 50 мл воды, 6 мл четыреххлористого углерода, 3 мл 0,001 н. раствора диэтилдитиофосфата никеля, закрывают пробкой и перемешивают в течение 2—3 мин. В подобный же цилиндр вводят такие же объемы воды, четыреххлористого углерода, раствора диэтилдитиофосфата никеля, 1—2 мл 2 н. серной кислоты и прибавляют из микробюретки типовой раствор меди, содержащий в 1 мл 0,02 мг Cu до получения одинаковой интенсивности окраски органического слоя в обоих цилиндрах. Окраски сравнивают после прибавления каждой порции типового раствора меди. Объемы органического растворителя в обоих цилиндрах должны быть строго одинаковы.

Содержание меди (г/л) вычисляют по формуле

$$C_{\text{Cu}} = \frac{1000 a T_{\text{Cu}}}{n},$$

где a — объем раствора меди, затраченный на титрование, мл; T_{Cu} — титр раствора меди, выраженный в г Cu ; n — объем электролита, взятый для титрования, мл.

Интенсивность окраски можно измерить на фотоколориметре, так как растворы дитиофосфатов меди подчиняются закону Бера. Концентрация меди в анализируемом растворе не должна превышать 2 мг/л, диэтилдитиофосфата никеля — 0,001 мг/л.

Анализ электролита для блестящего никелирования

Определение формалина. В конической колбе на 250 мл 25 мл электролита разбавляют водой до 100 мл, приливают из бюретки точно отмеренный объем 0,1 н. раствора йода (15 мл), подщелачивают 5 %-ым раствором NaOH до образования грязно-зеленого осадка, взбалтывают и, закрыв пробкой, отстаивают 15—20 мин. Далее подкисляют 10 %-ым раствором H_2SO_4 до растворения осадка; избыток йода оттитровывают 0,1 н. раствором гипосульфита в присутствии крахмала. Одновременно устанавливают соотношение между растворами гипосульфита и йода.

Расчет количества формалина (г/л) производят по формуле

$$\Phi = \frac{0,0015 \cdot 1000 (A - Cl) n}{n},$$

где Φ — количество формалина; A — количество раствора йода, взятое для определения, мл; C — количество раствора гипосульфита, использованное для обратного титрования избытка йода, мл; l — соотношение между раствором йода и гипосульфита; n — нормальность раствора йода; 0,0015 — коэффициент пересчета на формалин; n — количество электролита, взятое для определения, мл.

Определение дисульфонафталиновой кислоты. Определение производится одним из двух описываемых методов: объемным или колориметрическим.

При объемном методе 10 мл электролита переносят в стакан емкостью 100 мл и 5 %-ым раствором NaOH осаждают гидрат окиси никеля; раствор нагревают до кипения и фильтруют. Осадок промывают три раза горячей водой. Фильтрат помещают в железоникелевую чашку, прибавляют 10 мл 30 %-ного раствора NaOH и выпаривают на плитке досуха. После начала плавления щелочи (318 °С) чашку выдерживают около 10 мин при этой температуре, затем снимают и охлаждают. После этого содержимое чашки растворяют в горячей воде и переносят в коническую колбу на 250 мл, охлаждают и приливают избыток 0,1 н. раствора йода (10—15 мл). Раствор подкисляют 5 н. раствором H_2SO_4 (20 мл) и избыток йода оттитровывают гипосульфитом в присутствии крахмала.

Содержание дисульфонафталиновой кислоты (г/л) определяют по формуле

$$D = \frac{72(a - bl)n}{n},$$

где D — количество дисульфонафталиновой кислоты; a — количество раствора йода, взятое для определения, мл; b — количество раствора гипосульфита, затраченное на обратное титрование, мл; l — соотношение между растворами йода и гипосульфита; n — нормальность раствора йода; 72 — коэффициент пересчета на дисульфонафталиновую кислоту; n — количество электролита, взятое для анализа, мл.

Колориметрический метод заключается в отделении никеля хроматографическим методом с применением катионита СДВ-3. Адсорбент помещают в колонку диаметром 15 мм и высотой слоя 200 мм. 5 мл электролита разбавляют водой до 20—25 мл и пропускают через адсорбционную колонку со скоростью 100 мл за 20 мин. Колонку промывают водой в течение 10 мин с той же скоростью вытекания. Раствор и промывные воды переносят в платиновую чашку, добавляют 10 мл 30 %-ного раствора NaOH , выпаривают досуха, и сухой остаток сплавляют при 320 ± 2 °С в течение 10—15 мин. К охлажденному расплаву добавляют 35 мл нитрующей смеси (10 г нитрата аммония в 100 мл серной кислоты плотностью 1,84). После прекращения бурной реакции пробу разбавляют водой до метки 100 мл. Полученный раствор колориметрируют с синим светофильтром. Содержание дисульфонафталиновой

кислоты определяют по калибровочной кривой, построенной по стандартным растворам дисульфиафталиновой кислоты.

Определение фтористого натрия. Для определения фтористого натрия используют титрование раствором FeCl_3 , колориметрический или потенциометрический способы.

Титрование раствором FeCl_3 основано на образовании устойчивого комплексного соединения $\text{Na}_3[\text{FeF}_6]$, которое образуется при действии FeCl_3 на фториды щелочных металлов.

Анализ проводится следующим образом: 5 мл раствора FeCl_3 (10 г/л $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 15$ мл 1 н. HCl) помещают в цилиндр с притертой пробкой емкостью 100 мл. Затем туда же добавляют 10 г NaCl , растворяемых в 30 мл воды и приливают пипеткой 1 мл 10 %-ного раствора NH_4CNS . От образования роданида железа цвет раствора становится темно-красным. Никелевый электролит с рН, доведенным до 5,1—5,3, наливают в бюретку и раствор роданида железа титруют этим электролитом, добавляя его по 0,5—0,7 мл, и каждый раз, накрыв пробкой цилиндр, содержимое его энергично встряхивают до изменения окраски раствора в желто-зеленый цвет. Затем добавляют 10 мл серного эфира и опять, закрыв пробкой цилиндр, встряхивают его содержимое. Эфирный слой окрашивается в красный цвет. Далее продолжают титрование электролитом, добавляя его по 0,3—0,5 мл и энергично встряхивая раствор в цилиндре до тех пор, пока вновь отстоявшийся эфирный слой не обесцветится или не останется неизменяющийся слабо-желтый оттенок эфирного слоя.

Количество NaF (г/л) определяют по формуле

$$\text{NaF} = \frac{T_5 \cdot 1000}{a},$$

где T — титр раствора FeCl_3 , рассчитанный на NaF ; 5 — количество FeCl_3 , взятое на анализ, мл; a — количество никелевого электролита, мл, пошедшее на титрование 5 мл FeCl_3 . Титр раствора FeCl_3 устанавливается по стандартному раствору электролита с добавкой определенного количества NaF . Данный способ дает надежные результаты при содержании NaF не менее 2 г/л.

Колориметрический способ заключается в следующем: 1 мл электролита помещают в мерную колбу на 50 мл, добавляют 15 мл окрашенного раствора серноокислого титана, доливают водой до метки и колориметрируют на фотоколориметре или фотометре. Предварительно строят градуировочный график на основании колориметрирования эталонных растворов, составленных из чистого никелевого электролита с добавкой различных количеств (от 0,5 до 6,0 г/л) NaF .

Окрашенный раствор серноокислого титана готовится следующим образом: 0,3 г двуокиси титана сплавляют в платиновом тигле с 30 г бисульфата калия. Сплав выщелачивают в 10 %-ной H_2SO_4 и фильтруют. Фильтрат помещают в мерную колбу на 50 мл и добавляют до метки воды и H_2SO_4 так, чтобы раствор содержал около 5 % H_2SO_4 с учетом кислоты, прибавленной при выщелачивании. Для приготовления окрашенного раствора 90 мл полученного раствора серноокислого титана переносят в мерную колбу на 100 мл, прибавляют 6 мл 3 %-ной H_2O_2 и разбавляют водой до метки.

При потенциометрическом способе 10 мл электролита переносят в стакан на 400 мл, прибавляют из бюретки 10 мл раствора хлористого алюминия (5,66 г/л) для осаждения фтористого натрия, воды до 70 мл и NH_4OH (1:1) до появления мути, которую растворяют добавлением соляной кислоты (1:1). Затем добавляют избыток кислоты (3 мл), 20 мл 50 %-ного раствора уксуснокислого натрия, 10 г хлористого натрия и при перемешивании мешалкой избыток хлористого алюминия титруют 0,25 н. раствором фтористого натрия до резкого скачка потенциала. В качестве электродной пары берут металлы алюминий—и ихром.

Содержание фтористого натрия (г/л) подсчитывают по формуле

$$\text{NaF} = \frac{1000(aI - b)T}{n},$$

где a — количество раствора хлористого алюминия, добавленное для связывания NaF , мл; b — количество 0,25 н. раствора NaF , использованного для титрования избытка хлористого алюминия, мл; I — соотношение между растворами хлористого алюминия и NaF ; T — титр раствора NaF , выраженный в г NaF ; n — количество электролита, взятое для титрования, мл.

Титр раствора NaF устанавливается потенциометрически по стандартному раствору алюминия [1 г металлического алюминия растворяют в 30 мл HCl (1:1) с добавлением нескольких капель HNO_3 и доводят раствор до 1 л]. 10 мл стандартного раствора алюминия нейтрализуют аммиаком, а затем подкисляют 3 мл соляной кислоты (1:1), разбавляют водой до 70 мл, прибавляют 20 мл 50 %-ного раствора уксуснокислого натрия и 10 г NaCl и титруют потенциометрически раствором NaF :

$$T = 9,33a/b,$$

где a — количество алюминия в 10 мл стандартного раствора, г; b — количество раствора NaF , затраченное на титрование, мл; 9,33 — коэффициент пересчета с алюминия на фтористый натрий.

5. Электролиты для меднения

Анализ медного серноокислого электролита

Определение меди. Медь определяется несколькими методами: объемным йодометрическим, трилонометрическим, электролитическим или потенциометрическим.

При объемном йодометрическом методе к 2 мл электролита (взятым с разбавлением) в стаканчике на 100 мл добавляют 5 мл серной кислоты (плотность 1,84), 1—2 мл азотной кислоты (плотность 1,4) и выпаривают до появления паров SO_3 . После охлаждения стенки стакана обмывают небольшим количеством воды и снова выпаривают до появления паров SO_3 (для полного удаления азотной кислоты).

Охлажденный раствор разбавляют водой (30 мл), переливают в коническую колбу на 250 мл, добавляют 20 мл 20 %-ного раствора пироксифата натрия, 20 мл 10 %-ного раствора йодистого калия и через 5 мин титруют выделившийся йод 0,1 н. раствором гипосульфита в присутствии крахмала до исчезновения синей окраски.

Подсчет содержания меди приведен в методике анализа цинкового электролита на меди.

Объемный трилонометрический метод осуществляют двумя способами: а) косвенным титрованием; б) прямым: а) при косвенном титровании 10 мл электролита в мерной колбе на 200 мл разбавляют 50 мл воды и добавляют аммиак (1:1) с избытком 1—2 мл до появления синей окраски. Объем раствора доливают до метки водой, перемешивают и фильтруют в сухую колбу. На титрование берут 20 мл фильтрата в конической колбе на 250 мл, добавляют 25—30 мл воды, одну-две капли метилроta, нейтрализуют по каплям серной кислотой (1:5) до розового окрашивания, а затем аммиаком (25 %-ным) до желто-зеленой окраски. Далее приливают 10—15 мл буферной смеси (54 г хлористого аммония и 350 мл аммиака в 1 л раствора) и из бюретки 20—25 мл 0,1 н. раствора трилона Б. Избыток трилона Б оттитровывают стандартным раствором сериоцикло цинка (15—16 г $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ в 1 л раствора) в присутствии пяти—семи капель индикатора кислотного хромтемно-синего (0,1 %-ный раствор) до перехода окраски в вишнево-красную.

Содержание меди (г/л) подсчитывают по формуле

$$Cu = \frac{1000(a - bl)T_{Cu}}{n}$$

где a — количество прилитого раствора трилона Б, мл; b — количество раствора сернистого цинка, использованное для титрования избытка трилона Б, мл; l — титр раствора трилона Б по меди; n — количество электролита, взятое для титрования, мл.

Соотношение между растворами сернистого цинка и трилона Б устанавливают так: 10 мл раствора сернистого цинка в конической колбе на 250 мл разбавляют 20 мл воды, нейтрализуют аммиаком в присутствии капли метилроta до слабо-желтого окрашивания, добавляют 10 мл буферной смеси, семь капель индикатора кислотного хромтемно-синего и титруют 0,1 н. раствором трилона Б до перехода окраски в синюю.

Титр раствора трилона Б, выраженный в г меди, устанавливают по стандартному раствору металлической меди титрованием 10—12 мл раствора, как указано выше в ходе анализа. Стандартный раствор готовят следующим образом: 2 г металлической меди растворяют в азотной кислоте (1:1), затем добавляют 10 мл серной кислоты (плотность 1,84), выпаривают до паров SO_3 и разбавляют в мерной колбе водой до 1 л;

б) при прямом титровании 1—2 мл электролита (взятых с разведением) в конической колбе на 250 мл разбавляют 20 мл воды и в присутствии двух капель метилроta нейтрализуют 10 %-ным раствором гидроксида натрия до желтого цвета, после чего вводят 12 мл 10 %-ного раствора уксуснокислого аммония, щепотку мурексиды и титруют 0,1 н. раствором трилона Б до перехода желтой окраски в сине-фиолетовую.

Электролитический метод заключается в следующем: 5 мл электролита разбавляют водой до 100 мл в стакане емкостью 150 мл, добавляют 5 мл H_2SO_4 (плотность 1,84) и 1 мл HNO_3 (плотность 1,4), нагревают до 60 °С и проводят электролиз с платиновыми сетчатыми электродами при силе тока 1—2 А и переме-

шивании. В полноте выделения меди убеждаются после добавления некоторого количества воды в стакан, где проводится электролиз.

Содержание меди (г/л) подсчитывается по формуле

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O = \frac{a3,92 \cdot 1000}{n}$$

где a — привес осадка меди, г; n — количество электролита, взятое для анализа, мл; 3,92 — коэффициент пересчета на $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Потенциометрический метод заключается в следующем: 2 мл электролита (взятых с разбавлением) помещают в стакан на 200 мл, разбавляют водой до 20—30 мл и нейтрализуют 10 %-ным раствором NaOH до появления мути, которую растворяют в нескольких каплях H_2SO_4 (1:5). Затем приливают 10 мл 10 %-ного раствора уксуснокислого аммония и 40 мл 0,1 н. раствора трилона Б. В подготовленный таким образом раствор погружают платиновый электрод и титруют потенциометрически некомпенсационным методом (см. анализ никелевого электролита) 0,1 н. раствором $FeCl_3$. Подсчет содержания меди производится по формуле, приведенной при объемном титровании меди трилоном Б (косвенное титрование, где b — мл раствора $FeCl_3$).

Определение свободной серной кислоты. В мерной колбе на 200 мл разбавляют 20 мл электролита и берут на титрование 20 мл разбавленного раствора (2 мл электролита). Пробу доливают водой до 150 мл и титруют кислоту 0,1 н. раствором NaOH в присутствии пяти капель метилоранжа до перехода грязно-розовой окраски в желто-зеленую. Содержание серной кислоты (г/л) подсчитывают по формуле

$$H_2SO_4 = \frac{49an}{n}$$

где a — количество раствора NaOH, использованного для титрования, мл; n — нормальность раствора NaOH; n — количество электролита, взятое для титрования, мл; 49 — коэффициент пересчета на H_2SO_4 .

Анализ электролита для блестящего меднения

Определение меди. Определение меди производится теми же способами, что для медного сернистого электролита.

Определение свободной серной кислоты. Определение свободной серной кислоты производится тем же способом, что для медного сернистого электролита.

Определение содержания хлор-иона. Определение производится потенциометрическим титрованием 0,01 н. раствором нитрата серебра. В качестве индикаторного электрода применяется серебряная проволока, анодно обработанная в течение 30 мин в 0,5—1,0 н. растворе соляной кислоты при плотности тока 0,3—0,5 А/дм². В качестве электрода сравнения применяется насыщенный хлор-серебряный электрод, соединенный с рабочим раствором агар-агаровым мостиком, приготовленным на основе нитрата калия. В ходе анализа в стакан емкостью 150 мл отбирают 25 мл анализируемого раствора, опускают серебряный электрод и соединяют анализируемый раствор агар-агаровым мостиком с нитратом калия. При энергичном перемешивании (лучше электромагнитной мешалкой)

прибавляют из микробюретки порциями 0,01 н. раствор нитрата серебра. Через 45 с после прибавления каждой порции титрованного раствора необходимо записать объем прибавленного раствора V и изменение потенциала $\Delta\phi$. Максимум отношения $\Delta\phi/V$ соответствует эквивалентной точке. Количество хлористого натрия (г/л), содержащееся в электролите, рассчитывают по формуле

$$\text{NaCl} = \frac{1000akT}{B},$$

где a — количество 0,01 н. раствора нитрата серебра, израсходованного на титрование, мл; T — титр 0,01 н. раствора нитрата серебра по хлористому натрию (теоретический титр 0,0005844 г/мл); B — количество электролита, взятое на анализ, мл; k — поправочный коэффициент.

Анализ цианистого медного электролита

Определение меди. Медь может быть определена такими же способами, как и при анализе кислого электролита после предварительного разложения дцианидов. В вытяжном шкафу в стакане на 150 мл к 10-мл электролита добавляют 5 мл H_2SO_4 (плотность 1,84) и 3 мл HNO_3 (плотность 1,4). Раствор выпаривают (под тягой) до появления густых белых паров SO_3 . Затем после охлаждения разбавляют водой до 100 мл, добавляют пять-шесть капель HNO_3 (плотность 1,4) и проводят электролиз с платиновой сеткой. При объемном йодометрическом способе требуется полное удаление азотной кислоты, поэтому выпаривание производится дважды, причем перед вторичным выпариванием стенки охлажденного стакана обмываются водой.

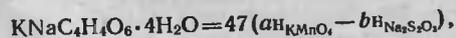
Определение свободного цианида. Для определения свободного цианида пользуются объемным аргентометрическим способом или титрованием раствором никелевой соли.

Объемным аргентометрическим способом определение выполняют таким же путем, как при анализе цианистого цинкового электролита.

Титрование раствором никелевой соли происходит так: определение производится по методике анализа цианистого цинкового электролита (определение общего цианида).

Определение сегнетовой соли посредством титрования перманганатом. Разбавляют водой до 100 мл 5 мл электролита, добавляют две капли фенолфталеина и 1 %-ный раствор H_2SO_4 по каплям до исчезновения розовой окраски. Затем по каплям добавляют 10 %-ный раствор AgNO_3 до перехода окраски осадка из белой в серую. Смесь разбавляют водой в мерной колбе до 250 мл, фильтруют и к 50 мл фильтрата добавляют 5 мл 20 %-ной H_2SO_4 , 5 г MnSO_4 и 100 мл H_2O , нагревают до 70 °С и при перемешивании медленно добавляют 20 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 . Через 5 мин охлаждают, добавляют 2 г KI и титруют 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии крахмала до исчезновения синей окраски.

Содержание сегнетовой соли (г/л) подсчитывают по формуле



где a — количество KMnO_4 , взятое для определения, мл; b — коли-

чество $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, использованное для титрования, мл; n — нормальность раствора KMnO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 47 — коэффициент пересчета на сегнетову соль.

Анализ медного пирофосфорнокислого электролита

Определение меди. Медь определяется теми же методами, как при анализе кислого электролита.

Определение содержания ортофосфата. Взятые с разбавлением 2 мл электролита переиосят в стакан на 30 мл, добавляют 15 мл раствора лимоннокислого аммония (500 г лимонной кислоты растворяется в 25 %-ном NH_4OH до нейтральной реакции по лакмусовой бумажке и затем разбавляется водой до 1 л). Далее добавляют три-четыре капли фенолфталеина и раствор нейтрализуют 10 %-ным аммиаком, осторожно приливая его. Затем медленно, не перемешивая, добавляют по стеклянной палочке 30 мл щелочной магниезиальной смеси, отстаивают в течение 5 мин, приливают 10 мл концентрированного аммиака, энергично перемешивают палочкой и отстаивают 15—18 ч. Затем раствор фильтруют через плотный фильтр с синей лентой, промывают осадок 2—5 %-ным NH_4OH и после высушивания прокалывают при 800—900 °С до постоянного веса.

Результаты анализа на P_2O_5 , содержащегося в ортофосфате, подсчитывают по формуле (г/л)

$$\text{P}_2\text{O}_5 = \frac{a \cdot 0,638 \cdot 1000}{n},$$

где a — привес осадка $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, г; 0,638 — коэффициент пересчета с $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ на P_2O_5 ; n — количество электролита, взятое для определения, мл. Для пересчета на $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ полученный результат умножают на коэффициент 5,047.

Объемное окончание определения с применением трилона Б происходит так: осадок MgNH_4PO_4 после промывания раствором на фильтре в соляной кислоте (1:5), к полученному раствору прибавляют отмеренный избыток 0,1 н. раствора трилона Б, нейтрализуют аммиаком по метилроту, добавляют 10 мл буферной смеси и оттитровывают избыток трилона Б раствором сернокислого цинка в присутствии индикатора хромогена черного ЕТ-00 (эриохром черный Т) до перехода синей окраски в красно-фиолетовую.

Подсчет содержания P_2O_5 (г/л) производят по формуле

$$\text{P}_2\text{O}_5 = \frac{5 \cdot 1000 (a - bl) T_{\text{P}_2\text{O}_5}}{n},$$

где a — количество раствора трилона Б, прилитое для определения, мл; b — количество раствора сернокислого цинка, использованное для титрования избытка трилона Б, мл; l — соотношение между растворами сернокислого цинка и трилона Б; $T_{\text{P}_2\text{O}_5}$ — титр раствора трилона Б, выраженный в г P_2O_5 ; n — количество электролита, взятое для определения, мл.

Титр раствора трилона Б определяется по соотношению этого раствора со стандартным раствором сернокислого цинка по формуле

$$T_{\text{P}_2\text{O}_5} = \frac{1,08 \cdot c}{l},$$

где c — содержание цинка в 1 мл стандартного раствора сернистого цинка, Γ ; l — соотношение между растворами трилона Б и сернистого цинка; 1,08 — коэффициент пересчета на P_2O_5 .

Определение содержания пирофосфата. Содержание пирофосфата подсчитывается после определения суммарного количества P_2O_5 . Сумма фосфатов определяется следующим образом: к 10 мл электролита в стакане на 300 мл приливают 25 мл воды, 20 мл HNO_3 (плотность 1,4) и кипятят в течение 5—10 мин. Полученный раствор переносят в мерную колбу на 200 мл, доливают после охлаждения водой до метки. Для определения берут 20 мл разбавленного таким образом раствора (1 мл электролита), производят осаждение фосфатов и ведут определение, как описано в предыдущем пункте.

Количество P_2O_5 (г/л), которое связано в пирофосфате $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$, определяется вычитанием P_2O_5 , связанного в ортофосфате, из суммарного его количества:

$$Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O = (P_2O_{5\text{сумм.}} - P_2O_6) 3,14.$$

Определение пирофосфата и ортофосфата с применением катионита. Взятые с разбавлением 2 мл электролита разбавляют 50 мл воды, подкисляют по метилоранжу несколькими каплями HCl или H_2SO_4 и пропускают через катионит для отделения меди со скоростью три-четыре капли в секунду. Катионит перед этим заряжается водородными ионами при пропускании 10—15 мл 6 н. HCl с последующим промыванием водой до нейтральной реакции по метилоранжу. Фильтрат и промывные воды собирают в коническую колбу на 500 мл, прибавляют 10—15 капель индикатора бромфенилсинего и титруют 0,1 н. $NaOH$ до синей окраски раствора. При этом титруется пирофосфорная кислота, ортофосфорная и серная. Затем прибавляют 30 мл 2 %-ного раствора $ZnSO_4$, предварительно нейтрализованного до синей окраски с бромфенилсиним, и при тщательном помешивании снова титруют 0,1 н. $NaOH$ до устойчивой синей окраски. При этом титруется только $Na_2H_2P_2O_7$. Количество пирофосфорнокислого натрия (г/л) подсчитывается по формуле

$$Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O = \frac{223an}{n},$$

где a — количество раствора $NaOH$, затраченное на титрование, мл; n — нормальность раствора $NaOH$; 223 — коэффициент пересчета $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$; n — количество электролита, взятое для анализа, мл.

Содержание ортофосфата подсчитывается после определения общего количества фосфора в электролите в виде PO_4^{3-} . Определение суммы PO_4^{3-} может быть произведено весовым способом после разложения пирофосфата кипячением с азотной кислотой и осаждением магnezияльной смесью, как описано выше, или объемным способом — осаждением в виде фосфорномолибденового комплекса.

В последнем случае раствор после титрования пирофосфата упаривают до объема 100 мл, добавляют 20 мл азотной кислоты (плотность 1,4) и кипятят для разложения пирофосфата. Затем прибавляют 2 г NH_4NO_3 , доводят до кипения и осаждают PO_4^{3-} 50 мл молибденовоаммониевой жидкости, как описано при анализе

никелевого электролита для осаждения сплава никель — фосфор (см. вып. 5). Подсчет суммы фосфатов ведется по тем же формулам.

Содержание $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (г/л) подсчитывается по формуле

$$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O = 3,65A - 1,6B,$$

где A — общее содержание H_3PO_4 , г/л; 3,65 — коэффициент пересчета на $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$; B — содержание $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$, г/л; 1,6 — коэффициент пересчета на $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$.

Определение содержания железа. В коническую колбу на 250 мл помещают 20 мл электролита, добавляют 20 мл воды, 15 мл азотной кислоты (плотность 1,4) и кипятят для разложения пирофосфата в течение 15 мин. Затем приливают 20 мл 10 %-ного $(NH_4)_2SO_4$, нагревают до кипения и осаждают железо аммиаком. Далее ведут определение любым из методов, описанных при анализе кислого цинкового электролита.

6. Электролиты для хромирования

Анализ хромового электролита

Определение шестивалентного хрома. Взятый с разбавлением 1 мл электролита помещают в коническую колбу на 500 мл, разбавляют водой до 200 мл, добавляют 10 мл H_2SO_4 (плотность 1,84) и избыток 0,1 н. раствора соли Мора (до перехода окраски из желтой в зеленую). Избыток соли Мора оттитровывают 0,1 н. $KMnO_4$ до появления розовой окраски:

$$CrO_3 = \frac{33,3(al - b)n}{n} \text{ г/л,}$$

где a — количество соли Мора, взятое для определения, мл; b — количество раствора $KMnO_4$, затраченное на титрование, мл; l — соотношение между солью Мора и перманганатом; i — нормальность раствора перманганата; n — количество электролита, взятое для анализа, мл; 33,3 — коэффициент пересчета на CrO_3 .

Соотношение между солью Мора и $KMnO_4$ определяется титрованием отмеренного количества соли Мора перманганатом при соответствующем разбавлении водой и подкислении 5 мл серной кислоты.

Определение трехвалентного хрома. Трехвалентный хром определяется объемным или потенциометрическим методом.

При использовании объемного метода 1 мл электролита (взятый с разбавлением) в конической колбе на 500 мл разбавляется водой до 200 мл, добавляется 5 мл H_2SO_4 (плотность 1,84), пять-шесть капель 1 %-ного раствора $MnSO_4$ и доводится до кипения. Затем добавляют 10 мл 0,25 %-ного раствора $AgNO_3$, 20 мл 10 %-ного раствора персульфата аммония и кипятят в течение 5—10 мин до появления малиновой окраски. Затем приливают 5 мл 5 %-ного раствора $NaCl$ и кипятят до исчезновения розовой окраски и свертывания осадка $AgCl$. После охлаждения добавляют 20 мл смеси Цинмермана—Рейнгардта и далее титруют общий CrO_3 , как описано при определении шестивалентного хрома. Общее количество хрома подсчитывается по той же формуле. Количество трехвалентного хрома (г/л) подсчитывают по формуле

$$Cr^{3+} = (B_1 - B) 0,52,$$

где V_1 — общее содержание Cr_2O_3 в электролите, г/л; V — количество шестивалентного хрома, г/л; 0,52 — коэффициент пересчета с Cr_2O_3 на Cr^{3+} .

Потенциометрический метод основан на изменении потенциала платинового электрода при окислении трехвалентного хрома в шестивалентный раствором красной кровяной соли в щелочной среде в присутствии катализатора — сернокислого таллия.

В химический стакан наливают 100 мл 50 %-ного горячего раствора NaOH . Туда же вливают 5 мл электролита и одну-две капли подкисленного H_2SO_4 раствора сернокислого таллия (1 г/л). Установка для титрования состоит из гальванометра, каломелевого полужлемента сравнения и платинового электрода, помещенного в стакан с раствором для титрования.

Титрование производится медленным добавлением по каплям из бюретки 0,1 н. раствора $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ до тех пор, пока стрелка гальванометра не приблизится к нулю и от одной капли раствора резко изменит свое направление.

Расчет содержания Cr^{3+} (г/л) производится по формуле

$$\text{Cr}^{3+} = \frac{17,3an}{n},$$

где a — количество раствора $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, затраченное на титрование, мл; n — нормальность раствора $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$; 17,3 — коэффициент пересчета на Cr^{3+} ; n — количество электролита, взятое для определения, мл.

Определение серной кислоты. Электролит в объеме 10—20 мл разбавляют водой до 50 мл в стакане на 300 мл, добавляют 6 мл HCl (плотность 1,19) и спирт для восстановления CrO_3 (на это укажет появление зеленой окраски). Для восстановления вместо спирта можно добавлять по каплям пергидроль. Затем раствор кипятят 15 мин, разбавляют 100 мл концентрированной уксусной кислоты и 100 мл воды, кипятят несколько минут и прибавляют 10 мл горячего 10 %-ного раствора BaCl_2 . Получившийся осадок BaSO_4 отстаивают, фильтруют и промывают горячим 2 %-ным раствором CH_3COOH . Подсчет количества (г/л) SO_4^{2-} производят по формуле

$$\text{SO}_4^{2-} = \frac{a0,4115 \cdot 1000}{n},$$

где a — привес осадка BaSO_4 , г; n — количество электролита, взятое для анализа, мл; 0,4115 — коэффициент пересчета на SO_4^{2-} .

Определение железа. В колбу на 250 мл переносят 5 мл электролита, разбавляют водой до 50 мл и, подогрев раствор до 70 °С, аммиаком осаждают железо в виде гидроксида. Осадок гидроксида железа отфильтровывают, промывают горячей водой и затем растворят на фильтре в горячей серной кислоте (1:5). Далее ведут определение, как описано при анализе никелевого электролита, титрованием бихромата или KMnO_4 после восстановления железа металлическим алюминием.

Для колориметрического определения железа в хромовом электролите перед осаждением гидроксида железа предварительно окисляют трехвалентный хром персульфатом, как описано выше при определении трехвалентного хрома.

Определение меди. Электролит в объеме 50 мл помещают в коническую колбу на 250 мл, приливают 5 мл H_2SO_4 (плотность 1,84) и пергидроль (по каплям) до полного восстановления CrO_3 . Затем добавляют 50 мл воды, кипятят 2—3 мин, бросают несколько кусочков металлического цинка и подогревают раствор в течение 15—20 мин для полного выделения меди. Далее определение ведут так же, как при анализе на медь цинкового кислого электролита (йодометрическим или колориметрическим способом).

Определение нитратов в хромовых электролитах. К нескольким миллилитрам электролита добавляют избыток BaCO_3 или $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и отфильтровывают BaCrO_4 . Затем в пробирку наливают 1 мл концентрированной H_2SO_4 , 1 мл 5 %-ного раствора бруцина в CHCl_3 , охлаждают и по стенке добавляют 0,3—0,5 мл фильтрата испытуемого раствора. В присутствии нитратов на границе появляется красная окраска. Чувствительность метода 20 мг/л HNO_3 .

7. Электролиты для осаждения олова и свинца

Анализ кислого электролита оловянирования

Определение общего содержания олова. В коническую колбу на 250 мл помещают 3—5 мл электролита, добавляют 100 мл HCl (1:1), затем бросают 10—15 очищенных пластинок свинца размером 5×10 мм, в колбу вставляют воронку и кипятят в течение 30 мин для восстановления четырехвалентного олова. Перед загрузкой свинец очищают кипячением в HCl (плотность 1,19). Затем колбу снимают с плиты, охлаждают в течение 5 мин под током углекислого газа (стеклянная трубка от аппарата Киппа входит в колбу над жидкостью); дальнейшее охлаждение под током CO_2 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 (г/л)

$$\text{Sn}_{\text{общ}} = \frac{59,35an}{n},$$

где a — количество раствора йода, затраченное на титрование, мл; n — нормальность раствора йода; n — количество электролита, взятое для анализа, мл; 59,35 — коэффициент пересчета на Sn .

Определение двухвалентного олова. В коническую колбу на 250 мл помещают 3—5 мл электролита, добавляют 20 мл HCl (плотность 1,19), 20 мл воды и 20 мл насыщенного раствора NaHCO_3 и титруют 0,1 н. раствором йода, как описано выше.

Определение свободной серной кислоты. Электролит в объеме 10 мл разбавляют водой до 50 мл в конической колбе на 250 мл, добавляют пять капель 0,1 %-ного тропеолина 00 и титруют 1 н. раствором NaOH до перехода красной окраски в желтую. Концентрацию H_2SO_4 (г/л) рассчитывают по формуле

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{49an}{n},$$

где a — количество раствора NaOH , затраченное на титрование, мл; 49 — коэффициент пересчета на H_2SO_4 ; n — нормальность раствора NaOH ; n — количество электролита, взятое для анализа, мл.

Определение сернокислого натрия. Содержание сернокислого натрия подсчитывается по разности после определения общего количества сульфатов в электролите.

1—2 мл электролита (взятых с разбавлением) при помешивании медленно выливают в стакан на 300 мл с раствором сернокислого бензидина (150 мл). При этом выпадает белый кристаллический осадок сернокислого бензидина. Через 10—15 мин осадок переносят на плотный фильтр, промывают три-четыре раза водой. Затем фильтр с осадком переносят в коническую колбу на 250 мл, приливают 50 мл воды и фильтр разбивают при помощи стеклянной палочки. Раствор с осадком нагревают до 50—60 °С и титруют 0,1 н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски.

Содержание SO_4^{2-} (г/л) подсчитывают по формуле

$$\text{SO}_4^{2-} = \frac{48an}{n},$$

где a — количество раствора NaOH, затраченное на титрование, мл; n — нормальность раствора NaOH; n — количество электролита, взятое на титрование, мл.

Расчет содержания сернокислого натрия (г/л) производится по формуле

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = 3,35A - 2,73B - 3,28C,$$

где A — общее количество SO_4^{2-} , г/л; 3,35 — коэффициент пересчета с SO_4^{2-} на $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; B — общее количество Sn, 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 , г/л; 3,28 — коэффициент пересчета с H_2SO_4 на $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Определение железа. В стакан на 200 мл переносят 10 мл электролита, добавляют 5 мл перекиси водорода, 5 мл HNO_3 (плотность 1,4) и упаривают почти досуха. Затем приливают 30 мл HNO_3 (1:4), подогревают для коагулирования осадка метаоловянной кислоты и после отстаивания в течение 1 ч фильтруют через плотный фильтр с кашицей. Осадок промывают горячим раствором 2 %-ного NH_4NO_3 . Фильтрат и промывные воды помещают в коническую колбу на 250 мл, подогревают до кипения и аммиаком осаждают железо. Осадок гидрата окиси железа отфильтровывают и далее ведут определение одним из методов, описанных в методике анализа кислого цинкового электролита.

Анализ стannитого электролита

Определение общего количества олова. Определение возможно с помощью трех методов: весового, объемного или потенциометрического.

При весовом методе к 5 мл электролита добавляют 10 мл H_2SO_4 (плотность 1,84) и выпаривают для удаления хлора и до появления паров SO_3 . Затем разбавляют водой до 50 мл, подщелачивают NH_4OH (до появления запаха аммиака) и, подогрев до кипения, добавляют 10 г NH_4NO_3 . После отстаивания в течение 2—3 ч фильтруют через фильтр с кашицей, промывают 2 %-ным раствором NH_4NO_3 , подсушивают и прокалывают при температуре 500—600 °С.

Подсчет общего содержания олова (г/л) производят по формуле

$$\text{Sn} = \frac{a \cdot 0,787 \cdot 1000}{n},$$

где a — масса осадка SnO_2 , г; 0,787 — коэффициент пересчета на Sn; n — количество электролита, взятое для анализа, мл.

Определение объемным методом производится по той же методике, что и при анализе кислого электролита оловянирования.

Потенциометрический способ заключается в следующем: 5 мл электролита переносят в стакан для титрования емкостью 200—300 мл и при нагревании нейтрализуют соляной кислотой до получения прозрачного раствора. Затем приливают 10 мл 4 %-ного раствора винной кислоты, 20 мл 0,1 н. раствора трилона Б и аммиака до ощутимого запаха. Общий объем раствора при титровании доводится до 100—150 мл. В раствор опускают пару электродов из платины и вольфрама и избыток трилона Б потенциметрически оттитровывают нитратом свинца до скачка потенциала. Раствор нитрата свинца готовят следующим образом: 8 г химически чистого металлического свинца растворяют в азотной кислоте и упаривают досуха. Остаток растворяют в воде и доводят объем раствора до литра. Титр раствора трилона Б по олову устанавливается по раствору нитрата свинца.

Содержание олова (г/л) подсчитывается по формуле

$$\text{Sn} = \frac{1000(a - bl)T_{\text{Sn}}}{n},$$

где a — количество раствора трилона Б, взятое при определении, мл; b — количество раствора нитрата свинца, пошедшее на обратное титрование, мл; l — соотношение между растворами трилона Б и нитрата свинца; T_{Sn} — титр трилона Б по олову; n — количество электролита, взятое для определения, мл.

Определение двухвалентного олова. Двухвалентное олово определяется по той же методике, что и при анализе кислого электролита.

Определение карбонатов. Карбонаты в электролите определяются последовательным титрованием с двумя индикаторами — фенолфталеином и метилоранжем. С фенолфталеином титруется весь гидроксид натрия, связанный с оловом н свободный, и половина Na_2CO_3 . С метилоранжем титруется другая половина Na_2CO_3 .

Берут 3 мл электролита, разбавляют водой до 100 мл в конической колбе на 250 мл, приливают три-четыре капли фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором HCl до полного обесцвечивания. Затем добавляют две-три капли метилоранжа и титруют до перехода желтой окраски в розовую.

Содержание Na_2CO_3 (г/л) подсчитывают по формуле

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{106an}{n},$$

где a — количество раствора HCl, идущее на титрование с метилоранжем, мл; n — нормальность раствора HCl; 106 — коэффициент пересчета на Na_2CO_3 ; n — количество электролита, взятое для титрования, мл.

Определение свободной щелочи. Свободная щелочь определяется по методике, приведенной для анализа цинкатного электролита.

Анализ свинцового борфтористоводородного электролита

Определение свинца. Для определения свинца пользуются весовым методом, объемным с применением трилона Б или потенциометрическим.

При весовом методе 5 мл электролита помещают в стакан на 100 мл, добавляют 30 мл воды, 10 мл H_2SO_4 (5 %-ный раствор) и 30 мл спирта. Выпавший осадок после отстояния в течение 2 ч отфильтровывают через стеклянный фильтр Шотта (№ 3), три — пять раз промывают холодной водой, затем спиртом и высушивают при 110 °С.

Содержание свинца (г/л) подсчитывается по формуле

$$Pb = \frac{a \cdot 0,6832 \cdot 1000}{n},$$

где a — привес осадка $PbSO_4$, г; 0,6832 — коэффициент пересчета на Pb; n — количество электролита, взятое для анализа, мл.

Объемный метод с применением трилона Б заключается в следующем: осадок $PbSO_4$, полученный осаждением серной кислоты, как описано в предыдущем случае, переносят в стакан и при нагревании растворяют в 5 мл смеси винной кислоты с КОН (100 г винной кислоты растворяют в 50 мл воды, затем добавляют 200 г КОН 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 метилтимол синий и по каплям HCl (1:1) до перехода окраски раствора из фиолетовой в голубую (рН 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 чего титруют уже медленно до неизменяющегося лимонно-желтого цвета. Подсчет содержания свинца (г/л) производится по формуле

$$Pb = \frac{1000aT_{Pb}}{n},$$

где a — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование, мл; T_{Pb} — титр раствора трилона Б, выраженный в г Pb; n — количество электролита, взятое для анализа, мл.

Титр раствора трилона Б определяется по стандартному раствору азотнокислого свинца.

Титрование потенциометрическим методом производится с амальгамным индикаторным электродом, который готовится растворением 30 весовых процентов свинцовой стружки в ртути. 1 мл электролита разбавляется водой до 50 мл и переносится в стакан на 100 мл, в который вводят 10 мл ртутно-свинцовой амальгамы. В амальгаму вводится электрический контакт в виде стеклянной трубки с впаянной платиновой проволокой. Контакт соединяется с минусом потенциометра. В качестве электрода сравнения берется каломелевый полуэлемент, соединяющийся через электролитический ключ с испытываемым раствором. Электролитический ключ готовится на основе нитрата аммония с агар-агаром. Вывод каломелевого полуэлемента соединяется с плюсом потен-

циометра. Титрование осуществляется раствором Na_2SO_4 (100 г/л), титр которого устанавливается любым способом, например по барию.

После каждого добавления раствора Na_2SO_4 фиксируется ЭДС ячейки. Конец титрования определяется по скачку потенциала. Подсчет содержания свинца (г/л) производится по формуле

$$Pb = \frac{1,458ca}{n},$$

где c — концентрация Na_2SO_4 , г/л; a — количество Na_2SO_4 , соответствующее скачку потенциала, мл; n — количество электролита, взятое на титрование, мл; 1,458 — коэффициент пересчета на Pb.

Определение свободной HBF_4 . Электролит в объеме 5 мл помещается в коническую колбу на 100 мл, добавляется 50 мл воды, 10 капель водного раствора тропеолина 00 (0,1 %-ного) и титруется 1 н. раствором NaOH до перехода розовой окраски в желтую или до помутнения раствора.

Подсчет HBF_4 (г/л) производится по формуле

$$HBF_4 = \frac{87,8an}{n},$$

где a — количество раствора NaOH, затраченное на титрование, мл; n — нормальность раствора NaOH; 87,8 — коэффициент пересчета на HBF_4 ; n — количество электролита, взятое для титрования, мл.

Определение свободной H_3BO_3 . Борная кислота определяется после отделения свинца, который мешает титрованию, 10 мл электролита помещают в мерную колбу на 200 мл, добавляют 30 мл воды и 20 мл 5 %-ного раствора Na_2SO_4 . Раствор встряхивают до полного выпадения осадка $PbSO_4$, затем доливают водой до метки, перемешивают и дают осадку осесть на дно. Затем раствор фильтруют через сухой складчатый фильтр с кашицей в сухую колбу (осадок и фильтр не промывают). На титрование берут 50 мл фильтрата (2,5 мл электролита), 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 H_3BO_3 приведен в методике анализа цинкового аммиачного электролита.

8. Электролиты для железнения

Анализ сернистого и хлористого электролитов для железнения

Определение двухвалентного железа. Электролит в объеме 2 мл помещают в коническую колбу на 250 мл, приливают 100 мл H_2O и 5 мл H_2SO_4 (плотность 1,84), 20 мл смеси Циммермана—Рейнгардта и титруют двухвалентное железо 0,1 н. раствором $KMnO_4$ до появления розовой окраски.

Расчет содержания двухвалентного железа (г/л) производят по формуле

$$Fe^{2+} = \frac{55,9an}{n},$$

где a — количество раствора $KMnO_4$, затраченное на титрование, мл; 55,9 — коэффициент пересчета на Fe^{2+} ; n — нормальность раствора $KMnO_4$; b — количество электролита, взятое для определения, мл.

Для пересчета на $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ полученный результат умножают на коэффициент 4,97, а для пересчета на $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ — на 3,55.

Определение трехвалентного железа. Содержание трехвалентного железа подсчитывают после определения общего содержания железа в электролите по разности между общим содержанием железа и количеством двухвалентного железа. Общее содержание железа в электролите определяется следующим образом: 2 мл электролита переносят в коническую колбу на 250 мл, разбавляют водой до 100 мл, приливают 10 мл H_2SO_4 (плотность 1,84), бросают пять-шесть кусочков металлического цинка и подогревают до начала бурного выделения водорода. Через 30 мин колбу охлаждают, приливают 20 мл смеси Цинмермана—Рейнгардта и титруют 0,1 н. раствором $KMnO_4$ до появления розовой окраски. Количество трехвалентного железа подсчитывается по разности.

9. Электролиты для осаждения благородных металлов

Анализ цианистого электролита золочения

Определение золота. Золото определяется различными весовыми методами.

Весовой метод с купелированием заключается в следующем: 10 мл электролита помещают в стакан на 150 мл, осторожно (под тягой) приливают 10 мл H_2SO_4 (плотность 1,84) и разлагают цианиды выпариванием до начала появления белых паров SO_3 . После охлаждения разбавляют пробу водой до 50 мл и нагревают на плитке в течение 5—10 мин. Золото при этом выпадает в виде бурого осадка.

Охлажденный раствор отфильтровывают, осадок золота промывают горячей водой, фильтр с осадком высушивают, переносят в купель и купелируют. Количество золота (г/л) определяют по формуле

$$A_{ц} = \frac{1000a}{n},$$

где a — масса королька золота; n — количество электролита, взятое для определения, мл.

Весовой метод с восстановлением золота заключается в следующем: 10 мл электролита переносят в стакан на 150 мл, добавляют 30 мл HCl (плотность 1,19) и почти досуха выпаривают для разложения цианидов. Затем разбавляют водой до 50 мл и приливают 50 мл 0,5 н. раствора $FeSO_4$ или 20 мл 20 %-ного раствора солянокислого гидразина. При этом выпадает осадок металлического золота. Для коагулирования осадка раствор подогревают в течение 10—20 мин. Затем отстаивают в течение 1 ч и отфильтровывают через плотный фильтр. Осадок металлического золота промывают горячей водой до отрицательной реакции на ион хлора с $AgNO_3$, затем просушивают и прокаливают.

Определение меди. Медь в электролите золочения определяется в серноокислом фильтрате после отделения золота по весовому

методу с купелированием. В фильтрате медь может быть определена обычным электролитическим методом после добавления 5—10 капель HNO_3 или объемным йодометрическим или комплексонометрическим способом (см. анализ медного цианистого электролита).

Определение свободного цианида и карбонатов производится теми же методами, что и при анализе медного цианистого электролита.

Анализ железистосинеродистого электролита золочения

Определение золота. Золото в железистосинеродистом электролите определяется теми же методами, что и при анализе цианистого электролита.

Определение $K_4Fe(CN)_6$. В колбу на 250 мл переносят 5 мл электролита, добавляют 6—10 мл 0,1 н. раствора йода, закрывают колбу пробкой и выдерживают 1 ч. Затем добавляют 50 мл воды и избыток йода оттитровывают 0,1 н. раствором гипосульфита.

Расчет содержания $K_4Fe(CN)_6$ производят по формуле

$$K_4Fe(CN)_6 = \frac{422(a - lb)n}{n},$$

где a — количество раствора йода, добавленное к пробе, мл; b — количество раствора гипосульфита, затраченное на титрование избытка йода, мл; l — соотношение между растворами йода и гипосульфита; n — нормальность раствора йода; n — количество электролита, взятое для определения, мл; 422 — коэффициент пересчета на $K_4Fe(CN)_6$.

Определение $K_3Fe(CN)_6$. Электролит в объеме 5 мл переносят в коническую колбу на 250 мл, приливают 10 мл воды, одну каплю метилоранжа и добавляют HCl (1:9) до кислой реакции. Затем добавляют 25 мл 4 %-ного раствора $ZnSO_4$ и 5 мл 10 %-ного раствора KI . Пробу выдерживают в течение 5 мин в темном месте, выделившийся йод титруют 0,02 н. раствором гипосульфита в присутствии крахмала. Содержание $K_3Fe(CN)_6$ (г/л) подсчитывают по формуле

$$K_3Fe(CN)_6 = \frac{329,2an}{n},$$

где a — количество раствора гипосульфита, затраченное на титрование, мл; n — нормальность раствора гипосульфита; n — количество электролита, взятое на титрование, мл; 329,2 — коэффициент пересчета на $K_3Fe(CN)_6$.

Анализ цианистого электролита серебрения

Определение серебра. В коническую колбу на 250 мл переносят 5 мл электролита, прибавляют 10 мл H_2SO_4 (плотность 1,84) и выпаривают до появления паров SO_3 и растворения осадка $AgCl$. После охлаждения раствор разбавляют водой до 50 мл, добавляют 1 мл насыщенного раствора железомонийных квасцов и титруют 0,1 н. раствором NH_4CNS до появления розовой окраски.

Содержание серебра (г/л) подсчитывают по формуле

$$Ag = \frac{an \cdot 107,9}{n},$$

где a — количество раствора NH_4CNS , затраченное на титрование, мл; n — нормальность раствора NH_4CNS ; 107,9 — коэффициент пересчета на Ag ; n — количество электролита, взятое для титрования, мл.

Определение свободного цианида. Определение свободного цианида производится теми же методами, что и при анализе медной цианистой ванны.

Определение карбонатов. Электролит в объеме 10 мл переносят в коинчскую колбу на 250 мл, разбавляют водой до 100 мл и приливают 20 мл 10 %-ого раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. После коагуляции раствор отфильтровывают через плотный фильтр и промывают восемь — десять раз холодной водой. Затем осадок переносят в колбу, в которой производилось осаждение, добавляют 50 мл воды, две капли метилоранжа и титруют полученную суспензию BaCO_3 0,1 н. раствором HCl до розового окрашивания. Анализ необходимо производить под тягой.

Содержание карбонатов (г/л) подсчитывают по формуле

$$\text{K}_2\text{CO}_3 = \frac{69an}{n},$$

где a — количество раствора HCl , затраченное на титрование, мл; n — нормальность раствора HCl ; 69 — коэффициент пересчета на K_2CO_3 ; n — количество электролита, взятое для анализа, мл.

Определение железа. В стакан на 100 мл помещают 10 мл электролита, добавляют 10 мл H_2SO_4 (плотность 1,84) и 2 мл HNO_3 (плотность 1,4) и выпаривают до появления паров SO_3 . После охлаждения пробу разбавляют водой до 50 мл и осаждают избытком HCl (1:1) серебро в виде AgCl . После коагуляции осадок отфильтровывают и промывают холодной водой. К фильтрату приливают 10 мл 20 %-ого раствора NH_4Cl до появления запаха аммиака и нагревают до кипения. Осадок гидрата окиси железа отфильтровывают, промывают четыре-пять раз горячей водой и растворяют на фильтре в горячей HCl (1:1). Фильтрат сохраняют для определения меди. Далее определение железа ведут так же, как при анализе кислого цинкового электролита.

Определение меди. К фильтрату после отделения железа приливают 5 мл H_2SO_4 (плотность 1,84) и осторожно выпаривают почти досуха. После охлаждения остаток растворяют в 50 мл воды при подогревании и далее определяют медь йодометрическим или колориметрическим методом, как описано в методике анализа кислого цинкового электролита.

Анализ железистосинеродистого электролита серебрения

Определение серебра. Серебро в железистосинеродистом электролите определяется после разложения пробы серной кислотой титрованием роданистым аммонием, как в случае анализа цианистого электролита серебрения.

Определение $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ и $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Анализ производится по методике, приведенной для железистосинеродистого электролита золочения.

Определение Na_2CO_3 . Электролит в объеме 5—10 мл переносят в колбу на 250 мл, добавляют воды до 50 мл, две-три капли фенол-

фталеина и титруют 0,1 н. раствором H_2SO_4 до обесцвечивания. Расчет содержания Na_2CO_3 (г/л) производят по формуле

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{106an}{n},$$

где a — количество раствора серной кислоты, затраченное на титрование, мл; n — нормальность раствора H_2SO_4 ; 106 — коэффициент пересчета на Na_2CO_3 ; n — количество электролита, взятое для титрования, мл.

Анализ сернокислого электролита родирования

Определение родия. В стакан на 200 мл переносят 25 мл электролита, приливают 1 мл H_2SO_4 (плотность 1,84), доливают водой до 100 мл, подогревают до 60 °С и подвергают электролизу при силе тока 7 А и напряжении 4 В с медной сеткой в качестве катода. Через 20—30 мин силу тока снижают до 0,1 А и раствор охлаждают.

Расчет количества родия (г/л):

$$\text{Rh} = \frac{1000a}{n},$$

где a — привес осадка родия, г; n — количество электролита, взятое для определения, мл.

Определение H_2SO_4 . Взятые с разбавлением 2 мл электролита переносят в стакан на 150 мл, разбавляют водой до 100 мл, приливают 2 мл HCl (плотность 1,19), нагревают до кипения и при помешивании палочкой приливают 10 мл 10 %-ого горячего раствора BaCl_2 . После отстаивания в течение 2—3 ч осадок отфильтровывают через плотный фильтр, промывают горячей водой, сушат и прокаливают до постоянной массы.

Расчет количества H_2SO_4 (г/л):

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{a \cdot 0,4201 \cdot 1000}{n},$$

где a — масса осадка BaSO_4 , г; 0,4201 — коэффициент пересчета на H_2SO_4 ; n — количество электролита, взятое на анализ, мл.

Анализ фосфатного электролита палладирования

Определение палладия. В стакан на 100 мл переносят 5 мл электролита, добавляют 5 мл HCl (плотность 1,19) и кипячением разлагают палладиевый комплекс. Раствор выпаривают досуха, затем сухой остаток смачивают 2—3 мл HCl (1:10), добавляют горячей воды до 150 мл и осаждают палладий при температуре 60 °С 1 %-ным спиртовым раствором диметилглюксима. Раствор с осадком выдерживают в теплом месте 15—20 мин и затем фильтруют через стеклянный фильтр Шотта № 2, промывают холодной водой и сушат при 110 °С до постоянной массы.

Подсчет содержания палладия (г/л) производят по формуле

$$\text{Pd} = \frac{0,3167 \cdot 1000a}{n},$$

где a — масса осадка диметилглиоксима палладия, г; 0,3167 — коэффициент пересчета на палладий; n — количество электролита, взятое для анализа, мл.

Определение фосфатов. Фосфаты определяют осаждением магnezальной смеси, как указано в методике анализа медного пирофосфорнокислого электролита.

Анализ аминоклоридного палладиевого электролита

Определение палладия. Электролит в объеме 0,5 мл (взятый с разбавлением) переносят в стакан на 300 мл, добавляют 150 мл воды, одну каплю метилоранжа и HCl (1:2) до кислой реакции, нагревают до 70 °С и осаждают палладий 20 мл 1 %-ного спиртового раствора диметилглиоксима и далее проводят определение как описано выше (см. анализ фосфатного электролита).

Определение иона хлора. В коническую колбу на 250 мл наливают 100 мл воды и 1 мл электролита (взятого с разбавлением) и титруют 0,1 н. раствором AgNO₃ в присутствии двух-трех капель индикатора K₂CrO₄ (5 %-ного) до изменения желтого цвета в розовый. Ион хлора (г/л) подсчитывают по формуле

$$\text{Cl}^- = \frac{35,5 an}{n},$$

где a — количество раствора AgNO₃, затраченное на титрование, мл; n — нормальность раствора AgNO₃; n — количество электролита, взятое для определения, мл; 35,5 — коэффициент пересчета на Cl⁻.

Определение свободного NH₃. Взятый с разбавлением 1 мл электролита в конической колбе на 250 мл разбавляют водой до 100 мл и титруют 0,1 н. раствором HCl в присутствии пяти капель метилоранжа до розового окрашивания.

Количество аммиака (г/л) определяют по формуле

$$\text{NH}_3 = \frac{17 an}{n},$$

где a — количество раствора HCl, затраченное на титрование, мл; n — нормальность раствора HCl; n — количество электролита, взятое для определения, мл; 17 — коэффициент пересчета на NH₃.

10. Электролиты и растворы для фосфатирования и оксидирования

Анализ сернокислого электролита для анодного окисления алюминия

Определение свободной H₂SO₄. Электролит в объеме 5 мл переносят в коническую колбу на 250 мл, добавляют 100 мл воды, пять капель 1 %-ного раствора тропеолина 00 и титруют 1 н. раствором NaOH до перехода розовой окраски в желтую. Расчет производят по формуле, приведенной при анализе сернокислого медного электролита.

Определение алюминия. В стакан на 200 мл переносят 5—10 мл электролита, приливают 2—3 мл HNO₃ (плотность 1,4) и кипятят для окисления железа. Затем добавляют 100 мл воды, 20 мл 10 %-ного раствора NH₄Cl, две-три капли метилоранжа и подогревают

до кипения. В нагретый раствор приливают 25 %-ный NH₄OH до перехода окраски в желтую. После коагуляции осадок гидратов окиси алюминия и железа отфильтровывают через иеплотный фильтр, промывают горячим 2 %-ным раствором NH₄Cl и затем после подсушивания прокаливают. Расчет количества алюминия (г/л) производят по формуле

$$\text{Al} = \left(\frac{1000a}{n} - 1,43b \right) 0,53,$$

где a — масса осадка суммы Al₂O₃ + Fe₂O₃, г; b — содержание железа в электролите, г/л; 1,43 — коэффициент пересчета на Fe₂O₃; 0,53 — коэффициент пересчета с Al₂O₃ на Al; n — количество электролита, взятое для определения, мл.

Определение железа. Переносят 10—20 мл электролита в коническую колбу на 250 мл, добавляют 100 мл воды, бросают в раствор три — пять кусочков металлического цинка и подогревают до кипения в течение 15 мин для восстановления железа. Затем охлажденный раствор титруют 0,1 н. раствором KMnO₄ до появления розовой окраски. Расчет количества железа производят по той же формуле, что и при анализе кислого цинкового электролита.

Определение меди. Медь в электролите определяют тем же способом, что и при анализе кислого цинкового электролита.

Определение железа и алюминия комплексометрическим способом. Взятые с разбавлением 1—2 мл электролита переносят в коническую колбу на 250 мл, прибавляют 30 мл воды и 1 мл азотной кислоты (плотность 1,4) и нагревают для окисления железа. Затем нейтрализуют аммиаком (1:1) до изменения цвета от желто-зеленого до оранжевого и появления слабой мути. Затем подкисляют 4—5 мл 1 н. раствора HCl; нагревают до 60—70 °С, добавляют 2 мл свежеприготовленного 20 %-ного раствора сульфосалициловой кислоты и титруют железо 0,1 н. раствором трилона Б до перехода вишневого цвета в лимонно-желтый. К оттитрованному раствору приливают 30—40 мл трилона Б и нагревают до 70 °С. Нагретый раствор нейтрализуют аммиаком по бумаге конго и вновь нагревают до кипения. После охлаждения прибавляют 10 мл 3 н. раствора уксуснокислого натрия и титруют избыток трилона Б раствором хлорного железа до появления исчезающей кирпичной окраски. Подсчет содержания железа и алюминия приведен в методике анализа кислого цинкового электролита (определение железа и алюминия с применением трилона Б).

Анализ раствора для ускоренного фосфатирования

Определение препарата Мажеф. В коническую колбу на 500 мл переносят 10 мл раствора, приливают 10—20 мл HCl (1:1), 50 мл воды и кипятят 2—3 мин. Затем прибавляют избыток взмученной суспензии ZnO, разбавляют горячей водой до 300—400 мл, нагревают до кипения и титруют 0,1 н. раствором KMnO₄ до появления устойчивой розовой окраски.

Расчет количества препарата Мажеф (г/л) ведут по формуле

$$\text{Mn} = \frac{16,5 an}{n},$$

где a — количество раствора KMnO₄, идущее на титрование, мл;

n — нормальность раствора $KMnO_4$; 16,5 — коэффициент пересчета на Mn ; n — количество раствора, взятое для анализа, мл.

Для пересчета на препарат Мажеф полученный результат умножают на коэффициенты 5,182 и 1,35, где 5,182 — коэффициент пересчета с Mn на $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$; 1,35 — коэффициент, учитывающий процентное содержание Mn в препарате (15 %) при среднем нерастворимом остатке 5 % и рабочей влажности.

Определение нитрата цинка и железа. Определенне основано на поглощении катионитом СДВ-3 в Н-форме цинка и железа и в раздельном вытеснении из колонки цинка и железа.

Через колонку с катионитом пропускают 5—10 мл электролита со скоростью 4 мл/мин. Затем колловку три — пять раз промывают водой порциями по 20 мл до получения нейтральной реакции по метилоранжу. После этого через колонку два-три раза пропускают 10 %-ный раствор $NaOH$ по 15 мл для вытеснения цинка, а затем три — пять раз пропускают воду по 20 мл. Фильтрат и промывные воды собирают в коническую колбу на 250 мл для определения цинка, подкисляют H_2SO_4 (1:3) в присутствии метилоранжа, добавляют 5 мл H_2SO_4 (1:3) и титруют 0,1 н. раствором $K_4Fe(CN)_6$ с внешним индикатором, нитратом урана, как при определении цинка в кислом цинковом электролите.

Расчет количества нитрата цинка (г/л) производят по формуле

$$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O = \frac{1000 \cdot 4,23aT_{Zn}}{n},$$

где a — количество раствора $K_4Fe(CN)_6$, идущее на титрование, мл; T_{Zn} — титр раствора $K_4Fe(CN)_6$, выраженный в г Zn ; 4,23 — коэффициент пересчета с Zn на $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; n — количество электролита, взятое для анализа, мл.

Титрование цинка трилоном Б происходит так: фильтрат и промывные воды, содержащие цинк, переносят в мерную колбу на 200 мл, подкисляют H_2SO_4 (1:3) в присутствии метилоранжа и добавляют воду до метки. На титрование берут 100 мл раствора, добавляют 10 мл аммиачного буферного раствора и далее ведут титрование трилоном Б, как описано в методике анализа кислого цинкового электролита.

Для пересчета с Zn на $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ полученный результат умножают на коэффициент 4,23.

После отделения цинка через колонку пропускают два-три раза HCl (1:1) по 20 мл для вытеснения железа, затем промывают три—четыре раза водой. Фильтрат и промывные воды собирают в колбу на 250 мл для определения железа. В раствор бросают пять-шесть кусочков металлического цинка и подогревают до кипения 5—10 мин для восстановления железа до двухвалентного. После охлаждения добавляют 20 мл смеси Циммермана—Рейнгардта и титруют 0,1 н. раствором $KMnO_4$, как при анализе кислого цинкового электролита.

Определение свободной кислотности. В коническую колбу на 250 мл переносят 10 мл раствора и титруют 0,1 н. раствором $NaOH$ в присутствии двух—трех капель метилоранжа до перехода розовой окраски в желтую. Количество миллилитров 0,1 н. раствора $NaOH$, идущее на титрование 10 мл исследуемого раствора, называется свободной кислотностью.

Определение общей кислотности. Раствор в объеме 10 мл титруют 0,1 н. раствором $NaOH$ в присутствии двух-трех капель фенолфталеина до появления розовой окраски. Общая кислотность выражается количеством точек, которое равно числу миллилитров 0,1 н. раствора $NaOH$, затраченных на титрование 10 мл исследуемого раствора с фенолфталеином.

Анализ электролита для щелочного окисления стали

Определение $NaOH$ и Na_2CO_3 . Взятый с разбавлением 1 мл электролита переносят в коническую колбу на 250 мл, добавляют 100 мл воды, две-три капли фенолфталеина и титруют 1 н. раствором HCl до обесцвечивания. Затем прибавляют четыре капли метилоранжа и продолжают титрование до перехода желтой окраски в розовую.

Расчет количества $NaOH$ (г/л):

$$NaOH = \frac{40(a-b)n}{n},$$

где a — количество раствора HCl , затраченное на титрование с фенолфталеином, мл; b — количество раствора HCl , затраченное на титрование с метилоранжем после титрования пробы с фенолфталеином, мл; 40 — коэффициент пересчета на $NaOH$; n — нормальность раствора HCl ; n — количество электролита, взятое для определения, мл.

Расчет количества Na_2CO_3 (г/л):

$$Na_2CO_3 = \frac{106bn}{n},$$

где b — количество раствора HCl , затраченное на титрование с метилоранжем после титрования пробы с фенолфталеином, мл; 106 — коэффициент пересчета на Na_2CO_3 ; n — нормальность раствора HCl ; n — количество электролита, которое взято для титрования, мл.

Определение нитрата натрия $NaNO_2$. Определение производится различными объемными методами. В коническую колбу на 250 мл приливают 40—50 мл 0,1 н. раствора $KMnO_4$, 10 мл H_2SO_4 (1:5) и 0,1—1 мл исследуемого раствора. После перемешивания добавляют отмеренное количество (20—25 мл) 0,1 н. раствора щавелевой кислоты, нагревают до 70 °С и титруют избыток щавелевой кислоты 0,1 н. раствором $KMnO_4$ до появления розовой окраски.

Содержание $NaNO_2$ (г/л) подсчитывают по формуле

$$NaNO_2 = \frac{a+c-34,5bln}{n},$$

где a — количество раствора $KMnO_4$, взятое для анализа, мл; c — количество раствора $KMnO_4$, затраченное на обратное титрование избытка $H_2C_2O_4$, мл; b — количество раствора $H_2C_2O_4$, взятое для анализа, мл; l — соотношение между растворами $KMnO_4$ и $H_2C_2O_4$; 34,5 — коэффициент пересчета на $NaNO_2$; n — нормальность раствора $KMnO_4$; n — количество электролита, взятое для титрования, мл.

Определение нитрата натрия NaNO_3 . Нитрат натрия может быть определен методом определения общего азота. Общий азот определяется восстановлением сплавом Дебарда до аммиака и отгонкой последнего в титрованный раствор кислоты.

Расчет содержания NaNO_3 (г/л) производят по формуле

$$\text{NaNO}_3 = \left[\frac{14(a-bl)n}{n} - 0,203A \right] 6,1,$$

где a — количество раствора H_2SO_4 , взятое в приемник, мл; b — количество раствора NaOH , использованное на обратное титрование, мл; l — соотношение между растворами H_2SO_4 и NaOH ; 14 — коэффициент пересчета на азот; n — количество электролита, взятое на анализ, мл; n — нормальность раствора H_2SO_4 ; 0,203 — коэффициент пересчета с NaNO_2 на азот; A — содержание NaNO_2 в электролите, г/л; 6,1 — коэффициент пересчета с азота на NaNO_3 .

II. КОНТРОЛЬ ПОКРЫТИЙ

1. Контроль внешнего вида покрытий

Контроль внешнего вида электролитических покрытий производят визуальным осмотром при нормальном дневном или искусственном освещении. Освещенность должна быть не менее 300 лк. Необходимость применения для осмотра оптических приборов с указанием кратности увеличения должна быть оговорена в технической документации на изделия. В результате оценки по внешнему виду покрытия изделия относят к одной из следующих групп: годные, дефектные, брак.

Дефектными считаются изделия, требующие снятия недоброкачественного покрытия и его повторного нанесения, а также изделия, требующие доработки без снятия покрытия (например, обработка недополированных участков). К браку относятся: перетравленные изделия; изделия, имеющие механические повреждения; изделия, имеющие очаги коррозии, поры литья и т. п.; изделия, не допускающие переделки со снятием недоброкачественного покрытия. Результаты осмотра оформляются документом.

2. Измерение толщины покрытий

Во многих случаях решающим признаком качества покрытия, которое должно отвечать определенным техническим и экономическим требованиям, является его толщина. В связи с этим определение толщины покрытия является основой его оценки. За последние годы техника измерения толщины покрытий значительно усовершенствовалась. Проблемы измерения, вытекающие из наличия множества комбинаций покрытий и основ, не могут быть решены одним способом и соответственно одним прибором; в различных случаях необходимо выбирать для измерения наиболее подходящую в данном случае методику и приборы. Выбор будет зависеть от многих факторов, рода и формы покрытия и основного металла,

желаемой точности и длительности измерения. Решающим может оказаться допустимость и недопустимость разрушения покрытия или всей детали.

При контроле толщины покрытия следует учитывать, что даже на плоских изделиях толщина слоя металла неодинакова в различных точках; еще большие колебания в толщине на профилированных изделиях. Отсюда вытекает необходимость определения не только средней толщины покрытия, но и минимальной толщины на определенных участках изделия.

Неразрушающие (физические) методы измерения

К физическим методам контроля толщины слоя электролитических покрытий, не связанным с разрушением изделия и покрытия, относятся методы прямого измерения, измерения масс, магнитный, радиоактивный, а также различные оптические методы (поляризационный, интерференционный, метод определения по цвету окраски покрытия, метод светового сечения, теневого сечения и др.).

Метод прямого измерения заключается в измерении размеров изделия до и после покрытия. Измерение производится с помощью микрометра или оптиметра. Микрометр позволяет измерять только значительные толщины покрытий, так как погрешности измерений достигает ± 10 мкм. Иногда применяют одновременную завеску пробного катрда, на котором происходит осаждение покрытия при тех же условиях, что и на изделии. После конца электролиза покрытие с пробного катода сдирают и производят измерение его толщины микрометром. Для этой цели обычно применяют полированную пластинку из нержавеющей стали, алюминия, титана или наносят разделительный слой.

Метод измерения масс заключается во взвешивании детали до и после покрытия. Этот метод применим только для мелких изделий, которые могут быть взвешены и измерены с достаточной степенью точности.

Расчет толщины покрытия может быть произведен по следующей формуле:

$$h_{cp} = \frac{P}{Sd10^4},$$

где h_{cp} — толщина покрытия, мм; S — поверхность, дм^2 ; d — плотность, кг/м^3 ; P — масса покрытия, г.

Прибыль в массе 1 г металла на квадратный дециметр поверхности соответствует следующей толщине покрытий (в мкм):

Цинк	14,3	Хром	15,4
Кадмий	11,6	Олово	13,7
Медь	11,2	Серебро	9,5
Никель	11,5	Золото	5,1

Отрывной магнитный метод основан на измерении силы отрыва магнита от поверхности испытуемой детали. Приборы, основанные на отрывном магнитном методе измерения толщины покрытия, делятся на:

а) приборы с постоянными магнитами, сила отрыва от детали (или притяжения) которых измеряется при помощи пружинных динамометров;

б) приборы с электромагнитами, сила отрыва которых от детали измеряется по изменению тока намагничивания.

Метод следует применять для контроля толщины покрытий непосредственно в производственных условиях при серийном и массовом выпуске изделий, в случае, когда идут однотипные детали из ферромагнитного материала с более или менее постоянными магнитными свойствами. Данный метод рекомендуется применять для измерения толщины немагнитных покрытий на ферромагнитной основе или же в случае резкого различия их магнитных свойств.

Измеренная сила притяжения магнита является функцией толщины покрытия. При ферромагнитных покрытиях (никель или железо) на немагнитном основном металле сила притяжения магнита увеличивается с ростом толщины покрытия; при немагнитных или никелевых покрытиях по стали сила притяжения уменьшается с возрастанием толщины покрытия.

На результаты измерений заметное влияние оказывают структура покрытия, степень шероховатости покрытия, термическая обработка и т. д. Поэтому магнитный метод может быть рекомендован для контроля продукции лишь при наличии чистой механической обработки покрываемых изделий. Толщина покрытия на испытуемых деталях определяется по эмпирическим градуировочным кривым, построенным для данного прибора по специальным эталонам с известной толщиной слоя покрытия.

Толщиномеры, основанные на магнитном отрывном методе, просты по конструкции, большинство из них портативны. Некоторые из них освоены отечественной промышленностью (толщиномер конструкции П. С. Акулова, ИТП, приборы карандашного типа). Пределы измерения этими приборами 0—50 мкм. Наибольшая погрешность измерения достигает $\pm 10\%$, продолжительность измерения — 5—6 с.

В условиях крупносерийного и массового производства, при покрытии однотипных деталей с однородными свойствами и технологической подготовкой, приборы, основанные на магнитном отрывном методе, являясь по сравнению с другими наиболее компактными, могут быть рекомендованы для производства контроля покрытий непосредственно в цеховых условиях.

Индукционный магнитный метод основан на измерении магнитного потока, проходящего в сердечнике электромагнита. Величина магнитного потока так же, как и сила притяжения магнита, является функцией толщины покрытий. При контроле толщины немагнитного покрытия на крупных стальных деталях с различными магнитными свойствами целесообразно применение приборов, основанных на изменении магнитного потока в цепи.

Приборы, основанные на индукционном методе измерения толщины покрытий, можно подразделить на две группы:

а) приборы, конструктивно приспособленные для автоматизированного контроля, что чрезвычайно важно в современных условиях серийного выпуска деталей;

а) приборы для неавтоматизированного контроля.

К индукционным приборам относится прибор ТПО, при помощи которого можно вести автоматизированный контроль толщины покрытий на мелких деталях в условиях их массового производства. Прибор ТПО предназначен для измерения толщины немаг-

нитных и слабомагнитных (никелевых) покрытий на изделиях, изготовленных из ферромагнитных материалов.

Наиболее широко распространены и выпускаются серийно приборы типа МИП-10 и МТ. Имеется также толщиномер по стали ТС-1.

Указанные приборы имеют датчики переносного типа, позволяющие измерять толщину покрытия на разнообразных деталях, а также на труднодоступных участках и в отверстиях. Компенсация влияния магнитных свойств, формы и габаритов деталей на показания приборов достигается установкой юла по детали без покрытия, подобной контролируемой.

Сущность электромагнитного метода (вихревых токов) сводится к следующему. Если изделие из металла поместить в переменное электромагнитное поле, создаваемое катушкой индуктивности, то в поверхностном слое изделия появляются вихревые токи, поле которых, взаимодействуя с полем катушки, приводит к изменению ее полного сопротивления. Величина этого изменения зависит от размеров, конфигурации, качества поверхности изделия и электрофизических свойств материалов покрытия и изделий, а также от конструктивного исполнения прибора. Измеряя полное сопротивление катушки датчика с помощью специальных измерительных и усилительных схем, можно контролировать параметры изделия, в частности толщину покрытия.

Приборами, основанными на методе вихревых токов, наиболее целесообразно контролировать толщину немагнитных металлических, слабомагнитных (никелевых) и неметаллических покрытий, нанесенных на немагнитные металлы, и немагнитных металлических покрытий, нанесенных на металлы (диэлектрики). Серийно выпускаются вихревые толщиномеры марок ВТ-30Н и ВТ-40НЦ. Особенно хорошие результаты получены при применении этого метода определения толщины серебряных покрытий на бронзе.

Радиоактивный метод основан на обратном рассеянии (отражении) β -излучения. Мерой интенсивности отраженного (рассеянного) излучения служит ток, возникающий в ионизационной камере. С увеличением толщины основного металла изделия интенсивность отраженного β -излучения (ионизационный ток) растет сначала линейно, затем рост начинает замедляться и наступает насыщение. Значение толщины насыщения определяется физической природой отражателя и энергией излучения. При увеличении атомного номера отражателя интенсивность отраженного излучения также увеличивается.

Для использования отраженного β -излучения требуется наличие трех условий:

1) толщина детали должна быть больше толщины насыщения;

2) толщина покрытия должна быть меньше толщины насыщения;

3) атомный номер металла покрытия должен отличаться от атомного номера металла основы не менее, чем на 2.

Отечественной промышленностью выпускается изотопный β -микрометр, применяемый в основном для измерения толщины покрытий драгоценными металлами. Имеются также импортные приборы («Betameter», «Betaskop»). Пределы измерения приборами, выпускаемыми отечественной промышленностью, достигают 0—100 мкм.

Достоинствами этого метода являются: возможность контроля покрытий без контакта с поверхностью детали, длительный срок службы датчиков, возможность автоматизации процесса контроля.

Оптические методы рекомендуются применять в основном для измерения толщин тонкослойных покрытий, обладающих хорошими оптическими свойствами и нанесенных на хорошо подготовленные поверхности подложки. При этом определение толщины пленок во многом зависит от точности установления показателя преломления света прозрачными средами. Методы основаны на измерении уступа, образованного краем покрытия с основным металлом, способом светового сечения или растровым способом с помощью оптических микроскопов. Методы применимы для измерения толщин покрытий от 1 до 40 мкм с коэффициентом отражения не менее 0,3. Измерение толщины аниодно-окисного покрытия производится без разрушения покрытия путем измерения расстояния между изображением световых потоков, отраженных от поверхности покрытия и основного металла.

Уступ может быть получен в процессе получения покрытия путем изоляции любым способом небольшого участка основного металла. После удаления изоляционного материала измеряется толщина покрытия. Уступ может быть также получен после получения покрытия растворением небольшого участка покрытия с предварительной изоляцией остальной поверхности. Для растворения покрытий применяют те же растворы, что и для метода снятия (см. табл. 2). Относительная погрешность метода $\pm 10\%$.

В специальной литературе и некоторых руководящих материалах упоминается целый ряд оптических методов, пригодных для контроля толщины покрытий: поляризационный метод; метод определения толщины по окраске покрытий; интерференционный метод; метод светового сечения; метод теневого сечения. Однако большинство оптических методов и приборов не получили широкого распространения для определения толщины электролитических покрытий и используются иногда лишь в лабораторных условиях для проведения специальных исследовательских работ.

Методы измерения толщины с разрушением изделия

Методы контроля толщины покрытия с разрушением изделия делятся на химические, вызывающие разрушения только покрытия, и физические, при применении которых нарушается целостность не только покрытия, но и самого изделия. Применяемые в настоящее время химические методы могут быть рекомендованы лишь в том случае, если по производственным условиям допускается разрушение нанесенных на изделия покрытий, что неизбежно связано с потерей некоторой части готовых изделий.

Химические методы применяются для выборочного контроля толщины наиболее часто применяемых металлопокрытий. Погрешность измерения химическими методами по сравнению с другими значительна и может достигать $\pm 30\%$, большая погрешность получается при контроле тонкослойных покрытий. Всем химическим методам присуща весьма низкая производительность. При использовании химических методов возможность автоматизации процесса контроля толщины покрытий в условиях серийного и массового изготовления деталей практически исключается.

К группе физических разрушающих методов относятся: металлографический, метод хорды и спектральный метод. При применении этих методов разрушению подвергается как покрытие, так и материал основы. Указанные методы являются лабораторными и могут быть рекомендованы только для выборочного контроля в специальных условиях.

Гравиметрический метод заключается в растворении покрытия в таком растворе, который не повреждает основного металла. Растворение может быть химическим или электрохимическим. Толщину покрытия при этом определяют по его массе. Существует два способа определения массы покрытия: взвешивание детали до и после снятия покрытия и аналитический. При первом способе применяется следующая последовательность операций: деталь обезжиривают венской известью, промывают и тщательно высушивают в сушильном шкафу при температуре 105—120 °С.

После охлаждения деталь взвешивают и погружают в соответствующий раствор до полного растворения покрытия. Затем деталь промывают водой, вновь высушивают в сушильном шкафу и после охлаждения взвешивают.

Среднюю толщину покрытия $h_{\text{ср}}$ (мкм) рассчитывают по следующей формуле:

$$h_{\text{ср}} = \frac{(P_1 - P_2) 10^7}{Sd},$$

где P_1 и P_2 — масса детали до и после снятия покрытия, г; S — поверхность детали, см^2 (находится расчетом); d — плотность металла покрытия, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Взвешивание производят на аналитических весах с точностью до 0,0001 г или на технических с точностью до 0,01 г в зависимости от массы и размера детали.

При втором способе деталь вначале обезжиривают венской известью, промывают водой и погружают в раствор, в котором выдерживают до полного растворения покрытия. Затем деталь извлекают из раствора и снова промывают в воде; промывную воду присоединяют к раствору. Раствор переводят в мерную колбу и доводят объем колбы до метки. С помощью пипетки отбирают из колбы определенное количество раствора и подвергают его анализу на содержание металла покрытия в пробе по определенной методике.

Среднюю толщину покрытия $h_{\text{ср}}$ (мкм) рассчитывают по следующей формуле:

$$h_{\text{ср}} = \frac{P 10^7}{Sd},$$

где P — масса металла покрытия в пробе по анализу, г.

Составы растворов и режимы процессов для определения толщины покрытия методом снятия приведены в табл. 1 (химическое снятие) и табл. 2 (электрохимическое снятие).

Метод снятия применяется, как правило, для очень мелких деталей (крепеж, тонкая проволока диаметром менее 1,5 мм и т. п.), конфигурация которых не позволяет применить другие методы измерения. Для деталей более крупных размеров метод снятия применяют только в тех случаях, когда появляется необходимость определять не местную (или не только местную), но и среднюю

Растворы для определения толщины покрытия методом химического снятия

Вид покрытия	Основной металл или металл подслоя	Компоненты раствора	Концентрация компонента, г/л	Температура раствора, °С	Способ определения
Цинковое	Сталь	Кислота серная Кислота соляная Нитрат аммония	50 20	18—25	По разности масс
Кадмиевое	Сталь	Насыщенный раствор	Насыщенный раствор		
Медное	Сталь	Ангидрид хромовый Аммоний сернокислый	275 110	18—25	По разности масс
Никелевое (в том числе химическое)	Сталь	Кислота серная (плотность 1,84) Кислота азотная (плотность 1,41) Железо сернокислое закисное Кислота азотная (плотность 1,41)	1 объемная часть 2 объемные части 20 —		
Хромовое	Алюминий и его сплавы	Кислота азотная (плотность 1,19) Вода дистиллированная	1 объемная часть 1 объемная часть	20—40	По разности масс
Хромовое	Никель, медь и ее сплавы	Кислота соляная Трехокись сурьмы	366 20	18—25	
Серебряное	Сталь	Кислота азотная (плотность 1,41) Кислота серная (плотность 1,84)	1 объемная часть 19 объемных частей		Химический анализ на се-ребро

Оловянное, свинцовое, сплав олово—свинец, олово—висмут	Сталь	Кислота борфтористоводородная (плотность 1,15) Перекись водорода (30 %-ная) Вода дистиллированная	10 мл 2,5 мл 90 мл	18—25	По разности масс
	Сталь	Ангидрид хромовый Аммоний сернокислый Кислота винная (50 %-ная) Кислота азотная (плотность 1,41)	275 110 3 объемные части 1 объемная часть		
Оловянное, сплав олово—висмут	Омедненная сталь, медь и ее сплавы	а) Свинец уксуснокислый Гидроксид натрия б) Соляная кислота (плотность 1,19)	80 135 —	Кипение 18—25	По разности масс
	Свинцовое	Кислота сульфаминовая Перекись водорода (30 %-ная) Вода дистиллированная	150 50 мл 1000 мл	50—70	
Анодно-оксидное	Алюминий и его сплавы	Кислота ортофосфорная (плотность 1,68) Ангидрид хромовый	35 мл/л 20	90—100 40	По разности масс
	Фосфатное Хроматное	Гидроксид натрия Кислота соляная (плотность 1,19)	200 125 мл/л	18—25	

Примечания: 1. Раствор для снятия оловянных покрытий растворяет только слой чистого олова; железоловянистый сплав, полученный диффузией олова в железо при оплавлении в глицерине, не растворяется. 2. Плотность пленки окиси алюминия — 3,42.

Таблица 2

Растворы для определения толщины покрытия
методом электрохимического снятия

Вид покрытия	Оснoвной металл или металл подслоя	Состав раствора	
		компоненты	концентрация, г/л
Цинковое	Сталь, медь и ее сплавы Алюминий и его сплавы	Натрий сериоокислый или натрий хлористый	200—250 90—110
Кадмиевое	Сталь, медь и ее сплавы Алюминий и его сплавы Никель	Калий йодистый	90—110
Медное	Сталь, никель, алюминий и его сплавы	Нитрат аммония	700—800
Никелевое	Сталь, медь и ее сплавы Алюминий и его сплавы	Нитрат аммония Аммоний роданистый	350—400 40—50
Хромовое	Сталь, никель, цинк и его сплавы Медь и ее сплавы	Кислота серная	110—130
Оловянисте-сплав олово—висмут	Сталь, медь и ее сплавы, никель	Кислота соляная	85—100
		Кислота соляная	85—100
Свинцовое	Сталь, медь и ее сплавы, никель	Натрий уксуснокислый	200
		Аммоний уксуснокислый	200
Сплав олово—свинец	Сталь, медь и ее сплавы, никель	Кислота борфтористоводородная	15—20
		Нитрат аммония	700—800
		Калий роданистый	190—200
Серебряное, сплав серебро—сурьма	Сталь, медь и ее сплавы Медь и ее сплавы		

определенного промежутка времени каплями раствора (при этом используют капельницу с внутренним диаметром капилляра 1,5—2 мм). Операцию повторяют до тех пор, пока на месте снятых фильтровальной бумагой капель не обнажится сплошной участок основного металла.

В отличие от метода снятия, позволяющего определить среднюю толщину слоя покрытия, капельный метод позволяет определить местную толщину, т. е. толщину слоя на определенном участке поверхности изделия. Этот метод имеет следующие недостатки: отдельные капли неравноценны в отношении количества растворимого ими металла; испытание продолжается длительное время, особенно в случае покрытий с большой толщиной.

Капельный метод непригоден для измерения толщины покрытия на сложных профилированных и мелких деталях, так как капля раствора не может удержаться требуемое время на испытываемом участке и растекается. Метод, хотя и прост по технике выполнения, но дает значительные ошибки в определении толщины, особенно при тонких слоях покрытий. Неточность этого метода объясняется тем, что на скорость растворения оказывает большое влияние анизотропность кристаллов и изменение характера граней кристаллов по мере растворения покрытия. Поэтому различная структура покрытия, его пористость, качество обработки поверхности — все это значительно сказывается на результатах измерения толщины покрытия.

Точность данного метода для покрытия толщиной 2 мкм и более колеблется в пределах $\pm 30\%$. Техника проведения испытаний и применяемые растворы подробно изложены в ГОСТ 9.302—79.

Струйный метод так же, как и капельный, предназначен для определения местной толщины покрытий на поверхностях, площадь которых не менее 0,3 см². Метод струи не применяют для деталей, профиль которых препятствует стеканию раствора.

Толщина покрытия струйным методом определяется по продолжительности действия растворителя, подаваемого с определенной скоростью на поверхность контролируемой детали.

Существует два варианта струйного метода: струйно-периодический — расчет толщины покрытий производят по времени, затраченному на растворение покрытия, и струйно-объемный — толщина покрытия рассчитывается по объему раствора, израсходованного на растворение покрытия.

Струйно-периодический вариант может быть выполнен методом прямого наблюдения или электроструйным нуль-методом.

При измерении применяют установку (рис. 1), состоящую из капельной воронки 5 с краем 6. К нижнему концу воронки присоединяют при помощи резиновой трубки 7 капиллярную трубку 8, из которой должен подаваться раствор на поверхность образца 9. Капиллярная трубка 8 представляет собой толстостенную стеклянную (барометрическую) трубку длиной 120 \pm 5 мм с внутренним диаметром 1,5—2 мм. Капиллярную трубку калибруют таким образом, чтобы при полном открывании крана 6 при постоянном давлении и температуре 18—20 °С за 30 с из воронки вытекало 10 \pm 0,1 мл дистиллированной воды.

Постоянное давление устанавливают посредством стеклянной трубки 4, вставленной через пробку 3 в горлышко воронки и имеющей отверстие 2 для воздуха, поступающего в воронку. Нижний конец

толщину покрытий, например для проверки точности соблюдения режима процесса. Точность данного метода $\pm 5\%$.

Разновидностью метода снятия является кулонометрический метод определения толщины покрытия. В этом случае покрытие снимается с подложки электролитическим способом при анодной поляризации и количество металла в покрытии определяется по количеству электричества, необходимого для его снятия. Признаком окончания процесса снятия покрытия может служить скачок потенциала испытуемого электрода.

В настоящее время имеются отечественные и импортные приборы, основанные на измерении толщины покрытий кулонометрическим методом. Это ТЭ-2, АМИ 1521, «Thicknessmeter», микрокулонометрический толщиномер. Большим преимуществом этих приборов является то, что они единственные из всех применяемых толщиномеров позволяют определять толщину многослойных покрытий. Измерения с их помощью ведутся в соответствии с инструкциями к приборам.

Капельный метод заключается в том, что покрытие растворяется последовательно наносимыми и выдерживаемыми в течение

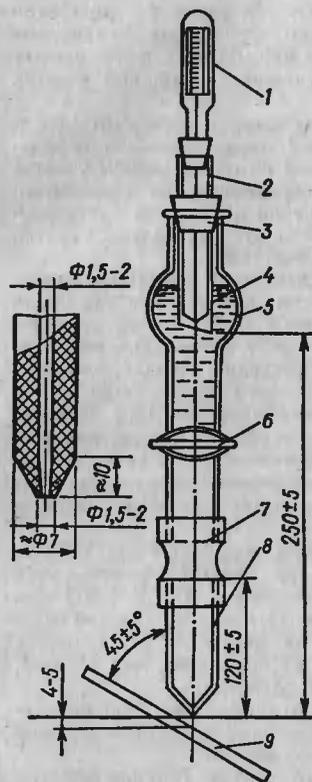


Рис. 1. Схема установки для струйно-периодического метода: 1 — термометр; 2 — отверстие для воздуха; 3 — пробка; 4 — стеклянная трубка; 5 — капельная воронка; 6 — кран; 7 — резиновая трубка; 8 — капиллярная трубка; 9 — испытуемый образец

Перед началом измерения отмечают температуру раствора, а в момент открывания крана одновременно включают секундомер; через некоторое время кран закрывают, останавливают секундомер и смотрят, не изменилась ли окраска поверхности в месте падения струи. Если окраска не изменилась, то снова открывают кран и включают секундомер. Так поступают до тех пор, пока в месте падения струи не появится признак окончания измерения. Применяемые растворы и признаки окончания измерения, так же как и для капельного метода, приведены в ГОСТ 9.302—79.

этой трубки должен находиться в растворе в постоянном положении на расстоянии 250 ± 5 мм от конца капиллярной трубки 8. В трубку 4 вставлен термометр 1.

Подготовку прибора для измерения производят следующим образом: воронку 5 на три четверти наполняют приготовленным раствором, открывают край 6 аэорки и заполняют капиллярную трубку 8. Закрывают кран. Горлышко воронки закрывают резиновой пробкой 3. Открывают вновь кран и дают возможность раствору вытекать из воронки до тех пор, пока не начнется равномерное засасывание пузырьков воздуха в воронку через трубку 4, что указывает на установившееся в ней постоянное давление. Для удаления пузырьков воздуха из резиновой соединительной и капиллярной трубок сжимают соединительную трубку 7 при открытом кране 6.

Перед началом работы проверяют скорость истечения раствора капиллярной трубки. Подготовленный описанным образом прибор укреплен с помощью штатива так, чтобы конец капиллярной трубки был расположен на расстоянии 4—5 мм от испытуемой поверхности и чтобы угол между осью капилляра и поверхностью детали, или, в случае криволинейной поверхности, касательной к этой поверхности, составлял $45 \pm 5^\circ$. Чтобы избежать растекания и разбрызгивания раствора, к детали, возможно ближе к месту испытания, приставляют стеклянную палочку, по которой использованный раствор должен стекать в приемник.

При последующих измерениях, когда известно примерное количество секунд, в течение которых растворяется данное покрытие, перерывы в измерении делают возможно реже. Число секунд, в течение которых действует струя, суммируют.

При измерении толщины многослойных покрытий отдельно отмечают время, затраченное на растворение каждого слоя покрытия, и ведут подсчет толщины, как указано ниже. После работы прибор промывают и наполняют дистиллированной водой.

Толщину покрытия h определяют по формуле

$$h = h_1 t,$$

где h_1 — толщина покрытия, снимаемая за 1 с, мкм; t — время, затраченное на растворение покрытий, с.

Струйно-объемный вариант заключается в определении объема раствора, израсходованного на растворение покрытия под действием струи, вытекающей из бюретки с определенной скоростью ($10 \pm 0,5$ мл в течение 30 с) и падающей на поверхность детали под углом 45° .

При измерении применяют установку, состоящую из бюретки вместимостью 50 мл с ценой деления 0,1 мл со стеклянным краном, к которому при помощи резиновой трубки присоединяют капиллярную трубку. Капиллярную трубку калибруют таким образом, чтобы при полном открывании крана за 30 с при температуре $10-20^\circ\text{C}$ вытекало из бюретки $10 \pm 0,1$ мл дистиллированной воды. При измерении фиксируют температуры раствора и открывают полностью кран бюретки. Через некоторое время кран закрывают и смотрят, не изменилась ли окраска поверхности в месте падения струи. Если окраска не изменилась, то повторяют действие до изменения окраски.

При измерении многослойных покрытий отдельно отмечают объем, затраченный на растворение каждого слоя покрытия; объемы раствора, затраченные на растворение покрытия, суммируют и ведут подсчет толщины h следующим образом:

$$h = h_v V,$$

где h_v — толщина покрытия, растворяемая 1 мл раствора, мкм; V — объем раствора, затраченный на определение толщины, мл.

За результат измерения принимают среднее арифметическое значение трех измерений. При расчете толщины в формулу вводят поправочные коэффициенты в виде множителя: для кадмиевых покрытий из серноокислых электролитов — 0,7; для медных покрытий из цианистых электролитов — 1,35; для всех остальных случаев — 1. Погрешность измерения при струйно-объемном варианте при толщинах покрытия более 2 мкм (цинка, кадмия и никеля — до 30 мкм, меди 50 мкм) колеблется в пределах $\pm 15\%$.

Металлографический метод основан на определении толщины покрытия на поперечном шлифе при увеличении и применим для определения местной толщины однослойных и многослойных электролитических и анодно-окисных покрытий, главным образом как арбитражный. Метод заключается в измерении с помощью микроскопа толщины покрытия на поперечном срезе детали. Допускается применение металлографических микроскопов всех типов. Рекомендуемые увеличения: 500—1000-кратное для покрытий толщиной более 20 мкм.

Составы для травления шлифов при определении толщины покрытий металлографическим методом

Вид покрытия	Основной металл или металл подслоя	Компоненты раствора	Концентрация компонента	Металл, подвергаемый травлению
Цинковое, кадмиевое, никелевое	Сталь, цинк и его сплавы	Ангидрид хромовый Натрий сернокислый	200 г/л 15 г/л	Кадмий и цинк
Никелевое	Медь и ее сплавы, медный подслоя на стали, цинке и его сплавах	Аммиак водный (0,9) Перекись водорода (3 %-ная)	1 объемная часть 1 объемная часть	Медь
Никелевое Хромовое	Сталь	Кислота азотная (плотность 1,41) Спирт этиловый	5 мл/л 95 мл/л	Сталь
Никелевое медное, серебряное	Алюминий	Кислота фтористоводородная (плотность 0,99) Вода дистиллированная	0,05 мл/л 99,5 мл/л	Алюминий
Серебряное	Сталь, медь и ее сплавы	Аммиак водный (0,9) Перекись водорода (3 %-ная) Вода дистиллированная	60 мл/л 15 мл/л 25 мл/л	Серебро
Оловянное	Сталь	Кислота пикриновая Спирт этиловый	4 г/л 96 г/л	Сталь
Оловянное	Медь и ее сплавы	Аммиак водный (0,9) Перекись водорода (3 %-ная)	1 объемная часть 1 объемная часть	Медь
Свинцовое	Сталь	Железо хлорное Кислота соляная (плотность 1,19) Вода дистиллированная	10 г/л 2 мл/л 95 мл/л	Сталь

Операции для получения микрошлифа складываются из поперечного разреза покрытия, его шлифования, полирования и травления. Для предотвращения отслаивания покрытия, а также во избежание завала кромок деталь покрывают слоем другого металла толщиной не менее 20—30 мкм, который должен обладать достаточной твердостью, прочностью сцепления с металлом покрытия, а также отличаться от него по цвету. Кроме того, выбранный защищающий слой должен по возможности электрохимически мало отличаться от измеряемого слоя. Например, в случае определения толщины никелевых или цинковых покрытий можно наносить медное покрытие вначале из цианистого электролита (толщиной 2—5 мкм), а затем из кислого электролита (не менее 15—20 мкм). Для защиты медных покрытий применяют никель. Окисные пленки на алюминии и его сплавах, а также хромовые покрытия не покрывают защитным слоем. Иногда для предотвращения завала кромок, а также в целях увеличения опорной поверхности шлифов вместо осажденных гальваническим способом защитных покрытий применяют заливку образца легкоплавкими металлическими сплавами (например, сплав Гутри, Вуда, Розе, третник и др.) или органическими соединениями (оргстекло, полистирол и др.).

Срез должен быть отшлифован и отполирован известными способами с последовательным применением все более и более тонких абразивов: крупный напильник, бархатный напильник, наждачная бумага от крупнозернистой к мелкозернистой. Во избежание смазывания металлов следует обработку шлифа вести под углом 45° к покрытию, а не вдоль и поперек покрытия. Переходить к следующей стадии шлифования можно только тогда, когда следы предыдущей окончательно стерлись.

Окончательная отделка шлифа — полирование производится на мягком сукне или авиационном войлоке (кордном фетре), натянутом на диски. Для твердых покрытий число оборотов диска в минуту составляет обычно 700—750. Для мягких покрытий — 250. Полирование рекомендуется производить на пастах ГОИ. Продолжительность обработки шлифа на пастах ГОИ следующая: на грубой 7—10 мин; на средней 4—7 мин; на тонкой 1—3 мин. После механического обычно применяют электрополврование.

Для получения наибольшего контраста между покрытием и смежными металлами применяется травление или электротравление шлифа. Рекомендуемые составы растворов для травления шлифа представлены в табл. 3. Перед травлением, а также после него, шлифы необходимо промывать водой и высушивать спиртом и фильтровальной бумагой. Подготовленные таким образом шлифы могут быть применены для определения толщины покрытия.

Производят не менее трех измерений по всей длине шлифа. За конечный результат принимают среднее арифметическое значение трех измерений. Вследствие трудоемкости данный метод не может быть рекомендован для осуществления текущего цехового контроля, он может быть использован для проверки равномерности покрытия и для изучения структуры электролитических покрытий.

Метод хорды и спектральный метод сложны по исполнению, дают относительно большие погрешности в результатах и не могут быть рекомендованы для широкого практического использования. Их подробное описание можно найти в специальной литературе.

Термоэлектрический метод может быть применен для определения толщины металлических покрытий на металлической основе, т. е. пригоден для большинства электролитических покрытий, в том числе никелевого на стальной основе.

Сущность метода заключается в следующем: при нагреве места соединения покрытия с основным металлом возникает термоэлектродвижущая сила (ТЭДС), зависящая от сочетаний металлов и температуры нагрева. При строгом соблюдении одинаковых условий нагрева чем толще слой покрытия, тем ниже окажется температура места соединения (спая), а следовательно, и возникающая при

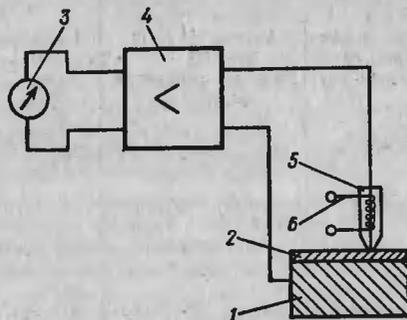


Рис. 2. Принципиальная схема термоэлектрического метода:
1 — основа; 2 — металлическое покрытие; 3 — электроизмерительный прибор; 4 — усилитель постоянного тока; 5 — щуп; 6 — нагревательный элемент щупа

этом ТЭДС. Измеряя с помощью специального электроизмерительного прибора ТЭДС, увеличенную усилителем постоянного тока, можно определить толщину покрытия.

Принципиальная схема метода представлена на рис. 2. Для его осуществления необходимо соблюсти следующие условия:

а) для каждого сочетания материала покрытия и основы необходима индивидуальная и тщательная тарировка прибора по соответствующим мерным образцам;

б) факторы, влияющие на точность измерения толщин покрытий (температура нагревателя, давление, площадь контактирования его с деталью и т. д.), должны быть по возможности постоянными;

в) контактируемая с измеряемой деталью часть нагревателя — щупа должна быть изготовлена из того же материала, что и покрытие, в противном случае в месте соединения покрытия со щупом образуется новый спай с дополнительным источником возникновения ТЭДС.

Тепловой и ультразвуковой методы не нашли пока распространения в практике и могут быть использованы только для специальных целей.

Коррозионная стойкость покрытия, а следовательно, и возможность применения его в той или иной области зависят от его беспористости. Поэтому при оценке защитных свойств катодных покрытий определение их пористости имеет большое значение.

Обычно порами называют макро- или микроканалы, образующиеся в покрытиях металлов, полученных электролитическим путем. По размерам поры делятся на микропоры (радиус менее 1,5 нм), макропоры (радиус свыше 0,1 мкм) и поры, промежуточные по размеру.

Образование макропор может быть обусловлено наличием непроводящих участков на поверхности основного металла или подслоя, например пузырьков водорода, частиц полировочной пасты при плохом обезжиривании, оседанием шлама в процессе электролиза и т. д. Поры образуются в основном в связи со структурными особенностями электролитического покрытия. Поры появляются также под действием внутренних напряжений, возникающих в покрытии.

Поры могут быть сквозными, т. е. доходящими до основного металла или подслоя, или замкнутыми; они могут иметь разнообразную форму (точечная, канальчатая пористость) и значительно отличаться по своим размерам. Обычно размеры пор невелики, а поэтому они не могут быть различимы невооруженным глазом. Наличие в электролитических покрытиях пор различного характера и размера одновременно затрудняет получение качественной и количественной характеристики пористости. Существует несколько методов определения пористости защитных и защитно-декоративных покрытий, а также износостойких хромовых покрытий.

Определение пористости защитных и защитно-декоративных покрытий

Коррозионные методы являются наиболее простыми и распространенными и заключаются в том, что для выявления пор производится обработка испытуемого образца специальным раствором, который, не действуя на металл покрытия, реагирует через поры с металлом основы, образуя хорошо видимые продукты реакции. Полученные таким образом точки коррозии подсчитывают, наблюдая их невооруженным глазом или при увеличении (через лупу или в поле зрения микроскопа). Продуктами реакции могут являться точки коррозии на поверхности при испытании в атмосферных условиях или в камерах влажности или соленого тумана, пузырьки выделяющегося газа при погружении испытуемого образца в раствор и т. п.

Наиболее распространенным можно считать метод обнаружения пор при помощи реактивов, дающих с основным металлом окрашенные соединения. Универсальным реагентом в этом отношении является раствор красной кровяной соли $K_3Fe(CN)_6$ (железосинеродистый калий), который, реагируя с ионами железа, образует турбулеву синь, с ионами меди — железосинеродистую медь, а с ионами никеля — железосинеродистый никель. Индикатор — железосинеродистый калий — применим для определения пористости медных, никелевых, хромовых, оловянных, свинцовых, серебряных и золотых покрытий.

Способы проведения испытаний могут быть различными. В некоторых случаях испытуемый образец погружают на некоторое время в электролит, затем его вынимают и подсчитывают число появившихся окрашенных точек. Иногда испытуемую поверхность не погружают в электролит, а смачивают посредством тампона. Наиболее распространен метод наложения. На изделия с покрытием накладывают фильтровальную бумагу, смоченную специальным раствором, или пасту определенного состава.

Метод наложения фильтровальной бумаги применим для определения пористости катодных металлических покрытий на стали, меди и ее сплавах, на деталях простой формы, если профиль детали допускает наложение фильтровальной бумаги (табл. 4). На обезжиренную поверхность детали накладывают фильтровальную бумагу, пропитанную раствором специального состава. Бумагу накладывают таким образом, чтобы между поверхностью детали и бумагой не оставалось пузырьков воздуха. После снятия бумаги с отпечатками пор в виде точек или пятен промывают

Таблица 4

Растворы для определения пористости покрытия методом наложения

Вид покрытия	Основной металл или металл под-слоя	Компоненты раствора	Концентрация, г/л	Время выдержки раствора, мин	Признак пористости
Хромовое однослойное и многослойное (никель—хром, медь—никель—хром)	Сталь	Калий железосинеродистый	10		Синие точки—поры до стали
Хромовое однослойное и многослойное (никель—хром)	Медь и ее сплавы	Аммоний хлористый Натрий хлористый	30	10	Красно-бурые точки—поры до меди Желтые точки—поры до никеля
			60		
Никелевое однослойное	Сталь	Калий железосинеродистый	10	5	Синие точки—поры до стали
	Медь и ее сплавы	Натрий хлористый	20	10	Красно-бурые точки—поры до меди

Вид покрытия	Основной металл или металл под-слоя	Компоненты раствора	Концентрация, г/л	Время выдержки раствора, мин	Признак пористости
Никелевое многослойное (медь—никель, никель—медь—никель)	Сталь	Калий железосинеродистый Натрий хлористый	10	10	Синие точки—поры до стали Красно-бурые точки—поры до меди Желтые точки—поры до никеля
			20		
Медное	Сталь			20	Синие точки—поры до стали
Оловянное	Сталь	Калий железосинеродистый Натрий хлористый	10	60	Синие точки—поры до стали
			5		

струей дистиллированной воды и просушивают на чистом стекле. При испытании медных покрытий бумагу снимают через 20 мин, при испытании однослойных никелевых покрытий, осажденных на сталь,—через 5 мин и при испытании всех остальных типов покрытий, кроме оловянных,—через 10 мин.

Для выявления пор, доходящих до меди и латуни, фильтровальную бумагу с отпечатками пор после промывки накладывают на чистое стекло и на нее равномерно наносят раствор железистосинеродистого калия $K_3Fe(CN)_6$ (40 г/л). При этой обработке желтые точки (следы никеля) исчезают, после чего бумагу промывают струей воды и сушат на стекле. Оставшиеся на бумаге красно-бурые и синие пятна—следы пор до меди и стали подсчитывают. При определении сквозных пор до никеля бумагу дополнительно обрабатывают аммиачным раствором диметилглиоксима (2 г диметилглиоксима в 1 л 12,5 %-ного водного раствора аммиака).

После образования в местах пор точек или пятен ярко-розового цвета, характерного для никеля, фильтровальную бумагу промывают струей воды и сушат на стекле. При этой обработке следы пор до стали и меди бледнеют и не мешают подсчету числа пор до никеля.

Указанные составы индикаторов можно применять также при проверке пористости серебряных и золотых покрытий на меди.

латуни и никеле. Пористость золотых покрытий на меди и латуни с большей точностью определяется при испытаниях под стеклянным колпаком в среде влажного воздуха с присутствием сероводорода (содержание сероводорода — 1 % по объему). При таком испытании в местах пор на золотом покрытии образуются темно-коричневые пятна.

Определение пористости покрытий с верхним слоем хрома производят не ранее, чем через 30 мин после окончания процесса хромирования. В случае очень пористых хромовых покрытий по омедненной стали, меди и ее сплавам следы пор до меди и латуни неполностью отпечатываются на бумаге, поэтому следует считать красно-бурые точки на самой детали. Следы пор определяют невооруженным глазом.

Метод нанесения паст применим для определения пористости металлических покрытий на стали, меди, алюминии, цинке и их сплавах и неметаллических неорганических покрытий на алюминии и его сплавах на деталях любой формы и габаритов; особенно целесообразно применение этого метода для сложнопрофилированных деталей. Детали обезжиривают, затем кистью, пульверизатором, окуномением или другим способом наносят на поверхность изделия пасту. Составы паст и способы приготовления приведены в ГОСТ 9.302—79. Паста должна быть нанесена равномерным слоем; выдерживают ее на поверхности не более 10 мин. Расход пасты 0,5—1,0 г/дм².

После проведения контроля пасту удаляют промывкой детали проточной дистиллированной водой, деталь сушат и производят повторное определение на том же участке поверхности и подсчитывают число окрашенных участков, соответствующих числу пор. За конечный результат принимают среднее арифметическое значение трех измерений. Полученную пористость относят к единице поверхности. Метод отличается высокой чувствительностью.

Для мелких профилированных деталей при определении пор, доходящих до стали, рекомендуют применять метод заливки раствором. Метод заключается в том, что испытуемую деталь заливают раствором, в состав которого кроме железосинеродистого калия (10 г/л) и хлористого натрия (15 г/л) входит желатина (20 г/л).

Приготовление раствора производят следующим образом: 20 г желатины заливают дистиллированной водой до набухания, после чего нагревают на водяной бане до образования коллоидного раствора. Затем к раствору желатины прибавляют раствор из 10 г железосинеродистого калия и 15 г хлористого натрия. Полученный объем доводят водой до 1 л. Слянку с раствором хранят в темном месте. Раствором можно пользоваться до тех пор, пока он не начнет темнеть, что служит признаком его разложения.

Деталь перед испытанием тщательно обезжиривают. После заливки деталь должна находиться в покое 5 мин, после чего поверхность детали осматривают и подсчитывают на ней точки. Для крупных деталей вокруг испытуемого участка делают бортики из менделеевской замазки и в образовавшуюся емкость заливают раствор. Следы пор обнаруживают невооруженным глазом по возникшим на поверхности детали синим точкам.

Испытание пористости оловянных покрытий на стали кроме метода наложения проводится методом смазывания. Оба метода

дают одинаковую точность определения. При методе смазывания применяют раствор следующего состава:

Железосинеродистый калий	2 г
Желатина	20 г
Серная кислота 0,5 н.	10 мл
Этиловый спирт	200 мл

Смазывание детали производят кисточкой дважды. Поры подсчитывают через 10 мин.

Для ускорения процесса растворения металла в порах иногда применяется анодная поляризация испытуемого образца. В некоторых случаях для выявления пор вместо анодной применяется катодная поляризация. Последняя используется в случае низкой электропроводности поверхностного слоя, в частности при анодном окислении, когда в результате большей проводимости основного металла осаждение металла происходит в порах. Кроме того, возможно выявление пор при катодной поляризации по числу пузырьков водорода, выделяющихся в порах вследствие более низкого перенапряжения водорода на основном металле.

С использованием анодной поляризации выявляются поры оловянного покрытия на меди и латуни. Анодная обработка проводится в растворе, содержащем 10 г/л железосинеродистого калия, 10 г/л кристаллического сернокислого натрия, при плотности тока $0,55 \pm 0,05$ А/дм² в течение 5 мин. Катод — свинцовая пластинка.

Для крупных изделий можно применять накладку из четырех — шести слоев марли, пропитанной этим раствором. Деталь соединяют с положительным полюсом источника постоянного тока, отрицательный полюс присоединяют к свинцовой пластинке, которую кладут на пропитанную раствором марлю. Условия электролиза те же.

Анодную поляризацию применяют также при контроле пористости цинковых и кадмиевых покрытий. В этом случае используют также универсальный индикатор, а анодную обработку делают для того, чтобы железо через поры реагировало с ним.

Подготовленную деталь погружают в ванну с раствором следующего состава (г/л): железосинеродистого калия 40; сернокислого натрия 2. Сернокислый натрий можно заменить сернокислым магнием в том же количестве. Деталь соединяют с положительным полюсом источника тока (если необходима подвеска, то она должна быть оцинкована или кадмирована). Отрицательным полюсом служит свинцовая пластинка. Электролиз ведут при напряжениях $4 \pm 0,4$ В в течение 5 мин, после чего деталь вынимают, промывают водой и высушивают фильтровальной бумагой или потоком теплого воздуха. В местах пор после испытания появляются синие точки. Поверхность детали замеряют и определяют число пор на 1 см² испытуемой поверхности.

Электрографический метод является некоторой разновидностью метода коррозионного испытания с наложением тока. Сущность его заключается в том, что при определенном потенциале металл основы растворяется через поры покрытия и продукты растворения образуют в результате взаимодействия с проявителем окрашенный отпечаток, характеризующий распределение пор по поверхности. Этот метод испытания имеет многостороннее применение и с успехом используется в практике.

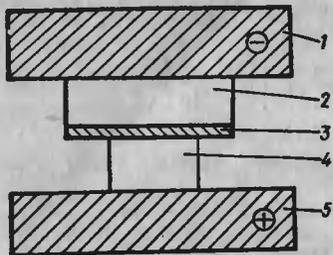


Рис. 3. Расположение образца и подложки при электрографическом методе испытания пористости:

1 — алюминиевый катод; 2 — фильтровальная бумага; 3 — фотографическая бумага; 4 — изделие с нанесенным покрытием; 5 — алюминиевый анод

лением пресса, которое должно составлять $(10 \div 20) 10^4$ Па. На рис. 4 представлена схема электрографической установки для контроля пористости в заводских условиях.

Для электрографического исследования неплоскопараллельных проб пользуются двумя методами. По первому методу деталь заливают гипсом и после его отверждения помещают в ванну с электролитом. Гипс достаточно проницаем для того, чтобы на его внутренней стороне появился отпечаток пор. После электролиза гипсовую форму разрезают.

Второй метод заключается в том, что соответствующую деталь покрывают слоем желатина, пропитанным электролитом, содержащим окрашивающий индикатор. Пробу вместе с желатиновым слоем переносят в электролитическую ванну. В прозрачном желатиновом слое будут видны окрашенные дефектные места. Отпечатки, полученные электрографически, можно представить и в количественном выражении, если цветные пятна подвергнуть количественному анализу.

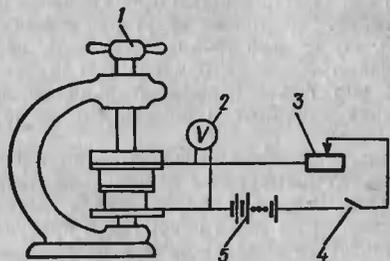


Рис. 4. Схема электрографической установки для контроля пористости:

1 — пресс; 2 — вольтметр; 3 — реостат; 4 — ключ; 5 — аккумулятор

Аппаратурное оформление опыта несколько различно у разных авторов. Согласно Л. М. Кульбергу и В. П. Миллину, методика снятия электрограммы состоит в следующем. На фотографическую бумагу, служащую подложкой, накладывают фильтровальную бумагу, смоченную соответствующим электролитом. Затем подложку желатинированной стороной накладывают на очищенную сухую поверхность образца, зажимают между двумя электродами в прессе (рис. 3) и включают ток. Через 15 с подложку отделяют и проявляют характерным реактивом (см. табл. 4). В местах пор образуются окрашенные пятна с резко очерченными границами, четкость электрограммы определяется давлением

Имеется усовершенствованный метод, в основе которого лежит электрохимическая реакция окисления ионов йода на аноде. Образующийся йод дает синее окрашивание с крахмалом. Эта качественная реакция на наличие йода очень чувствительна. С целью закрепления окрашенных мест в индикаторный раствор крахмала добавляется желатина. Этот метод позволяет определять только сквозные поры, независимо от материала фольги. Для выявления пор в фольге на электроды накладывается постоянное по величине напряжение. В этом случае протекающий ток будет зависеть от количества пор и пропорционален их суммарной площади. Схема установки показана на рис. 5.

Под действием электрического поля, возникающего между катодом 2 и анодом 6, анионы йода, находящиеся в бумаге 3, проникают через поры исследуемой фольги 4, окисляются на аноде до йода и дают в местах пор на бумаге 5 окрашенное соединение с крахмалом.

Представленная схема предполагает использовать в качестве источника поляризирующего напряжения выпрямитель или аккумуляторную батарею, но возможно также и применение потенциостата. В этом случае выводы необходимо подключать к клеммам «Рабочий электрод», «Электрод сравнения», «Вспомогательный электрод» потенциостата.

Для обеспечения постоянного времени экспозиции (30—40 с) необходимо поддерживать постоянный потенциал анода, равный $(+1,5) - (+1,7)$ В. Рекомендуемые составы растворов: раствор 1 — калий йодистый, 20 %-ный раствор, раствор 2 — крахмал, 5 %-ный раствор (1 объемная часть) и желатина, 1 %-ный раствор (4 объемные части).

Прочие методы определения пористости защитных и защитно-декоративных покрытий, известные из литературных источников (метод газопроницаемости, фотографический, радиохимический,

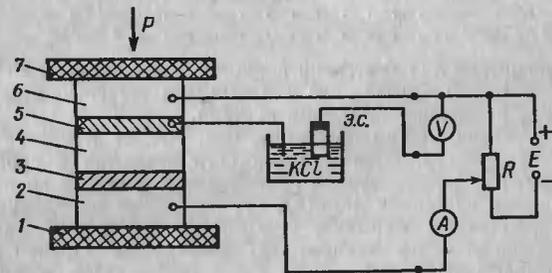


Рис. 5. Установка для определения пористости:

1, 7 — электроизоляционные прокладки; 2 — катод (любой металл); 3 — фильтровальная бумага, смоченная раствором № 1; 4 — исследуемая фольга; 5 — фильтровальная бумага, смоченная раствором № 2; 6 — анод (нержавеющая сталь); P — нагрузка, $(0,5 \div 1,0) 10^5$ Па; Э. С. — электрод сравнения, E — источник постоянного напряжения (12—24 В); R — реостат (10—20 Ом); A — амперметр; V — высокоомный вольтметр.

адсорбционный), не получили широкого распространения и могут быть рекомендованы лишь для специальных исследований и для проверки эталонов.

Определение пористости износостойких хромовых покрытий

Рассмотренные выше методы определения пористости защитных и защитно-декоративных покрытий не могут быть использованы для исследования износостойких хромовых покрытий, так как поры и каналы, пронизывающие хромовое покрытие, имеют иной характер (большая протяженность, извилистость) и в большинстве своем не являются сквозными. Наиболее простым методом оценки пористости хромовых покрытий является визуальный метод, заключающийся в исследовании хромированной поверхности с помощью лупы и сравнении ее с эталонными образцами.

В свою очередь, для эталонных образцов, изготовленных при различных условиях хромирования, можно использовать способ планиметрирования. С этой целью на увеличенных микрофотографиях с помощью планиметра измеряют площадь, занимаемую порами. Пористость выражают в процентах от общей площади измеряемого участка.

Для проверки пористости может быть также использован метод контактных отпечатков, который заключается в обработке покрытия специальной пастой с последующим печатанием поверхности покрытия на фотобумаге. Получение отпечатков на фотобумаге основано на взаимодействии сернистого натрия, содержащегося в пасте, с бромистым серебром фотобумаги с образованием сернистого серебра (черный цвет). Для того чтобы получить на бумаге достаточно четкие отпечатки, пасту необходимо тщательно уплотнить в каналах и порах и полностью удалить с горизонтальных площадок между ними. Паста имеет следующий состав:

Сернистый натрий (20—50 %-ный р-р)	15 мл
Тальк	10 г
Глицерин	2 капли

Для покрытия малой степени пористости применяется 20 %-ный раствор сернистого натрия, для покрытий со степенью пористости больше 20 %- применяют 50 %-ный раствор.

Вместо талька можно применять мел, графит и другие индифферентные материалы. Степень пористости покрытия в процентах определяется по градуировочной кривой путем подсчета количества горизонтальных площадок (плато), входящих на единицу поверхности хромового покрытия, с помощью стеклянной микрорешетки, разделенной на квадратные миллиметры. Оценка пористости хромовых покрытий может быть произведена и другими методами. Так, был предложен метод определения пористости хрома путем пропитывания детали парафином по разности масс до и после пропитывания.

Очень точный метод определения пористости хромовых покрытий на стали основан на вдавливании ртути (метод ртутной порометрии). Этим методом можно определить объем пор с эффективным радиусом от 350 тыс. до нескольких ангстрем. Вдавливание ртути в поры хромированного образца производится с помощью специального ртутного поромера.

При этом имеется возможность определить:

- 1) общий объем пор;
- 2) диаметр пор;
- 3) объем пор, соответствующий определенному диаметру пор.

В прямой зависимости от пористости находится так называемая маслосъемкость хромовых покрытий. Определение маслосъемкости может быть произведено весовым и капельным методом. При весовом методе определяется масса впитавшегося масла (цилиндрическое масло № 2 или авиационное марки МС), отнесенная к 1 дм² хромового покрытия. С этой целью взвешенный образец пропитывают маслом в течение 1—1,5 ч при температуре 80 °С, затем тампоном снимают масляную пленку и вновь взвешивают.

Определение маслосъемкости капельным методом производится по продолжительности впитывания капли очищенного керосина в каналы и поры покрытия. Для обеспечения постоянства размеров капель, наносимых из пипетки на поверхность покрытия, необходимо произвести калибровку пипетки. При диаметре выходного отверстия пипетки ~0,8 мм масса одной капли керосина равна ~13 мг. Высота падения капли не должна превышать 1 см.

Для расчета абсолютной маслосъемкости (количества масла, поглощенного 1 дм² поверхности) изготавливают эталоны. На этих эталонах определяют маслосъемкость весовым и капельным методами и строят градуировочную кривую.

4. Измерение блеска покрытий

Блеск покрытия целесообразно отнести к физико-химическим свойствам, которые могут быть положены в основу характеристики и сравнения блестящих и матовых покрытий. Самым простым способом оценки блеска является визуальное наблюдение. Однако оно носит субъективный характер и дает лишь качественное впечатление. Поэтому визуальное наблюдение может быть применено лишь во время поисковых опытов в качестве предварительной оценки.

Блеск металлической поверхности обусловлен тем, что падающий на поверхность металла свет не рассеивается равномерно по всем направлениям, как в случае матовых поверхностей, а отражается под углом, равным углу падения. Чем меньше света рассеивает поверхность и чем больше его отражается, тем более блестящей будет поверхность. Иначе говоря, блеск поверхности определяется соотношением между интенсивностью зеркально-отраженного и диффузно рассеянного света. Поэтому блеск поверхности может быть охарактеризован следующим уравнением:

$$B = \frac{I_o}{I_o + I_p} = \frac{I_o}{I_c},$$

где I_o — интенсивность зеркально-отраженного света; I_p — интенсивность диффузно рассеянного света; B — блеск поверхности; $I_c = I_o + I_p$ — суммарная интенсивность светового луча.

В случае идеально зеркальной поверхности это отношение $I_o/I_c = 1$, так как $I_p = 0$. Чем больше блеск поверхности, тем ближе к единице отношение I_o/I_c .

Измерение интенсивности зеркально-отраженного света для характеристики степени блеска металлической поверхности применяется чаще других методов.

Зеркально-отраженный свет при измерении улавливается либо оптическим прибором — фотометром (фотометрический метод), либо фотоэлектрическим прибором — фотоэлементом (фотоэлектрический метод).

Коэффициент отражения света определяется обычно следующим образом. Измеряется общая интенсивность отраженного и диффузно рассеянного от поверхности образца света и сравнивается с интенсивностью такого же светового луча, отраженного от зеркала (серебряного или алюминиевого), т. е.

$$K = \frac{I_1}{I_2} 100 \%,$$

где K — коэффициент отражения; I_1 — величина фототока для изучаемой поверхности; I_2 — величина фототока для зеркальной поверхности.

Существует целый ряд приборов, основанных на этом принципе, но не получивших однако большого практического распространения (рефлектометр Лайнера, рефлектометр Ланге, фотометр Пульфриха, рефлектометр Милла и др.).

На несколько ином принципе основано измерение степени блеска поверхности блескомером, действие которого связано с тем, что четкость отображенного в блестящей поверхности образца предмета (черные цифры на белой бумаге) тем меньше, чем больше расстояние между ними.

Указанный способ определения блеска поверхности применяется только для плоских поверхностей и для поверхностей с очень малой кривизной.

Большое практическое распространение получил фотоэлектрический блескомер ФБ-2, принцип работы которого основан на измерении отраженного света по отношению к степени отражения на серебряном зеркале. Для измерения зеркального коэффициента отражения малых участков плоских и криволинейных поверхностей (отражателей) в лабораторных и цеховых условиях можно рекомендовать зеркальный фотометр ФЗ-65. Данным прибором можно измерять зеркальный коэффициент отражения не только плоских, но и криволинейных поверхностей с радиусом кривизны сферы от 60 мм и выше. Погрешность измерения на приборе не более $\pm 5 \%$.

Для определения в цеховых условиях блеска защитно-декоративных покрытий рекомендуется методика определения блеска по резкости отражения. Испытуемый образец готовится по принятой на предприятии технологии. Для определения блеска пользуются вспомогательным приспособлением, состоящим из согнутого под прямым углом оргстекла, на вертикальной поверхности которого приклеивается сетка или рисунок (рис. 6). Образец размещают на горизонтальной поверхности приспособления, вплотную к вертикальной поверхности с рисунком. Оценивают степень блеска сидя за столом, на котором находится приспособление с испытуемым образцом на расстоянии примерно 30 см от испытателя. Свет должен падать на приспособление слева и сзади.

Блеск оценивается качественно следующим образом:

а) зеркальный — резкость изображения рисунка на поверхности соответствует изображению на зеркале;

б) блестящий — резкое изображение рисунка на поверхности, но верхний конец изображения несколько размыт;

в) полублестящий — изображение рисунка заметное, но не резкое;

г) матовый — изображение рисунка сильно размыто и заметно лишь на ближней к рисунку части образца;

д) глубокоматовый — изображение предмета отсутствующее.

Для установления блеска берется результат из трех независимых определений.

В цеховых условиях для определения блеска покрытий можно также использовать визуальный метод сравнения с эталонами. Для оценки блеска изготавливаются 10 эталонов от совершенно матового до зеркально-блестящего. Величина блеска исследуемого образца определяется номером эталона.

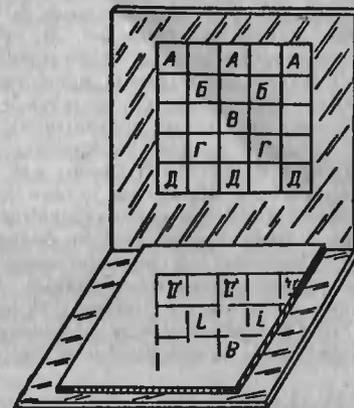


Рис. 6. Приспособление для определения степени блеска покрытия

5. Измерение прочности сцепления покрытий с основой

Покрытие, связанное с основным металлом, подвержено влиянию температуры, механическим нагрузкам, нагрузкам от собственных напряжений и другим внешним и внутренним силам. Наиболее напряженным, критическим местом является границная поверхность между покрытием и основным металлом. В связи с этим прочность сцепления покрытия и основного металла является одним из важных факторов, характеризующих возможность применения металлических покрытий.

Состояние поверхности основного металла перед покрытием во многом определяет полученную прочность сцепления. Следы загрязнения, пленки жиров и окислов в значительной степени влияют на нее. Поэтому очистка поверхности изделий перед покрытием имеет решающее значение. Сцепление будет тем лучше, чем более шероховатой и развитой будет поверхность основного металла, что можно объяснить увеличением площади соприкосновения между основным металлом и покрытием. Следовательно, такие методы подготовки под покрытия, как пескоструйная обработка, шлифование, травление, должны благоприятно влиять на качество сцепления. Следует отметить, что на прочность сцепления покрытия влияют не только предварительная подготовка поверхности основы, но также состав электролита и режим электролиза. В частности, имеют значение плотность тока, перемешивание, температура и т. п.

Различают качественные и количественные методы измерения прочности сцепления. В практике чаще всего применяются качественные методы испытаний: они допускают непосредственное испытание без большой подготовки образца, однако дают только более или менее относительные результаты и в значительной степени зависят от аккуратности и наблюдательности испытателя.

Количественные испытания, как правило, требуют придания образцу специальной формы или, по крайней мере, какой-то предварительной обработки детали для снятия напряжений. В своем большинстве они ограничиваются областью металлических покрытий и требуют относительно большой их толщины.

Достоинством количественных методов является возможность получения абсолютных данных. Абсолютные же величины позволяют прежде всего производить непосредственное сравнение результатов измерения между различными методами, различными исполнителями и различными объектами.

Качественные методы определения прочности сцепления

Методы основаны на различии физико-механических свойств металлов покрытий и основного металла детали. Большинство качественных методов основано на сильной деформации образца, при которой происходит разрушение покрытия или основного металла. Метод контроля выбирают в зависимости от металла покрытия, вида и назначения детали. Для контроля можно применять оборудование и приспособления различных типов (полировальные и крацевальные станки, муфельные печи, тиски и т. п.).

Метод полирования заключается в обработке покрытия кругами из бязи, фетра и других материалов или пастами — крокусной, хромовой и другими — не менее 15 с. Скорость полирования — 20—30 м/с. После полирования на контролируемой поверхности не должно наблюдаться вздутия или отслаивания покрытия.

Методом крацевания поверхность покрытия крацуют не менее 15 с стальными и латунными щетками (для мягких покрытий) с диаметром проволоки 0,1—0,3 мм, частота вращения 1500—1800 об/мин. После крацевания на контролируемой поверхности не должно наблюдаться вздутия и отслаивания покрытия.

Метод навивки применим для определения прочности сцепления покрытий на проволоке. Проволоку диаметром до 1 мм навивают на стержень утроенного диаметра; диаметром более 1 мм — на проволоку того же диаметра таким образом, чтобы образовалось 10—15 плотно прилегающих друг к другу витков.

Пружины диаметром проволоки до 1 мм контролируют выпрямлением; диаметром более 1 мм — растягиванием пружин на двойную их длину. После контроля на поверхности покрытия не должно наблюдаться отслаивания покрытия.

Метод нанесения сетки царапин заключается в прочерчивании на поверхности контролируемого покрытия стальным острием четырех—шести параллельных линий, глубиной до основного металла, на расстоянии 2—3 мм друг от друга и четыре — шесть параллельных линий, перпендикулярных к ним. Линии следует проводить в одном направлении. На контролируемой поверхности покрытия не должно наблюдаться отслаивания.

При методе изгиба детали с покрытием подвергают изгибу под углом 90° в обе стороны до излома. В месте излома покрытие не должно отслаиваться.

Метод вдавливания применяется при проверке пригодности листового материала к глубокой деформации (штамповка). Обычно используют пресс Эриксона. Результаты испытаний считают хорошими, если трещины появляются при одинаковой глубине вдавливания на покрытом и непокрытом образцах, причем при образовании трещин на покрытом образце покрытие не должно отслаиваться от основы.

Метод распиловки основан на спиливании кромки покрытия. При распиловке образца не должно наблюдаться отслаивания покрытия в месте распиловки. Направление штрихов напильника не должно содействовать отрыву покрытия от основного металла.

Метод удара применяется для оценки сцепления с помощью бойка, падающего с определенной высоты. Прочность сцепления тем выше, чем больше ударов бойка выдерживает испытуемый участок поверхности до отслаивания.

Метод трения основан на выделении от трещин в процессе испытания значительного количества тепла. Это тепло вызывает расширение как основного материала, так и его покрытие. Если коэффициенты линейного расширения обоих металлов в значительной степени отличаются друг от друга, в местах с плохим сцеплением может произойти вспучивание покрытия, образование пузырей, и покрытие может отслаиваться. Этот метод испытания не зависит от геометрической формы образца, однако он подвержен влиянию скорости трения и влиянию давления, в результате которых создается нагрузка трения.

Метод нагрева основан на тех же физических законах, что и предыдущий. Детали с покрытием нагревают в течение 0,5—1,0 ч и охлаждают на воздухе. Температура нагрева деталей со всеми видами покрытий за исключением цинковых, кадмиевых, оловянных, свинцовых и сплавом олово — свинец следующая:

	°С
Алюминий и его сплавы	190 ± 5
Магний и его сплавы	125 ± 5
Медь и ее сплавы	250 ± 5
Сталь и чугун	350 ± 5
Титан и его сплавы	210 ± 5
Цинк и его сплавы	140 ± 5

Допускается понижение температуры нагрева для деталей, имеющих швы, паянные припоями с температурой плавления ниже температуры нагрева, указанной выше. Для цинковых и кадмиевых покрытий температура нагрева должна быть 180—200 °С; для оловянных, свинцовых и покрытий сплавом олово—свинец — 140—160 °С. После нагрева на контролируемой детали не должно наблюдаться вздутия или отслаивания покрытия.

Электрохимический метод может быть использован для изучения прочности сцепления плотных покрытий, в том случае, когда ток в начале электролиза не расходуетя на побочные реакции и целиком идет на восстановление ионов металла. Сущность метода заключается в том, что на основании значения поляризации в момент включения тока определяется активная часть поверхности катода, на которой происходит осаждение металла, что и характе-

ризует степень сцепления электролитического покрытия. Пробу в качестве катода помещают в электролит, из которого происходит осаждение металла покрытия без побочных реакций (выход металла по току 100%), и измеряют обычными способами поляризацию электрода.

В тех случаях, когда в момент включения тока поляризация имеет повышенное значение, уменьшающееся со временем электролиза, электрохимический метод однозначно указывает на плохую сцепляемость. В случае же отсутствия повышенного значения поляризации в момент включения тока имеет место хорошее сцепление покрытия с основой при условии, что весь ток расходуется на осаждение металла.

Еще один электрохимический метод заключается в следующем: пробу в качестве катода помещают в электролит, состоящий из 5 %-ного раствора гидроксида натрия или гидроксида калия при относительно высоком напряжении на ванне (около 10 В). Выделенный на катоде атомарный водород диффундирует сквозь покрытие, скапливается в местах дефектов и пограничной поверхности, при продолжительном насыщении образует пузыри. Если покрытие выдерживают продолжительность насыщения водородом более 15 мин без образования пузырей, можно считать, что они имеют хорошее сцепление с основой.

Количественные методы определения прочности сцепления

Все количественные методы испытания основываются в большей или меньшей степени на определении силы, необходимой для отрыва покрытия от его основания или для его срезывания. Прочность сцепления выражается частным от деления отрывающей или срезывающей силы на площадь сцепления. Количественные методы измерения по сравнению с качественными имеют преимущества, так как измеряют абсолютные величины, хотя применение их в производственных условиях и сдерживается трудностью изготовления специальных образцов и дорогостоящей испытательных станков.

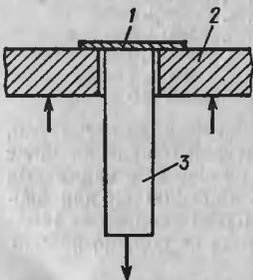


Рис. 7. Схема катода для испытания прочности сцепления:

- 1 — никелевое покрытие;
- 2 — стальная пластина;
- 3 — стальной цилиндр

Метод Олларда заключается в осаждении металла на торцевую часть цилиндрического образца и последующем отделении покрытия на разрывной машине.

На рис. 7 представлена схема отрыва покрытия от подкладки по Олларду. Путем деления силы, необходимой для отрыва, на площадь можно определить силу сцепления покрытий с основным металлом. Недостатки такого способа заключаются в необходимости осаждения очень толстых покрытий, пригодных для испытания и сложности подготовки катода после электролиза к испытанию, так как катод обрабатывается на станке для получения выступающих краев покрытия, за которое он удерживается при испытании на разрыв.

Метод Жаке схож с описанным выше методом Олларда. Разработан он для никелевых покрытий по стали. Плоский никелированный образец определенных размеров частично погружают в специальный раствор, который при последующем омеднении понижает сцепление электролитического слоя меди в смоченных этим раствором местах (применяется раствор протейна). Толщина медного слоя должна быть не менее 300 мкм. Участок медного покрытия с ослабленным сцеплением отгибают под прямым углом и определяют перпендикулярно к поверхности образца силу, необходимую для отрыва никелевого покрытия от основного металла. Метод основан на том, что сцепление между медью и никелем больше, чем между никелевым слоем и сталью. По этому методу испытывают медные слои печатных плат, нанесенных на синтетические материалы. В практике метод применяют и для других металлических покрытий.

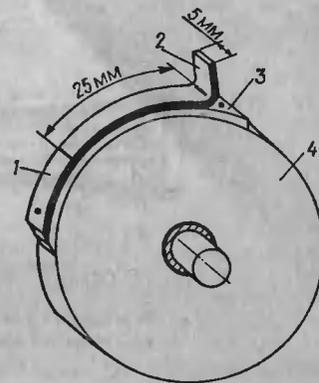


Рис. 8. Схема образца для измерения прочности сцепления:

- 1 — надрез; 2 — покрытие; 3 — основа; 4 — ролик

Существенное усовершенствование в установку для испытания по методу Жаке внесено Лукомским. Примененное устройство позволяет в течение всего испытания сохранять постоянно угол отрыва. Схема отрыва электролитического покрытия по способу Лукомского показана на рис. 8. Предварительно отогнутый конец покрытия присоединяется к верхнему зажиму разрывной машины. Поворот ролика обеспечивает постоянно угол отрыва. Чтобы сохранить неизменной длину отрыва, на покрытии делается надрез на расстоянии 25 мм от исходной линии.

Метод Гугунишвили показан на рис. 9. В основной материал вставлены несколько конических шпилек из одинакового материала.

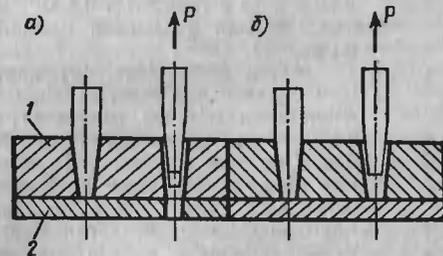


Рис. 9. Испытание прочности сцепления: а — хорошее сцепление; б — плохое сцепление;

- 1 — основной материал; 2 — покрытие

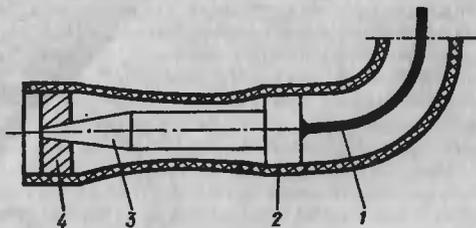


Рис. 10. Образец для измерения прочности сцепления:

1 — токоподвод; 2 — полихлорвиниловая трубка; 3 — конусная шпилька; 4 — цилиндр

Суженные концы шпнлек образуют с поверхностью основного материала единую плоскость, на которую наносится покрытие. Сцепляемость определяется силой, необходимой для извлечения шпнлек из плиты основного материала и, следовательно, для отрыва от покрытия. Недостатком метода Гугуншвилли является трудность изготовления образцов для испытаний.

В несколько модифицированном методе Гугуншвилли (усовершенствован А. И. Золотовым) применяется образец (рис. 10), представляющий собой цилиндр 4 диаметром 10 мм с коническим отверстием, в которое вставляется конусная шпилька 3. На торцевую поверхность цилиндра и конусной шпильки наносится слой металла толщиной 10 мкм. Поверх него для предотвращения сквозного разрыва наращивается дополнительный слой металла из «скоростной» ванны (толщина не менее 150 мкм). Боковая поверхность образца при осаждении покрытия изолируется полихлорвиниловой трубкой.

Прочность сцепления определяется силой отрыва шпильки от покрытия при помощи разрывной машины. Отрыв производится с определенной скоростью, так как скорость отрыва влияет на абсолютное значение полученных результатов. Диаметр торцов шпнлек измеряется на микроскопе с точностью 0,1 мм. Конструкция зажимов для разрывной машины показана на рис. 11.

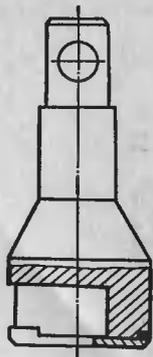


Рис. 11. Зажимы для разрывной машины

Метод среза (рис. 12) пригоден главным образом для толстых покрытий. Применение этих методов сильно ограничивается сложностью приготовления пробных образцов. Образцы должны быть выполнены таким образом, чтобы на основном материале оставалась только часть покрытия прямоугольной или квадратной формы размером несколько квадратных миллиметров. Кусок плоского материала из закаленной стали используют как пуансон, сдвигающий оставшийся на основном материале кусочек покрытия, причем верхний край пуансона и верхний край основного материала

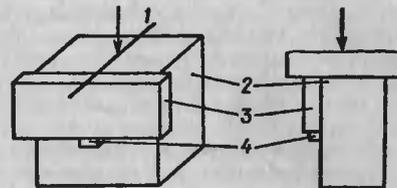


Рис. 12. Испытание прочности сцепления сдвигом или смятием:

1 — направление силы смятия; 2 — основной материал; 3 — штамп; 4 — частичка покрытия

должны совпадать. Если под соответствующим прессом сжимать пробу и пуансон в вертикальном направлении, то основной материал, а также частичка покрытия уплотнятся и высота их уменьшится, а закаленный пуансон сохранит при этом примерно свою исходную высоту. К тому моменту, когда сила сцепления кусочка покрытия не сможет больше противостоять действующей на него через пуансон силе, кусочек отпадет от основного металла. Давление на поверхность образца или разность в высоте нагруженного и ненагруженного образца, отнесенные к поверхности сцепления, дают величину прочности сцепления.

6. Измерение твердости покрытий

Твердость покрытий, полученных электролитическим путем, значительно выше твердости металлических покрытий, полученных другими методами, или соответствующих металлов в литом или деформированном состоянии. Известно также, что твердость электролитического покрытия металла в значительной степени зависит от структуры, которая, в свою очередь, определяется условиями электролиза: плотностью тока, температурой электролита, его составом, природой и концентрацией добавок поверхностно-активных веществ и т. д.

Исследование твердости электролитических покрытий имеет существенные трудности, одна из которых — влияние твердости самой подкладки, особенно при сравнительно небольших толщинах электролитического покрытия. В настоящее время наиболее точным и удобным методом измерения твердости электролитических покрытий является метод статического вдавливания алмазной пирамидки под малыми нагрузками (от 2 до 200 г) или так называемый метод измерения микротвердости.

Измерение микротвердости производится с помощью специального прибора — микротвердомера ПМТ-3 конструкции М. М. Хрушова и Е. С. Берковича. Основными элементами прибора являются вертикальный микроскоп и приспособление, несущее наконечник для вдавливания. Устройство для вдавливания состоит из штока, укрепленного на двух пружинах. В нижний конец штока вставляется оправка с алмазным наконечником, а на утолщенную часть

штока кладется груз. Вдавливание производится путем вращения ручки арретира, освобождающей шток с грузом. Полученный ромбический отпечаток наблюдается под микроскопом, его диагональ измеряется с помощью окулярмикрометра.

При испытании на микротвердость должны соблюдаться следующие условия:

- плавное возрастание нагрузки до заданного значения;
- постоянство приложенной нагрузки в течение установленного времени.

Применяемый при испытании на микротвердость алмазный наконечник представляет собой правильную четырехгранную пирамиду с углом между противоположными гранями при вершине $\alpha = 136^\circ \pm 20'$.

Поверхность испытуемого образца должна быть плоской, гладкой, свободной от загрязнений. При подготовке поверхности испытуемого образца необходимо принять меры предосторожности против возможного изменения твердости испытуемого образца вследствие нагрева или наклепа поверхности в результате механической обработки. Образец должен быть установлен на столике прибора так, чтобы в процессе испытания он не смещался и не прогибался. Поверхность участка образца, подлежащего испытанию, должна быть установлена перпендикулярно к направлению перемещения пирамиды при вдавливании.

Прибор должен быть хорошо защищен от возможных вибраций, передаваемых через стены, пол здания или через стол, на котором он установлен. Испытание производится при температуре $20 \pm 5^\circ\text{C}$. В случае испытания при другой температуре последняя указывается. Рабочая поверхность алмазной пирамиды и испытуемая поверхность образца должны быть при испытании сухими (без смазки).

Микротвердость покрытия (МПа) определяется путем деления нагрузки P на основную площадь боковой поверхности F полученного отпечатка по следующей формуле:

$$H = \frac{P}{F} = \frac{2P \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 18\,540 \frac{P}{d^2},$$

где P — нагрузка на пирамиду, г; α — угол между противоположными гранями пирамиды при вершине, равный 136° ; d — длина диагонали отпечатка после снятия нагрузки, мкм.

Микротвердость электролитических покрытий, определенная при различных нагрузках, как правило, уменьшается с увеличением нагрузки. По мере увеличения нагрузки значения микротвердости приближаются к постоянной величине.

Для получения сравнимых данных измерение микротвердости должно производиться при постоянной диагонали отпечатка, для чего нагрузку на алмазную пирамиду меняют до получения отпечатка с требуемой диагональю. Проще производить измерение при постоянной нагрузке, однако этот способ менее точен. Полученное число твердости сопровождается обычно индексом, указывающим при какой нагрузке (Γ) или при какой диагонали отпечатка оно определено, например $H_{50\Gamma}$ или $H_{10\text{мкм}}$.

Определение микротвердости электролитического покрытия можно производить либо вдавливанием алмазной пирамидки пер-

пендикулярно к слою покрытия, либо — в торец покрытия. Преимуществом на стороне способа вдавливания перпендикулярно к слою покрытия, так как в этом случае не надо готовить микрошлифы. Кроме того, в случае вдавливания пирамиды в торец покрытия толщина его должна быть больше 10 мкм (при диагонали отпечатка 10 мкм), а в случае определения перпендикулярно к слою покрытия глубина погружения алмазной пирамиды составляет 1,3 мкм и, следовательно, измерение может быть произведено при меньшей толщине покрытия.

На результаты измерения микротвердости большое влияние оказывает подготовка поверхности образца к испытанию. При шлифовании и полировании покрытия происходит наклеп, повышающий твердость поверхностных слоев. Толщина наклепанных слоев для каждого вида покрытий различна. Так, для никеля толщина деформированного слоя не превышает 2 мкм, для меди — 3 мкм, для железа — 7 мкм и т. д. В случае применения повышенных нагрузок влияние наклепа практически не сказывается на результатах. В отдельных случаях для снятия наклепа применяется электрополирование.

Полученные величины микротвердости могут зависеть от скорости нагружения образца и времени выдержки нагрузки. Нагружение должно осуществляться плавно, без толчков и настолько медленно, чтобы скорость опускания пирамиды не сказывалась на размерах отпечатка. Продолжительность выдержки под нагрузкой должна составлять не менее 5 с. Для прибора ПМТ-3 длительность опускания индентора принимается не менее 15 с.

Для правильного определения микротвердости электролитических покрытий необходимо также знать минимальную толщину слоя покрытия, при котором металл основы не будет оказывать искажающего влияния на точность измерения. Это особенно важно, если металл основы мягче металла покрытия.

Установлено, что минимальная толщина покрытия, при которой обеспечивается правильное измерение микротвердости, зависит от твердости покрытия и основы, а также от применяемой нагрузки при вдавливании (или, что то же, от диагонали отпечатка). Предложена следующая формула для расчета минимальной толщины электролитического покрытия l (мкм) в случае, если основа мягче покрытия:

$$l = \frac{(H_1 - H_2) d}{4200},$$

где H_1 — микротвердость покрытия при диагонали отпечатка 10 мкм, МПа; H_2 — микротвердость основы при диагонали отпечатка 10 мкм, МПа; d — фактическая длина диагонали отпечатка, мкм.

7. Измерение внутренних напряжений

В процессе электроосаждения вследствие различных структурных искажений в покрытии могут возникнуть внутренние напряжения, причем величина и характер этих напряжений зависят от природы осаждаемого металла и условий электрохимического осаждения. Возникновение внутренних напряжений в покрытии выражается в сжатости или растянутости его по сравнению с нормальным состоянием. В случае растянутого состояния покрытие стре-

мится сжаться, т. е. в нем возникают напряжения сжатия, и наоборот, если покрытие сжато, в нем возникают напряжения растяжения.

Как правило, возникающие в электрохимических покрытиях внутренние напряжения достигают больших значений. Наличие в покрытиях внутренних напряжений может привести к резкому снижению антикоррозионных свойств вследствие растрескивания металла и увеличения пор, а также к отслаиванию покрытия от подложки и понижению усталостной прочности деталей. В связи с этим контроль внутренних напряжений покрытий в производственных условиях необходим, как и контроль толщины и пористости.

Существует множество разнообразных способов для изучения внутренних напряжений, основанных на измерении деформации образца в результате сжатия или растяжения металла при электроосаждении. Описанные в литературе методы можно разделить на следующие основные группы: а) методы деформации гибкого катода; б) метод деформации стеклянного шарика; в) метод датчиков; г) рентгенографический метод.

Для измерения внутренних напряжений на практике наиболее часто применяются методы деформации гибкого катода. Они подразделяются на методы, при которых изгиб катода определяется в процессе осаждения металла, и методы, в которых величина прогиба (обычно стрела прогиба) определяется после электролиза.

В наиболее простом виде определение внутренних напряжений покрытия катода в процессе электролиза производится следующим образом. В качестве катода берется тонкая (толщиной 0,1—0,2 мм) стальная пластинка длиной в несколько сантиметров. Верхний конец катода жестко закреплен, а сторона, противоположная аноду, изолирована специальным лаком, стойким в данном электролите. Металл при этом осаждается только на одной стороне катода. Электролиз ведут в электролизере прямоугольного сечения. Положение нижнего края катода фиксируется с помощью зрительной

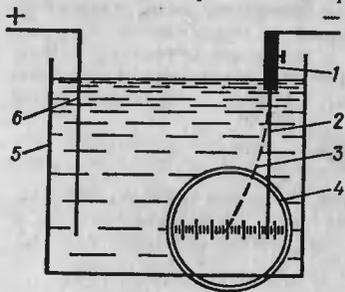


Рис. 13. Схема установки для определения внутренних напряжений в процессе электролиза:

1 — зажимное приспособление; 2 — катод до электролиза; 3 — катод после электролиза; 4 — зрительная трубка; 5 — электролизная ячейка; 6 — анод

трубки по шкале, установленной перед электролизером на нуле (рис. 13). Катодная пластинка может иметь изгиб в обе стороны: при сжатии покрытия изгиб направлен в сторону анода, при растяжении — в обратную сторону.

Установка для определения изгиба катода в процессе электролиза посредством микроскопа с универсальным штативом состоит из стеклянной электролитической ванны, приспособленной для укрепления электродов и подводки тока, тубуса микроскопа и универсального штатива, который позволяет перемещать объектив микроскопа во всех направлениях.

В некоторых случаях изгиб катода можно определить также

при помощи оптических приспособлений. Например, поместив ячейку в оптический проектор, можно определить отклонение катода при электролизе по смещению его проекции на экране. Применение оптических приспособлений в несколько раз увеличивает чувствительность прибора.

Применяются методы, основанные на измерении деформации гибкого катода и отличающиеся тем, что изгиб катода определяется после электролиза и характеризуется стрелой прогиба.

Наиболее простой вариант испытаний проводится следующим образом: испытуемый образец располагается до электролиза на двух опорах и его положение точно фиксируется с помощью микрометра. Затем на одну сторону образца наносится электролитическое покрытие, и образец под влиянием внутренних напряжений прогибается. Стрела прогиба определяется при повторном замере образца после электролиза. Обычно в качестве основы берут латунную полированную плоскопараллельную пластинку толщиной 0,8—1,0 мм.

Для более точных измерений внутренних напряжений можно использовать вертикальный оптиметр, позволяющий определять стрелу прогиба с точностью до 0,3 мкм. Кроме того, в момент соприкосновения измерительного штпфта с поверхностью образца замыкается электрическая цепь, в которую последовательно включают миллиамперметр или электрическую лампочку (рис. 14). Таким образом полностью устраняется возможная ошибка вследствие прогиба образца под давлением собственной массы измерительного штпфта.

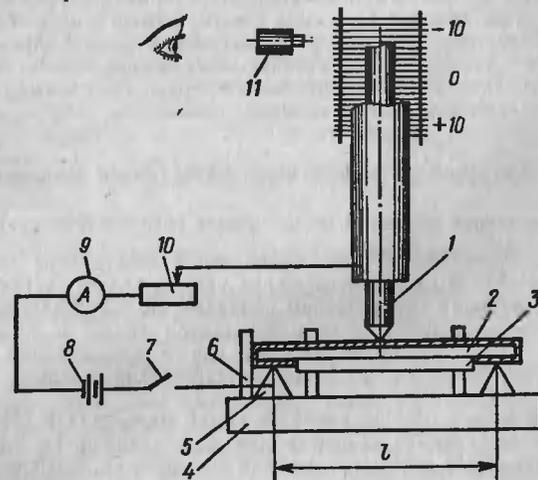


Рис. 14. Измерение остаточных внутренних напряжений в электролитических покрытиях:

1 — штпфт вертикального оптиметра; 2 — пластинка (катодная основа); 3 — покрытие; 4 — специальный столик; 5 — опоры пластинки; 6 — ограничитель; 7 — рубильник; 8 — аккумулятор; 9 — миллиамперметр; 10 — реостат; 11 — окуляр

Расчет величины внутренних напряжений электролитических покрытий, измеренных методом гибкого катода, впервые был сделан Стони. Впоследствии уравнение выводилось и другими исследователями. Следует отметить, что при расчете внутренних напряжений нужно применять различные уравнения в зависимости от природы основного металла, способа измерения изгиба катода, толщины покрытия по сравнению с толщиной подкладки и других факторов.

В большинстве случаев при измерении деформации (МПа) катода по стреле прогиба можно пользоваться следующим уравнением:

$$\sigma = \frac{4}{3} \frac{E(h+h_1)^3 f}{l^2 h h_1 \cdot 10^6},$$

где E — модуль упругости, МПа; h — толщина основы, мм; h_1 — толщина покрытия, мм; l — расстояние между опорами (база), мм; f — стрела прогиба, мм.

В случае измерения деформации катода не по стреле прогиба, а по смещению конца катода, для приближенного расчета величины внутренних напряжений может быть использована следующая формула:

$$\sigma = \frac{1}{3} \frac{E h^2 y}{h_1 l^2},$$

где E — модуль упругости материала катодной пластины, МПа; h — толщина основы, мм; h_1 — толщина покрытия, мм; y — отклонение конца катода, мм; l — длина участка катода с покрытием, мм.

Эта расчетная формула действительна в случае прямо пропорциональной зависимости величины отклонения катода от времени электролиза. Расчеты внутренних напряжений сжатия и растяжения отличаются между собой лишь знаком.

8. Некоторые механические испытания покрытий

Испытания покрытий на истирание (износостойкость)

Износ — это нежелательное изменение поверхности предмета вследствие отрыва от нее мельчайших частиц. Отрыв частиц может произойти по чисто механическим причинам, но часто одновременно с механическими нагрузками наблюдаются также и химические реакции между трущимися парами или с окружающей средой (атмосферой, смазкой); при работе электрических контактов наблюдается электроэрозия.

Мерой износа обычно является убыль материала в результате испытания (истирания), определяемая взвешиванием. Иногда износ характеризуют изменением состояния поверхности, которое может быть определено с помощью специального прибора. В некоторых случаях пользуются другими измерителями (например, продолжительность испытания или количество шлифовального материала, необходимого для достижения определенного состояния поверхности). Эти измерители представляют собой, конечно, не абсолютную меру износа образца, а только сравнительные величины.

Для испытания на истирание может быть рекомендован прибор, основным элементом которого является латунный барабан

с натянутым на него сукном (для мягких покрытий) или наждачным полотном (для твердых покрытий). Вместо наждачного полотна в ряде случаев можно применять бумагу (чертежную) которая обладает высокими абразивными свойствами. Образец закрепляется в патроне рычага, который лежит на барабане под нагрузкой. Через каждые 50 или 100 оборотов образец приподнимают, охлаждают и с помощью индикатора проверяют наличие основного металла. Мерой износостойчивости покрытия является число оборотов барабана, необходимое для истирания электролитического покрытия определенной толщины при постоянной нагрузке. К недостаткам этого прибора следует отнести плохую воспроизводимость результатов испытаний.

Хорошая воспроизводимость результатов опытов получается на приборе, разработанном в ЛТИ им. Ленсовета и обеспечивающем возвратно-поступательное движение образца (рис. 15). Трущаяся пара представляет собой стальной или латунный диск диаметром 15 мм с нанесенным на него покрытием, который перемещается по неподвижной плоскопараллельной пластине. Пластины в случае необходимости покрывают соответствующим электролитическим покрытием. В качестве нагрузки на образец применяется съемная гиря. Одновременно истирается несколько образцов. Износостойчивость покрытия определяют по времени истирания образца до обнажения основы. При высокой износостойчивости образца определение производится по величине потери в его массе.

Определение антифрикционных свойств покрытий

Наиболее важными характеристиками покрытий при лабораторных исследованиях являются: антифрикционные — износостойкость, прирабатываемость, способность выдерживать удельные давления; способность длительно работать при выключенной подаче смазки; низкий коэффициент трения; способность противостоять схватыванию или заеданию; способность сопротивляться циклическим контактным нагрузкам и прочностные — способность сопротивляться динамическим ударным нагрузкам и прочностью сцепления.

Могут быть рекомендованы следующие способы оценки антифрикционных свойств материала покрытий. Износостойкость и прирабатываемость покрытий может быть оценена на машине трения АЕ-5. Машина АЕ-5 позволяет испытывать на износ покрытие в широком диапазоне заданных удельных давлений, скоростей скольжения, температур и при различных режимах смазки.

На этой же машине может производиться определение коэффициента трения, предельных нагрузок, которые способны выдерживать покрытие при длительной работе в заданных условиях тре-

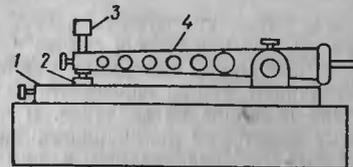


Рис. 15. Прибор для определения износостойкости электролитических покрытий:

1 — плоскопараллельная пластина, закрепленная неподвижно; 2 — подвижный диск; 3 — съемная гиря; 4 — коромысло с поводковым пальцем и противовесом

ния, а также способность материала покрытия длительно работать при выключении подачи смазки.

Способность материала покрытия противостоять схватыванию (заеданию) можно определять на специальном приборе для испытания металлов на заедание. В приборе между двумя параллельными короткими цилиндрическими образцами сжимается расположенный перпендикулярно к ним третий длинный образец. При протягивании этого образца на разрывной машине снимается график «путь—сила трения». Анализируя величину силы трения и характер ее изменения, можно оценить склонность испытуемой пары к схватыванию. Меняя место контактирования, можно испытывать одни и те же образцы несколько раз. При этом несопадение результатов в определении максимальной силы трения обычно составляет не более 10 %.

Описанный метод дает возможность точно определять площади контакта и удельные нагрузки при заедании, оценивать влияние тонких оксидных покрытий и электролитически нанесенных слоев металлов, а также влияние на схватывание и заедание различных факторов (смазок, температуры и др.).

Прочностные характеристики покрытий или их способность сопротивляться различным нагрузкам определяются также на специальных машинах или устройствах. Так, определение способности покрытия сопротивляться циклическим контактными нагрузкам можно провести на машине трения МИ; динамическим нагрузкам — на специальном приспособлении, которое позволяет подвергать испытываемую поверхность ударной нагрузке — мгновенным сжатием или сжатием со сдвигом. Комплексная оценка антифрикционных и прочностных свойств покрытия позволяет установить его пригодность к эксплуатации в условиях трения.

Определение степени шероховатости поверхности покрытий

Внешний вид покрытий, их износостойкость, а также стойкость против коррозии существенно зависят от их шероховатости.

В процессе осаждения электролитических покрытий происходит изменение микрогеометрии поверхности. В некоторых случаях в процессе покрытия происходит сглаживание шероховатости поверхности основы, что приводит к ее улучшению (никелирование), в иных случаях, наоборот, наблюдается увеличение шероховатости (цинкование), а иногда процесс покрытия проходит при неизменной микрогеометрии (лужение, кадмирование и др.).

Предложен ряд методов измерения степени шероховатости поверхности. Часть из них дает только качественные данные, что обычно является достаточным для технологического контроля в производстве. Другие методы допускают получение количественных данных о микрогеометрии поверхности и таким образом удовлетворяют более высоким требованиям технологического процесса и научных исследований.

Относительно широко используются так называемые эталоны шероховатости, которые допускают получение числовых выражений качества поверхностей детали путем зрительного и осязательного сравнения. Эталоны изготавливают гальванопластикой по исходному образцу, форму им придают штамповкой. Эталоны выпускаются с определенными характеристиками шероховатости.

Испытание с помощью микроскопа в отраженном свете позволяет определить шероховатость поверхности покрытия как разницу высот установки путем фокусирования его микроскопа на впадины и вершины профиля.

В настоящее время чаще всего для измерения шероховатости поверхности применяют метод ошупывания. Приборы этого рода (профилографы, профилометры) ошупывают поверхность механическим щупом в двух измерениях. Колебания игольчатого щупа после оптического увеличения или электронного усиления являются мерой шероховатости. Вследствие малого радиуса закругления острия игольчатого щупа (2—10 мкм) уже при нагрузках на щуп около 0,1 г получаются настолько высокие давления, что в процессе измерения на поверхности, особенно в случае мягких металлов, могут образоваться остаточные деформации. С помощью особого регистрирующего устройства можно получить диаграмму профиля. Такие диаграммы поверхности одновременно с количественной характеристикой поверхности дают ряд ее качественных характеристик. Приборы подобного рода позволяют определить не только шероховатость поверхности, но и так называемую «волнистость» и прочие дефекты поверхности. Протяженность участка, на котором производится «ошупывание», должна быть по возможности большой. Обычно пределы измерения шероховатости поверхности лежат между 0,1 и 1000 мкм.

По способам преобразования и усиления колебаний движущегося типа профилографы подразделяются на механические, оптико-механические и электромеханические. В настоящее время механические приборы практически не применяются. В электрохимических исследованиях в настоящее время широко применяются индуктивный профилограф — профилометр отечественного производства «Калнбр».

Предлагается также оптический метод определения шероховатости, заключающийся в измерении поперечных шлифов и связанной с разрушением изделия. Шероховатость в этом случае может определяться одновременно с толщиной покрытия. Следует отметить, что для определения шероховатости поверхности могут быть использованы все оптические методы, которые применяются для определения толщины покрытий. Поскольку шероховатость поверхности является мерой различия между истинной поверхностью образца и его видимой поверхностью, то определяя шероховатость покрытия, тем самым можно определить и его истинную поверхность.

9. Определение электрических характеристик покрытий

Измерение удельного электрического сопротивления

Измерение удельного электрического сопротивления может производиться как на покрытии, отделенном от основы, так и вместе с основой. Метод основан на измерении удельного электрического сопротивления покрытия с помощью электроизмерительного моста. Метод применяют при определении удельного электрического сопротивления любых металлических покрытий. Измерение сопротивления от 10^{-5} до 10^2 Ом производится при помощи моста МТВ

по схеме двойного мостика. При измерении сопротивлений от 10^{-5} до 10^5 Ом можно применять мост типа МОД-54. Допускается применять приборы других типов с тем же пределом измерения и того же класса точности.

Схема измерения представлена на рис. 16. Основными элементами схемы являются: источник постоянного тока — аккумуляторная батарея *B* напряжением 2—4 В и емкостью 100—200 А·ч, зеркальный гальванометр *G*, амперметр *A*, реостат *R*, переключатель *P* — для изменения направления тока в цепи измеряемого сопротивления и образцовой катушки и комплект образцовых катушек сопротивления. Образцовая катушка с измеряемым сопротивлением должна быть соединена при помощи толстой медной шины сопротивлением не более $1,5 \cdot 10^{-4}$ Ом (включая переходные сопротивления зажимов) с хорошо защищенными контактными поверхностями. Сопротивление соединительных проводов к потенциометру должно быть не более 0,1% от сопротивлений плеч моста.

При пользовании схемой двойного моста в измерении участвуют сопротивления обоих штепсельных магазинов R_1 и R_2 , а также сопротивления декад R_d . Магазины сопротивлений R_1 и R_2 совершенно одинаковы и каждый состоит из четырех сопротивлений (10, 100, 1000 и 10 000 Ом).

Изменение пределов измерения осуществляется введением двух штепселей в соответствующие гнезда. Третий штепсель вводят в холостое гнездо *T*. К сопротивлениям R_1 и R_2 через зажимы R_N присоединяют потенциальные концы образцовой катушки сопротивления R_N , а к сопротивлениям декад R_d через зажимы X_T присоединяются потенциальные концы измеряемого сопротивления.

Измерение сопротивления производят следующим образом. Контролируемое покрытие осаждают на проволоку диаметром 0,1 мм, длиной 0,10—0,15 м из материала с большим электрическим сопротивлением (константан). Длину проволоки и диаметр ее до и после нанесения покрытия измеряют на оптиметре. Проволоку с контролируемым

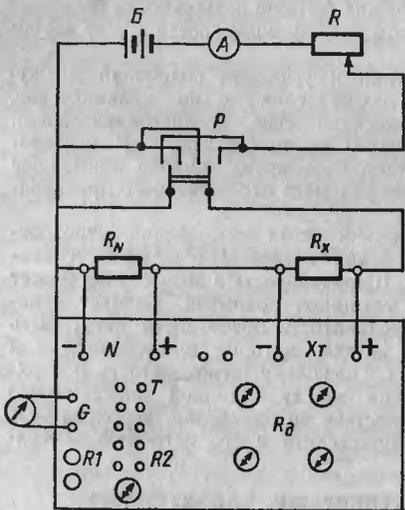


Рис. 16. Схема для измерения электрического сопротивления электролитического покрытия:

A — амперметр; *B* — аккумуляторная батарея; *R* — реостат; *P* — переключатель; *G* — зеркальный гальванометр; R_1 и R_2 — штепсельные магазины сопротивлений; R_N — образцовая катушка сопротивления; R_X — сопротивление декад потенциометра; R_X — измеряемое сопротивление; *N* и X_T — зажимы; *T* — холостое гнездо

покрытием присоединяют к соответствующим клеммам для измерения сопротивления. Измеряют сопротивление основного металла без покрытия и сопротивление проволоки с покрытием. Допускается производить измерение на плоском образце, представляющем собой металлическое покрытие, отделенное от основного металла.

Вначале выбирают и включают образцовую катушку сопротивления R_N , затем регулировкой сопротивления реостата подбирают силу тока, доступную для образцовой катушки и измеряемого сопротивления. Путем регулирования положения рычажных переключателей плеча R_d добиваются отсутствия отклонения.

В случае измерения электросопротивления электролитического покрытия (без основы) особое внимание следует обратить на подбор металла основы, который должен обеспечить легкое снятие слоя покрытия и получение беспористой структуры. Осаждение ведется на плоский образец. Толщина слоя должна быть не менее 20—30 мкм. Из полученной заготовки вырубает штампом или вытравливают полоску фольги размером 50×5 мм. Значение измеряемого сопротивления определяется по формуле:

$$R_X = R_N \frac{R_d}{R_1} = R_N \frac{R_d}{R_2}$$

где R_N — величина сопротивления образцовой катушки, Ом; R_d — показания моста, Ом; $R_1 = R_2$ — величина сопротивлений, установленных при помощи штепсельных переключателей.

В случае измерения сопротивления электролитического покрытия без отделения от основы необходимо, чтобы основа обладала значительно большим сопротивлением, чем покрытие. Этого можно достичь, уменьшая толщину основы или подбирая соответствующий металл, толщина покрытия не должна быть менее 20—30 мкм. При этом способе необходимо измерить две величины: электросопротивление основы без покрытия и суммарное сопротивление основы с покрытием.

Сопротивление покрытия рассчитывают по формуле:

$$R_X = \frac{R'_X R''}{R'' - R'_X}$$

где R'_X — суммарное сопротивление основы и покрытия; R'' — сопротивление основы.

Оба сопротивления измеряют и подсчитывают по формуле, приведенной в первом методе.

Удельное сопротивление подсчитывают по следующей формуле:

$$\rho = \frac{R_X S}{l}$$

где ρ — удельное сопротивление покрытия, Ом·мм²/м; R_X — измеренное сопротивление, Ом; *S* — поперечное сечение покрытия, мм²; *l* — длина измеряемого участка, м.

Поперечное сечение покрытия *S* (мм²) определяется по формуле:

$$S = \frac{\pi}{4} (D_1^2 - D_2^2)$$

где D_1 — диаметр проволоки с покрытием, мм; D_2 — диаметр проволоки без покрытия, мм.

За результат измерения принимают среднее арифметическое значение трех измерений.

Определение переходного электрического сопротивления покрытий требуется при нанесении их на электрические контакты. Методика измерения заключается в определении переходного сопротивления точечного контакта двух латунных или бронзовых проволок диаметром 1 мм с нанесенным на них электрическим покрытием. Проволоки расположены крестообразно, причем с помощью специального приспособления нагрузку на верхнюю проволоку можно менять. Рекомендуемые нагрузки при измерении переходного электрического сопротивления 10, 20, 50, 100 г при силе тока $50 \div 100$ мА. Измерение производят при температуре $18-25$ °С и относительной влажности воздуха $40-75$ %. К концам разных проволок подключается через реостат и амперметр источник постоянного тока. Падение напряжения в месте контакта, а следовательно, и сопротивление измеряется при помощи потенциометра, подключенного к другим концам этих же проволок. Принципиальная схема измерения приведена на рис. 17.

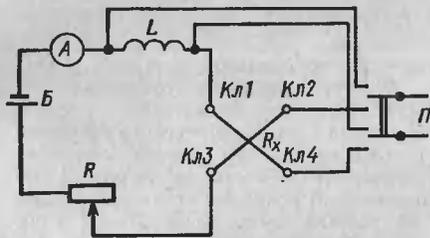


Рис. 17. Схема для измерения переходного электрического сопротивления электролитического покрытия:

Кл1, Кл2, Кл3, Кл4 — клеммы; R_x — измеряемое сопротивление; Б — источник постоянного тока; А — амперметр; R — реостат; L — эталонная катушка; П — потенциометр

Контролируемый образец подключают с помощью клемм Кл1, Кл2, Кл3 и Кл4 в установку, состоящую из источника постоянного тока Б, амперметра А, эталонной катушки L, реостата R. Нагрузку на контакт и силу тока устанавливают в зависимости от требований к контакту; падение напряжения в месте контакта и падение напряжения на зажимах эталонной катушки — потенциометрами П типа P306, P307 и др.

Переходное электрическое сопротивление R_x (Ом) определяют по формуле

$$R_x = \frac{\Delta E}{I},$$

где ΔE — падение напряжения в контакте, мВ; I — сила тока в цепи, мА.

Силу тока в цепи I (мА) определяют по формуле

$$I = \frac{\Delta E_1}{R_{ст}},$$

где ΔE_1 — падение напряжения на зажимах эталонной катушки, мВ; $R_{ст}$ — сопротивление эталонной катушки, Ом.

Рекомендуемые значения $R_{ст}$ 0,1—1,0 Ом. За результат измерения принимают среднее арифметическое значение трех измерений.

10. Определение коррозионной стойкости покрытий

Коррозионная стойкость металла — это способность металла противостоять химическому или электрохимическому разрушению при воздействии среды, в которой он эксплуатируется. Коррозионная стойкость может оцениваться качественно или количественно.

К качественным методам оценки коррозии относятся, например, наблюдение внешнего вида (визуальный метод) и микроследование. Визуальное наблюдение состояния поверхности применяется в тех случаях, когда продукты коррозии остаются на образце в виде нерастворимого осадка. Происходящие изменения регистрируются путем краткого описания, а также при помощи фотографирования. Микроследование применяется для более тщательного изучения образцов, подвергающихся коррозии. Для исследования обычно применяют бинокулярный микроскоп при увеличении 20—100.

Количественно коррозионная стойкость часто оценивается наиболее простыми показателями: временем появления первого коррозионного очага и числом коррозионных центров на единице поверхности. В ряде случаев о коррозионном процессе судят по изменению механических свойств, электрического сопротивления, отражательной способности. Весьма широко применяется определение потери массы образца (изменение толщины). При определении потерь массы некоторая трудность заключается в том, чтобы удалить с образца продукты коррозии, не затронув в то же время самого металла. Это достигается подбором соответствующих растворителей.

Наиболее правильное представление о коррозионной стойкости изделий может быть получено при испытаниях в естественных условиях эксплуатации (полевые и натурные испытания), но продолжительность этих испытаний не позволяет рекомендовать их для производственного контроля. Для определения коррозионной стойкости изделий в производственных условиях чаще всего ограничиваются ускоренными коррозионными испытаниями.

Наиболее простым и доступным методом определения коррозионной стойкости металла является испытание в открытом сосуде (метод погружения). Образцы подвешиваются на нить из инертного материала (капроновая, шелковая нитка и др.). В одном сосуде должен испытываться только один образец (или несколько параллельных образцов). Количество раствора выбирается в зависимости от площади образца, предполагаемой скорости коррозионного разрушения и продолжительности испытания. Обычно на 1 см^2 поверхности образца приходится от 20 до 200 мл раствора. Образец может быть погружен полностью или наполовину. В последнем случае коррозионный процесс будет быстрее всего идти по границе раздела воздух—раствор.

Испытание можно ускорить перемешиванием раствора. Значительное ускорение испытания в ряде случаев достигается при переменном погружении образца. Этот принцип переменного погружения используется в ряде различных приборов, в которых образец погружается и извлекается автоматически. Время пребывания образцов в жидкости и на воздухе выбирается чаще всего в пределах 1:1, 1:10, 10:1. Для некоторых видов катодных покры-

тий, предназначенных для защиты основного металла от агрессивной среды, этот метод является весьма ценным.

Для создания условий, приближенных к атмосферным, применяют ускоренные коррозионные испытания в специальных влажных камерах. Образцы, находящиеся в этой камере, непрерывно или периодически обрызгивают из пульверизатора коррозионным раствором, причем струя распыленной жидкости при любой конструкции камеры не должна попадать на образцы. Для этого перед пульверизатором укрепляется стеклянный экран под углом 45° к распыляемой струе. Специальный вентилятор равномерно распределяет по камере туман. В качестве раствора, применяемого для распыления, наиболее часто используется 3%-ный раствор хлористого натрия.

Для проверки коррозионной стойкости многослойных покрытий никель—хром или медь—никель—хром по стали и цинковому литью под давлением можно рекомендовать так называемое корродкоут-испытание. Повреждения покрытия, доходящие до основного металла, определяют по местному выступлению продуктов коррозии (например, точки ржавчины). Испытание производят следующим образом:

а) очищают детали при помощи спирта, диэтилового эфира, ацетона или бензина;

б) наносят на образец равномерно тонкий (около 50 мкм) слой корродкоут-пасты. Пасту наносят вручную кисточкой или пульверизатором.

Корродкоут-паста имеет следующий состав:

Хлорид железа	0,99 г
Нитрат меди	0,21 г
Хлорид аммония	6,0 г
Каолин	180 г
Вода дистиллированная или полистью обессоленная	300 мл

Хлорид железа, нитрат меди и хлорид аммония растворяют в 50 мл воды, затем добавляют каолин и остальные 250 мл воды. Все компоненты размешивают до состояния пасты. Для данной пасты пригоден не каждый сорт каолина. Хорошо оправдал себя каолин, соответствующий приведенным ниже требованиям:

Содержание вещества глины, % (по массе)	93±5
Остаток на сите, %, не более	0,10
Общая щелочность (в виде K_2O+Na_2O), % (по массе), не более	0,60

в) просушивают пасту на образце при комнатной температуре и относительной влажности ниже 50% в течение одного часа;

г) выдерживают образец во влажной камере при 38°C и 80—90%-ной относительной влажности воздуха: на деталях не должно быть никакого отложения конденсата. Во время испытания влажный воздух пропускают через соответствующий прибор для обеспечения равномерной температуры и распределения влажности. Продолжительность цикла — 16 ч;

д) по окончании выдержки образцы вынимают из камеры. Затем их очищают от пасты при помощи проточной воды и чистой мягкой

салфетки или пластмассовой губки. Допускается применение слабого абразива;

е) для повторного выявления мест повреждения выдерживают образцы во влажной камере или камере солевого тумана.

Корродкоут-испытания применяют преимущественно для производственного контроля, так как результаты этих испытаний получают быстрее климатических.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ваграмян А. Г., Соловьева З. А. Методы исследования электроосаждения металлов. Изд-во АН СССР, 1960. 448 с.
2. Валитов А. М., Шиллов Г. И. Приборы и методы контроля толщины покрытий. Справочное пособие. Л.: Машиностроение, 1970. 120 с.
3. Дасоян М. А., Пальмская И. Я. Оборудование цехов гальванических покрытий. Л.: Машиностроение, 1979. 287 с.
4. Жендарева О. Г., Мухина З. С. Анализ гальванических ванн. М.: Химия, 1970. 280 с.
5. Каданер Л. И. Справочник по гальванотехнике. Киев.: Техника, 1976. 253 с.
6. Котик Ф. И. Ускоренный контроль электролитов, растворов и расплавов. Справочник. М.: Машиностроение, 1978. 192 с.
7. Макарова К. А., Лебедева М. А., Набокова В. Н. Металлопокрытие в автомобилестроении. Справочное пособие. М.: Машиностроение, 1977. 292 с.
8. Шмелева Н. М. Контролер работ по металлопокрытиям. М.: Машиностроение, 1980. 176 с.
9. Ямпольский А. М., Ильин В. А. Краткий справочник гальванотехника. Л.: Машиностроение, 1981. 269 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3		
I. Контроль электролитов	4		
1. Растворы для обезжиривания и травления	—		
Анализ электролита для обезжиривания	—		
Анализ раствора для травления стали	—		
2. Электролиты для электрохимического полирования	5		
Анализ электролита для электрохимического полирования стали	—		
Анализ электролита для электрополирования меди	7		
Анализ электролита для электрополирования алюминия	—		
3. Электролиты для цинкования и кадмирования	9		
Анализ сернистого цинкового электролита	—		
Анализ цианистого цинкового электролита	15		
Анализ цинкатного электролита	17		
Анализ аммикатного цинкового электролита	18		
Потенциометрический способ определения цинка в кислом, цианистом и цинкатном электролитах	19		
Анализ кадмиевого сернистого электролита	20		
Анализ кадмиевого цианистого электролита	—		
4. Электролиты для осаждения никеля	—		
Анализ сернистого никелевого электролита	—		
Анализ электролита для блестящего никелирования	26		
5. Электролиты для медиения	29		
Анализ медного сернистого электролита	—		
Анализ электролита для блестящего медиения	31		
Анализ цианистого медного электролита	32		
Анализ медного пиррофосфорнокислого электролита	33		
6. Электролиты для хромирования	35		
Анализ хромового электролита	—		
7. Электролиты для осаждения олова и свинца	37		
Анализ кислого электролита оловянирования	—		
Анализ станикатного электролита	38		
Анализ свинцового борфтористоводородного электролита	40		
8. Электролиты для железнения	41		
Анализ сернистого и хлористого электролитов для железнения	—		
9. Электролиты для осаждения благородных металлов	42		
Анализ цианистого электролита золочения	—		
Анализ железистосинеродистого электролита золочения	43		
Анализ цианистого электролита серебрения	—		
Анализ железистосинеродистого электролита серебрения	44		
Анализ сернистого электролита радирования	45		
Анализ фосфатного электролита палладирования	—		
Анализ аминхлоридного палладиевого электролита	46		
10. Электролиты и растворы для фосфатирования и оксидирования	—		
Анализ сернистого электролита для анодного оксидирования алюминия	—		
Анализ раствора для ускоренного фосфатирования	47		
Анализ электролита для щелочного оксидирования стали	49		
II. Контроль покрытий	50		
1. Контроль внешнего вида покрытий	—		
2. Измерение толщины покрытий	—		
Неразрушающие (физические) методы измерения	51		
Методы измерения толщины с разрушением изделия	54		
Прочие методы измерения толщины слоя	64		
3. Определение пористости покрытий	65		
Определение пористости защитных и защитно-декоративных покрытий	—		
Определение пористости износостойких хромовых покрытий	72		
4. Измерение блеска покрытий	73		
5. Измерение прочности сцепления покрытий с основой	75		
Качественные методы определения прочности сцепления	76		
Количественные методы определения прочности сцепления	78		
6. Измерение твердости покрытий	81		
7. Измерение внутренних напряжений	83		
8. Некоторые механические испытания покрытий	86		
Испытания покрытий на истирание (износостойкость)	—		
Определение антифрикционных свойств покрытий	87		
Определение степени шероховатости поверхности покрытий	88		
9. Определение электрических характеристик покрытий	89		
Измерение удельного электрического сопротивления	—		
Измерение переходного электрического сопротивления	92		
10. Определение коррозионной стойкости покрытий	93		
Список литературы	95		

Петр Михайлович ВЯЧЕСЛАВОВ
Ннна Михайловна ШМЕЛЁВА

КОНТРОЛЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ПОКРЫТИИ

Б-чка гальванотехника, вып. 11

Редактор *Е. М. Миронченкова*
Художественный редактор *С. С. Венедиктов*
Технический редактор *Г. П. Малашкина*
Корректор *З. С. Романова*
Обложка художника *В. Э. Нефедовича*

ИБ № 3715

Сдано в набор 10.10.84. Подписано в печать 18.04.85. М-21480.
Формат 84×108¹/₃₂. Бумага типографская № 1.
Гарнитура литературная. Печать высокая.
Усл. печ. л. 5,04. Усл. кр.-отт. 5,36. Уч.-изд. л. 7,02.
Тираж 17 900 экз. Заказ 360. Цена 45 к.

Ленинградское отделение ордена Трудового Красного Знамени
издательства «МАШИНОСТРОЕНИЕ»
191065, Ленинград, ул. Дзержинского, 10

Ленинградская типография № 2 головное предприятие
ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения
«Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР по делам издательства,
полиграфии и книжной торговли.
198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.