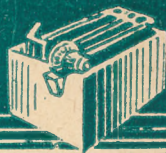


БИБЛИОТЕЧКА  
ГАЛЬВАНОТЕХНИКА



621.357

и 46

В. А. ИЛЬИН

**ЛУЖЕНИЕ  
И СВИНЦЕВАНИЕ**

*Библиотечка гальванотехника*

Выпуск 3



В. А. ИЛЬИН

# ЛУЖЕНИЕ И СВИНЦЕВАНИЕ

ИЗДАНИЕ 2-е,  
ДОПОЛНЕННОЕ И ПЕРЕРАБОТАННОЕ

*Под редакцией*  
*канд. хим. наук доц. П. М. ВЯЧЕСЛАВОВА*



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
МАШИНОСТРОИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

МОСКВА 1961 ЛЕНИНГРАД

В серии брошюр «Библиотечка гальванотехника» излагаются основные сведения по технологии гальванических процессов; описывается оборудование гальванических цехов; рассматриваются вопросы контроля ванн и покрытий.

Библиотечка рассчитана на квалифицированных рабочих, лаборантов и мастеров гальванических цехов и участков.

Полный перечень брошюр библиотечки публикуется в конце каждого выпуска.

В настоящей брошюре дается описание свойств оловянных и свинцовых покрытий, их использование в промышленности.

Приведены составы наиболее распространенных электролитов, методика приготовления и корректирования растворов.

Указаны характерные особенности процессов лужения и свинцевания, а также некоторые частные случаи применения этих процессов.

Рецензент инж. *В. А. Богородицкая*

Редакционная коллегия:

канд. хим. наук доц. *П. М. Вячеславов* (председатель),  
канд. техн. наук *С. Я. Грилихес*, инж. *А. М. Ямпольский*.

Редактор выпуска *А. М. Ямпольский*

---

ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ МАШГИЗА

Редакция литературы по конструированию и эксплуатации машин

Заведующий редакцией инж. *Ф. И. Фетисов*

## ПРЕДИСЛОВИЕ

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

Покрытие деталей приборов, аппаратов оловом и свинцом в основном преследует специальные цели, и поэтому процессы гальванического лужения или свинцевания на целом ряде предприятий имеют особо важное значение.

Технологические процессы лужения и свинцевания по сравнению с другими гальваническими процессами имеют ряд специфических особенностей, которые освещены в настоящей брошюре.

Приведенный в брошюре материал обобщает опыт работы промышленных предприятий и включает в себя наиболее важные для практической деятельности технологов, мастеров и рабочих сведения о составе применяемых электролитов, режимах получения покрытий и методах корректирования процессов с целью устранения неполадок в работе.

Помещенные в работе данные о способах интенсификации процессов лужения и свинцевания могут содействовать повышению эффективности производства в гальванических цехах.

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

*Автор*



## 1. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ОЛОВЯННЫХ ПОКРЫТИЙ

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

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

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

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

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

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

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

Необходимо отметить, что способность деталей, луженых гальваническим способом, к пайке ухудшается по мере их хранения на складе. Легко паяются с помощью бескислотных флюсов лишь луженые детали со сроком покрытия не более 10—15 суток. Через 2—3 недели хранения деталей пайка осуществляется уже с большим трудом, а иногда становится и невозможной.

С целью увеличения срока хранения луженых деталей, подвергающихся пайке, а также повышения стойкости к воздействию низких температур оловянные покрытия рекомендуется оплавлять.

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

При длительном хранении электролитически луженых деталей отмечаются случаи кристаллизации покрытия в форме тонких игольчатых наростов («усов»), наличие которых может привести к неисправности точных приборов.

Причина появления подобных дефектов точно не установлена, так как это явление наблюдается на покрытиях, полученных из различных электролитов и при различных условиях.

Высокая стоимость олова препятствует широкому использованию лужения, которое ограничивается следующими специальными случаями:

а) получением белой жести, служащей для изготовления консервной тары (1,5—2,5 *мк*);

б) защитой от коррозии столовых приборов, кухонной посуды (10—25 *мк*);

в) предохранением от окисления и облегчением пайки контактов и других деталей радиоаппаратуры (10—15 *мк*);

г) защитой кабелей от действия серы, находящейся в электроизоляционном слое резины (5 *мк*);

д) герметизацией свинчиваемых резьбовых соединений;

е) местной защитой стали от получения высокой твердости при азотировании (10 *мк*).

Оловянные покрытия могут наноситься как горячим путем, так и методом гальванического или контактного осаждения.

Способ получения оловянных покрытий методом погружения в расплавленное олово, несмотря на большую скорость, экономически нецелесообразен вследствие большого расхода олова. Однако покрытие, полученное горячим способом, обладает большей химической стойкостью. В связи с этим для повышения химической устойчивости гальванического оловянного покрытия применяют его оплавление (см. стр. 24).

Осаждение олова может осуществляться из кислых или щелочных электролитов. В первом случае олово осаждается вследствие разряда ионов двухвалентного олова  $\text{Sn}^{2+}$ , образующихся при диссоциации его кислых солей:  $\text{SnSO}_4$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$  и др.

Кислые электролиты характеризуются удовлетворительным качеством покрытий, высокими плотностями тока и высоким выходом по току. Эти электролиты устойчивы в эксплуатации и не требуют подогрева и вентиляционного оборудования.

В щелочных станнатных электролитах олово находится в виде четырехвалентных ионов  $\text{Sn}^{4+}$

По сравнению с кислыми электролитами щелочные имеют более высокую рассеивающую способность и обеспечивают получение мелкокристаллических легко оплавляемых покрытий. Большим преимуществом щелочных электролитов является возможность применения стальных ванн без облицовок стойкими материалами. Вместе с тем щелочные электролиты имеют низкий выход по току, не допускают применения повышенных плотностей тока, неустойчивы в эксплуатации и требуют более сложного оборудования для осуществления процесса лужения (подогрев, вентиляция). Скорость осаждения олова из щелочных электролитов значительно ниже, чем из кислых, при одинаковых плотностях тока, что объясняется не только низким выходом по току, но и тем, что в щелочных электролитах электрохимический эквивалент олова в два раза меньше чем в кислых.

## 2. ЛУЖЕНИЕ В КИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

В кислых электролитах ионы олова, как указывалось выше, находятся в двухвалентной форме; электрохимический эквивалент олова равен 2,214 г/а-ч. Скорость осаждения олова из кислых электролитов в зависимости от применяемой плотности тока и выхода по току может быть определена по табл. 1.

Таблица 1

Скорость осаждения олова из кислых электролитов, *мк/час*

Плотность тока, <i>а/дм²</i>	Выход по току, %					
	90	91	92	93	94	95
0,5	13,7	13,8	14,0	14,1	14,3	14,4
1,0	27,7	28,0	28,3	28,6	28,9	29,2
2,0	54,4	55,0	55,7	56,2	56,9	57,5
3,0	81,3	82,3	83,1	84,0	85,0	85,9
4,0	109,4	110,1	111,5	113,0	114,1	115,1
5,0	136,1	137,9	139,0	140,5	142,5	143,7

В состав кислых электролитов входят коллоидные вещества органического характера, препятствующие образованию дендритов и создающие мелкокристаллические покрытия. В качестве коллоидных добавок применяется клей, фенол, крезол и другие вещества. Весьма благоприятное действие на структуру покрытия оказывает неочищенный крезол, в котором содержатся смолы, особенно эффективно действующие на улучшение структуры покрытия. Рассеивающая способность кислых электролитов вполне удовлетворительна и превосходит рассеивающую



способность кислых электролитов цинкования, меднения, кадмирования и др. Однако равномерное лужение сложнопрофилированных деталей в кислых электролитах возможно лишь с применением дополнительных анодов.

**Состав электролитов и режимы лужения.** Электролиты на основе сернокислых солей олова приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Состав электролитов и режимы лужения в кислых электролитах**

Компоненты электролита и режимы лужения	Содержание, г/л	
	Электролит № 1	Электролит № 2
Сернокислое олово	40—50	40—50
Серная кислота	50—80	100
Сернокислый натрий .	50	—
Фенол технический (сырая карбо- ловая кислота) или крезол .	2—10	20—30
Клей столярный	2—3	2—3
Температура электролита, °С	15—25	20—35
Катодная плотность тока $D_k, \text{ а/дм}^2$ :		
без перемешивания .	1,5—2	1,5—2
с перемешиванием .	3—4	3—4
Выход по току, % .	90—95	90—95

Электролиты № 1 и 2 по своему назначению совершенно одинаковы и различаются только тем, что в электролите № 1 уменьшено количество серной кислоты, но введен добавочный компонент — сульфат натрия. Как  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , так и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  способствуют устойчивости электролита и оказывают положительное влияние на увеличение катодной поляризации.

При концентрациях  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ниже 30—40 г/л происходит гидролиз сернокислого олова с образованием осадков гидроокиси олова, которые, включаясь в покрытие, создают шероховатость и приводят к большим потерям олова в виде шлама.

При содержании  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в электролите больше 100 г/л снижается выход по току, понижается растворимость  $\text{SnSO}_4$  и ускоряется разрушение коллоидных добавок.

Добавки фенола, клея и других коллоидов увеличивают катодную поляризацию и устраняют образование дендритных наростов за счет адсорбционных явлений.

**Приготовление сернокислого электролита.** Сернокислый электролит приготавливают посредством растворения рассчитанного

количества сернистого олова (ТУ МХП 2923—51) в отдельной ванне. Во избежание гидролиза раствор подкисляют серной кислотой из расчета 20—25 г/л.

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

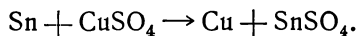
Приготовленный электролит прорабатывается постоянным током в течение 3—5 час. при плотности тока 1—1,5 а/дм<sup>2</sup>. При отсутствии готового сернистого олова его раствор в цеховых условиях может быть получен по одному из следующих способов.

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

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

Гранулированное олово получается выливанием струйки расплавленного металла в воду.

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



Выделившаяся медь в виде шлама оседает на дно ванны. Перемешивание раствора производят до конца реакции, который определяется по обесцвечиванию раствора.

После отстаивания раствор анализируют на содержание  $SnSO_4$  и  $H_2SO_4$  и при необходимости корректируют добавлением этих компонентов.

Приготовленный раствор  $SnSO_4$  и  $H_2SO_4$  отфильтровывают через суконный фильтр или через стеклянную ткань в рабочую ванну.

**Электрохимический способ с применением диафрагмы.** Ванна заполняется раствором, содержащим 75 г/л серной кислоты; на анодную штангу ванны навешиваются оловянные аноды, а на катодную — полоски свинца, которые

закljučаются в пористые керамические сосуды, служащие диафрагмами. Растворение производится при анодной плотности тока, равной 2—3  $a/dm^2$ . На катодах происходит выделение водорода, так как пористая диафрагма препятствует проникновению ионов олова к поверхности катода. Для накопления в электролите 50 г/л сернокислого олова необходимо пропустить до 15 а-ч электричества на 1 л электролита.

Электрохимический способ без применения диафрагмы. Данный способ отличается от вышеприведенного тем, что процесс накопления  $Sn^{2+}$  в растворе происходит без использования диафрагмы. Он более длителен, так как олово частично осаждается на случайных катодах, что требует расхода электроэнергии в большем количестве, до 50 а-ч на 1 л электролита. В качестве катодов используют олово.

Электрохимический способ без внешнего тока. Ванна заполняется раствором, содержащим 60 г/л медного купороса и 50 г/л серной кислоты. На одну штангу ванны навешиваются оловянные пластины (аноды), а на другую — медные; обе штанги замыкаются друг с другом с помощью проводника. В результате работы гальванического замкнутого элемента  $Sn/CuSO_4/Cu$  олово переходит в раствор, а ионы меди разряжаются на медной пластине. Для ускорения процесса раствор подогревается до температуры 60—70°С и перемешивается сжатым воздухом; окончание процесса определяется по обесцвечиванию раствора.

Из перечисленных способов приготовления электролита кислого лужения наибольшим распространением пользуется химический способ, так как на его осуществление затрачивается меньше времени.

Корректирование сернокислого электролита заключается в прибавлении к нему по данным анализа основных компонентов. Органические добавки вводят из расчета 0,2—0,3 г/л столярного клея и 0,4—0,6 г/л фенола или крезола после того, как через электролит пропущено 8—10 а-ч электричества на 1 л.

Вследствие попадания в электролит различных примесей и изменений в составе электролита появляются различные дефекты покрытия, нарушается нормальная эксплуатация ванн лужения.

В табл. 3 приведены основные неполадки, встречающиеся при лужении в кислых электролитах.

Удаление из электролита вредных примесей в виде солей электроположительных металлов (меди, мышьяка) производится посредством проработки электролита постоянным током или контактным вытеснением меди порошком олова. Удаление азотной кислоты может быть произведено посредством осаждения из электролита олова в виде гидроокисей действием соды. После отстаивания раствор вместе с содержащимися в нем нитратами сливается, а гидроокись олова растворяется в  $H_2SO_4$ .

## Основные неполадки электролитов серноокислого лужения

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

Механические примеси удаляются фильтрованием. Устранение различных неполадок, вызванных изменением состава электролита, легко достигается соответствующим корректированием электролита по данным анализа. Расслаивание электролита устраняется перемешиванием.

Добавка столярного клея производится на основании внешнего вида покрытия.

**Электролиты на основе хлористых солей.** Промышленное применение имеют солянокислые электролиты (галогенидные), состав которых и режимы лужения приведены в табл. 4.

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

Электролит № 2 применяется для лужения жести, подвергающейся последующему оплавлению. Осадки из этого электролита оплавляются без каплеобразования, свойственного осадкам олова, полученным из серноокислых ванн [11]<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Цифры в квадратных скобках означают порядковый номер литературы, приведенной в конце брошюры.

Таблица 4

## Состав электролитов и режимы лужения в хлоридных электролитах

Компоненты электролита и режимы лужения	Содержание, г/л	
	Электролит № 1	Электролит № 2
Хлористое олово	40—50	50—60
Кислота соляная .	0,5—1,0	12—18
Фтористый натрий .	50—60	—
Хлористый натрий .	5—7	10
Желатин .	1,0	—
Фенол .	—	20
$\alpha$ -нафтол .	—	0,1
Клей столярный .	—	3
Температура электролита, °С	20—25	20
Катодная плотность тока, $a/dm^2$ :		
без перемешивания	0,5—1,0	—
с перемешиванием и подогревом 40—50°С	2—3	До 15
Выход по току, % . . .	95—98	95

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

В галогенидных электролитах, содержащих фториды, состав комплексных соединений типа  $Na[SnCl_2F_2]$  или  $Na_2[SnF_4]$ .

В результате образования комплексных солей растворимость фтористых соединений значительно повышается [15].

Электролиты готовят следующим образом.  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  растворяется в теплой воде, подкисленной соляной кислотой во избежание гидролиза.

В отдельной порции горячей воды, также подкисленной HCl, растворяют фтористый натрий. Нерастворившийся фтористый натрий вводится в ванну и частично присутствует в ней в виде белого студенистого осадка на дне. Этот осадок выполняет роль буфера для поддержания постоянства концентрации  $F^-$ .

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

Корректирование электролита производится добавлением основных компонентов по данным химического анализа.

Кислотность электролита № 1 определяется ежедневно титрованием и корректируется добавкой HCl до содержания свободной HCl 0,5—0,7 г/л.

Желатин добавляется раз в неделю из расчета 0,2 г на 1 л электролита.

Основные неполадки, наблюдаемые при работе ванны солянокислого лужения, указаны в табл. 5.

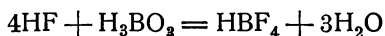
Таблица 5

**Основные неполадки при лужении в хлоридном электролите**

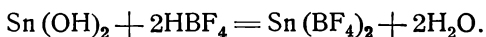
Характер неполадок	Причины неполадок
Пятнистый осадок Дендритные наросты на покрытии, крупнокристаллический осадок Непокрытие участков на деталях Пассивирование анодов	Недостаток HCl Недостаток желатина; велика плотность тока Недостаток SnCl <sub>2</sub> , избыток HCl Загрязненность анодов свинцом

Из кислых электролитов известен также борфтористоводородный электролит, который позволяет, как и другие борфтористоводородные электролиты, использовать высокие плотности тока без подогрева и перемешивания электролита. Широкому применению борфтористоводородного электролита препятствует высокая стоимость его исходного продукта — плавиковой кислоты.

Этот электролит готовится путем получения борфтористоводородной кислоты по реакции



и последующего растворения в ней гидроокиси олова:



Ниже приводятся состав борфтористоводородного электролита и режим лужения.

Борфтористоводородное олово	180—200 г/л
Борфтористоводородная кислота	45—60
Борная кислота	25—30
Клей столярный	3—5 "
Температура электролита	20—30°C
Катодная плотность тока $D_k$	4—5 а/дм <sup>2</sup>
Выход по току	95%

### 3. ЛУЖЕНИЕ В ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

В щелочной среде олово может находиться в двух формах: в виде станнита Na<sub>2</sub>SnO<sub>2</sub> и станната Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>. Практическое значение имеет станнатный электролит, в котором олово четырехвалентно и который обеспечивает получение гладких покрытий,

тогда как при электролизе стannита, содержащего двухвалентное олово, всегда получаются губчатые рыхлые осадки.

Губчатые осадки получаются также из стannатных электролитов даже при незначительном содержании в нем двухвалентного олова.

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

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

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

Резкое падение выхода по току с ростом плотности тока оказывает большое влияние на улучшение рассеивающей способности стannатных электролитов, которая превосходит в этом отношении многие из применяемых в гальванотехнике электролитов.

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

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

1) при низких плотностях тока (до  $2 \text{ а/дм}^2$ ) имеет место переход олова в раствор в виде  $\text{Sn}^{2+}$ , цвет анода — серый;

2) при правильно выбранных анодных плотностях тока ( $2\text{—}4 \text{ а/дм}^2$ ) олово растворяется с образованием ионов  $\text{Sn}^{4+}$ ; при этом поверхность анодов приобретает золотисто-желтый цвет;

3) при плотностях тока свыше  $4\text{—}5 \text{ а/дм}^2$  аноды не растворяются, а на их поверхности происходит разряд ионов  $\text{OH}^-$ . Цвет анодной пленки — черный.

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

Скорость осаждения олова в зависимости от плотности тока и выхода по току определяется по табл. 6.

Таблица 6

Скорость осаждения олова из щелочных электролитов, *мк/час*

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

Состав щелочных электролитов и режимы лужения приведены в табл. 7.

Таблица 7

## Состав электролитов и режимы лужения

Компоненты электролита	Содержание, <i>г/л</i>		
	Электролит № 1	Электролит № 2	Электролит № 3
Станнат натрия .	80—100	—	—
Олово (в виде станната калия) в пересчете на металл .	—	—	75—80
Хлористое олово .	—	40	—
Едкий натр общий .	—	60	—
Едкий натр свободный .	10—15	—	—
Едкое кали свободное .	—	—	25
Уксуснокислый натрий .	15—30	—	—
Рабочая температура, °С .	65—70	60—70	90
Катодная плотность тока, <i>a/dm<sup>2</sup></i> .	2—3	0,5—1,0	6—10
Выход по току, % .	70—80	65	80

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

Для покрытия мелких деталей в барабанах концентрация  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  может быть повышена до 150 *г/л* при концентрации свободного  $\text{NaOH}$  18—20 *г/л* [8].

Электролит № 2 является более простым по составу и легче готовится в цеховых условиях, однако не допускает



применения повышенных плотностей тока и поэтому менее эффективен в производстве.

Электролит № 3 в отличие от предыдущих содержит станнат калия, который имеет значительно лучшую растворимость, чем станнат натрия. Более высокая концентрация олова позволяет применять при электролизе повышенную плотность тока.

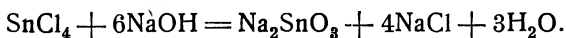
Для обеспечения нормальных режимов анодного процесса при плотности тока, указанной в табл. 7 для электролита № 3, необходимо, чтобы поверхность анодов в три раза превышала катодную поверхность.

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

Приготовление щелочных электролитов производят путем растворения хлористых солей олова ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) в воде с последующим переводом их в станниты и станнаты или же электрохимическим способом посредством анодного растворения олова с применением пористых диафрагм. Ниже приводится описание нескольких способов приготовления станната натрия.

Способ приготовления из  $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . В небольшом количестве теплой воды растворяют четыреххлористое олово и отдельно — едкий натр (сода каустическая); количество  $\text{NaOH}$  при составлении электролита № 1 берется из расчета 95 г  $\text{NaOH}$  на 40 г  $\text{Sn}$  или на 107 г  $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , или на 120 г  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

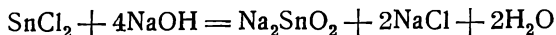
Оба раствора сливаются при энергичном перемешивании; образующийся в небольшом количестве осадок метаоловянной кислоты удаляется декантированием. Образование станната натрия происходит по реакции



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

Если для приготовления электролита используется безводное  $\text{SnCl}_4$  в виде сильно дымящей бесцветной жидкости, то операцию растворения необходимо выполнять с большой осторожностью и с включением бортовой вентиляции, так как при этом происходит сильный разогрев и разбрызгивание раствора.

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



(на 40 г  $\text{SnCl}_2$  необходимо брать 70 г  $\text{NaOH}$ ).

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

После того как процесс окисления закончен, ванна доливаётся водой до рабочего уровня и корректируется по данным химического анализа.

Способ приготовления из металлического олова. К числу химических способов относится также метод непосредственного получения станната натрия из металлического олова в щелочной среде окислением селитрой по схеме



Для этой цели в раствор  $\text{NaOH}$  с концентрацией 500 г/л вводится селитра, которая растворяется при перемешивании и подогреве. Количество селитры и едкого натра берётся из стехиометрических соотношений реакции и составляет 85 г  $\text{NaNO}_3$  на 120 г  $\text{NaOH}$ . Затем в полученный раствор вводится небольшими порциями гранулированное или порошкообразное олово; при этом температура смеси доводится до 140—200°С. Периодически, через каждые 30—40 мин., смесь тщательно перемешивается.

Процесс приготовления станната очень длителен, и выход станната зависит от температуры и интенсивности перемешивания. Приготовленный станнат натрия выщелачивается из смеси водой; нерастворенный осадок олова используется при вторичной обработке.

Раствор станната натрия переносится в рабочую ванну; анализом устанавливается содержание станната, после чего производится необходимое корректирование и добавление остальных компонентов.

Электрохимический способ. Раствор станната натрия можно приготовить путем электрохимического растворения оловянных анодов. Электролитом служит раствор  $\text{NaOH}$ , подогретый до температуры 60—70°С; концентрация  $\text{NaOH}$  в начале процесса должна составлять 20—30% от расчетного количества. По мере накопления олова в электролите  $\text{NaOH}$  постепенно вводится до расчетного количества.

В качестве анодов завешивают оловянные пластины; катодами служат стальные или никелированные полосы. Анодная плотность тока должна быть равна 2—4 а/дм<sup>2</sup>, чтобы обеспечить растворение анодов с образованием олова в виде  $\text{Sn}^{4+}$ . С целью уменьшения количества олова, осаждающегося на катоде,

катодная плотность тока должна быть возможно большей, что достигается уменьшением поверхности катодов.

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

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

В процессе эксплуатации ванн щелочного лужения встречаются отдельные неполадки, перечень которых и причины, вызывающие их, приведены в табл. 8.

Таблица 8

**Основные неполадки при щелочном лужении**

Характер неполадок	Причины неполадок
Темные губчатые осадки, интенсивное газовыделение на катоде	а) Низкая температура (ниже 50°) б) Высокая плотность тока в) Большое содержание щелочи г) Наличие двухвалентных ионов олова
Потемнение анодов	Аноды запассивированы до нерастворимого состояния
Помутнение раствора Выпадение осадка на дно ванны Белый налет на анодах	} Недостаток щелочи в электролите
Малый выход по току при интенсивном газовыделении	
Образование рыхлых и пористых осадков	Присутствие небольшого количества Sn <sup>2+</sup> в электролите

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

Накопление карбонатов и хлоридов при длительной работе ванн щелочного лужения свыше  $70 \text{ г/л}$  нарушает нормальную работу ванны. Удаление этих вредных примесей представляет большие трудности, и поэтому электролиты с большим содержанием карбонатов и хлоридов заменяются новыми, а из отработанного электролита олово регенерируют, вводя небольшими порциями соляную кислоту; вначале происходит нейтрализация  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; а затем олово осаждается в виде оловянной кислоты. После осаждения и отстаивания раствор декантируют, а осадок растворяют в подогретом  $\text{NaOH}$ . Полученный раствор станната натрия используют для корректирования электролитов рабочих ванн. Избыток щелочи нейтрализуют добавкой уксусной кислоты.

Окисление небольшого количества  $\text{Sn}^{2+}$  достигается введением в электролит  $1\text{--}2 \text{ мл/л}$  10-процентного раствора перекиси водорода. При значительном накоплении  $\text{Sn}^{2+}$  когда на катоде образуются губчатые покрытия, необходимо пассивировать аноды при повышенной анодной плотности тока до получения на них желтовато-золотистой пленки и поддерживать их в таком состоянии во время электролиза. Перевести  $\text{Sn}^{2+}$  в  $\text{Sn}^{4+}$  можно также проработкой электролита с оловянными и стальными анодами с соотношением их площадей  $5:3$ .

В том случае, когда при пассивировании на поверхности анодов образуется пленка черного цвета, необходимо извлечь их из ванны и очистить стальной щеткой, после чего снова повесить в ванну лужения, пассивируя их до появления желтой пленки при анодной плотности тока  $4\text{--}5 \text{ а/дм}^2$  и с последующим снижением анодной плотности тока до  $2\text{--}3 \text{ а/дм}^2$ .

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

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

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

Это преимущество заключается в следующем:

- 1) возможность работы с большей анодной, а следовательно, и катодной плотностью тока;
- 2) упрощается корректирование электролита;

3) исключена возможность образования в электролите двухвалентного олова.

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

#### 4. ПРАВИЛА РАБОТЫ НА ВАННАХ ЛУЖЕНИЯ

При эксплуатации ванн лужения необходимо руководствоваться следующими правилами.

1. Не допускать падения деталей с подвесочных приспособлений на дно ванны, так как упавшие детали, растворяясь, загрязняют электролит солями меди, железа, цинка.

2. Применять аноды марок 01 и 02 без примеси в них свинца и меди, особенно при покрытии изделий, применяемых в пищевой промышленности.

3. Тщательно обезжиривать и промывать детали, подвергаемые лужению, во избежание заноса с деталями органических примесей (масла, растворителей) и травильных растворов.

4. Своевременно очищать контактирующие участки от окислов (штанги, крючки, рубильники, и т. п.).

5. Не допускать попадания в ванну пыли и других механических примесей, вызывающих шероховатость покрытий.

6. Своевременно фильтровать электролиты от механических примесей, накапливающихся при длительной работе.

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

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

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

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

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

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

## 5. ЧАСТНЫЕ СЛУЧАИ ЛУЖЕНИЯ

**Кристаллит.** В практике декоративных покрытий широкое применение получил специальный вид декоративного лужения, называемый кристаллитом. По внешнему виду покрытие подобно кристалл-лаку, по своей узорчатости сходно с изморозью на стекле.

Сущность этого способа заключается в том, что изделия, подвергнутые лужению с толщиной слоя 3—4 мк (обычно в кислых электролитах), подвергают оплавлению в печах при температуре 280—350° и охлаждению. После охлаждения производится повторное лужение тонким слоем в том же электролите. При этом происходит выявление границ зерен первого оплавленного слоя олова, так как условия электроосаждения по границам зерен и участкам кристаллов различны. Тонкий слой олова, выявивший структуру подслоя, придает поверхности требуемый узорчатый вид. Для создания лучшего декоративного вида облуженные изделия дополнительно покрывают цветными лаками или же подвергают электрохимическому окрашиванию посредством катодной обработки в растворах медного купороса с добавкой тетраборатов<sup>1</sup>.

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

Для получения кристаллита необходимо руководствоваться следующими положениями:

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

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

3) большое влияние на размер получаемых кристаллов имеет режим охлаждения: при быстром и равномерном охлаждении образуются мелкие кристаллы, при медленном — более крупные. Искусственно изменяя режимы охлаждения отдельных участков деталей, производя, например, местные отводы тепла,

<sup>1</sup> См. вып. 4-й библиотечки (Меднение и никелирование).

можно получать в этих точках крупные узоры, напоминающие лепестки цветов, листья и т. п.

**Контактное лужение.** Для покрытия мелких деталей тонким слоем олова (толщиной менее 1 мк) с целью облегчения пайки мягкими припоями применяют способ лужения без внешнего тока, методом так называемого внутреннего электролиза. Для этого мелкие детали из меди и ее сплавов, стали, алюминиевых сплавов укладывают в металлические корзины и помещают в растворы, состав которых приведен в табл. 9. Для образования гальванического замкнутого элемента в электролит помещают кусочки цинка; при лужении стальных деталей рекомендуется применять цинковые корзины, в которых они опускаются в электролит. В процессе лужения необходимо корзины встряхивать для перемешивания деталей. Подготовка поверхности деталей перед лужением и обработка их после лужения такая же, как и при покрытии в стационарных ваннах.

Таблица 9

Растворы для контактного лужения

Металл основы	Состав раствора, г/л			Температура, °С	Продолжительность обработки мин.
	SnCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	NaOH	KHC <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>6</sub>		
Сталь	3—4	—	Насыщенный раствор	95—100	5—10 *
Медь и латунь	25	—	10—20	90—95	120—180
Медь и латунь	30	60	—	95—100	120—180
Алюминий	30	20	—	70—75	3—5

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

Производительность раствора составляет около 1 л на 0,8 м<sup>2</sup> покрываемой поверхности, после чего раствор заменяется новым.

**Электролитическое получение белой жести.** Наиболее экономичным способом получения белой жести является осаждение олова на холоднокатаной ленте гальваническим путем в автоматических установках с последующим оплавлением оловянного покрытия. Толщина слоя олова на жести принимается равной 0,5—1,8 мк. Наиболее выгодно при этом применять кислые электролиты, допускающие возможность лужения при высоких плотностях тока. Так, кроме электролита № 2, приведенного на стр. 8, для этой цели применяются следующие электролиты и режимы обработки:

1) Сернокислое олово	54 г/л
Серная кислота	100
Сырая карболовая кислота	10
Клей столярный	0,2 „
Температура электролита	40°С
Катодная плотность тока	10—15 а/дм <sup>2</sup>

2) Двухлористое олово	75 г/л
Фтористый натрий	25 "
Фтористый аммоний	50 "
Дисульфонафталиновая кислота	2—3
Роданистый аммоний	1—2 "
Температура электролита	65°С
Катодная плотность тока	до 50 а/дм <sup>2</sup>
Скорость прохождения ленты через ванну	от 5 до 10 м/сек

Перед оплавлением оловянных покрытий производится предварительное флюсование ленты в смеси, состоящей из хлористого аммония и хлористого цинка в отношении 1 : 3, растворенной в пятнадцатикратном количестве воды. Назначение флюса заключается в связывании окисных пленок на олове, образующихся при высоких температурах, а также в снижении поверхностного натяжения расплавленного олова.

Оплавление белой жести в автоматических установках осуществляется контактным или индукционным способом.

В первом случае лента нагревается за счет проходящего через нее переменного электрического тока. Во втором случае лента проходит внутри витков индуктора, возбуждающего переменное магнитное поле частотой 200 000 — 500 000 гц; вихревые токи, возникающие на поверхности ленты, нагревают металл.

## 6. КОНТРОЛЬ ЛУЖЕНЫХ ДЕТАЛЕЙ И УДАЛЕНИЕ ДЕФЕКТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Качество оловянных покрытий определяется внешним осмотром луженых деталей; на покрытии не допускается отслаивания, наличия непокрытых участков, а также образования вздутий, шероховатостей, губчатых, рыхлых осадков.

Покрывание оловом должно быть светлым и гладким.

Толщина оловянного покрытия определяется капельным или струйным методом по ГОСТ 3263—46. Пористость определяется феррокислой пробой по ГОСТ 3264—46.

Удаление дефектных покрытий обычно осуществляется в щелочи путем анодного растворения, но в лабораторных условиях может производиться и химическим способом — погружением луженых деталей в раствор состава:

Кислота соляная (уд. вес 1,17)	1 л
Окись сурьмы	12 г
Вода	125 мл
Температура раствора	18—25°С

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



**Регенерация олова.** В связи с высокой стоимостью олова в промышленности также применяется олово, снимаемое с забракованных деталей или с отходов белой жести, а также с использованной консервной тары. Наиболее эффективным является электрохимический способ анодного растворения.

В качестве электролита обычно служит каустическая сода в количестве 50—60 г/л, нагретая до температуры 60—70°С. Детали, с которых надлежит удалить олово, загружаются в специальные приспособления в виде проволочных сеточных рам, которые и завешиваются на анодную штангу ванны. В качестве катодов применяются стальные листы. В начале электролиза олово с деталей переходит в раствор, а на катодах выделяется водород; после накопления в электролите олова в виде станнита на катодах осаждается олово в виде губчатого осадка. Губчатый осадок олова может быть легко переработан в металлическое олово или же в станнат натрия [47] путем воздействия на него смесью едкого натра с селитрой (см. стр. 17).

При регенерации олова с латунных деталей цинк и медь, попадающие в электролит, оседают на катоде и загрязняют губчатый осадок олова. Для очистки осадка от указанных примесей его обрабатывают 15—20-процентным раствором соляной кислоты, которая растворяет цинк с выделением газообразного водорода. После прекращения газовыделения, свидетельствующего об окончании реакции, раствор сливают, а осадок несколько раз промывают теплой водой и затем подвергают обработке едким натром и селитрой, либо переплавляют как металл.

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

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

Смена касторового масла производится после заметного осмоления, которое затрудняет промывку деталей в бензине.

---

---

## СВИНЦЕВАНИЕ

## 7. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ СВИНЦОВЫХ ПОКРЫТИИ

**С**винец — химически стойкий металл, не растворяющийся в растворах серной кислоты, а также в слабой соляной кислоте. На воздухе свинец легко окисляется, покрываясь с поверхности пленкой окислов. Едкие щелочи, азотная кислота и многие органические кислоты разрушают свинец.

Нормальный потенциал свинца — 0,13 в; следовательно, в электрохимической паре с железом свинец является катодом и поэтому не может служить надежным защитным покрытием. Химическая устойчивость конструкционных металлов может быть достигнута лишь при осаждении свинцового покрытия значительной толщины, когда пористость практически отсутствует.

Необходимость получения толстых слоев свинцового покрытия вызывается также и низкой твердостью и слабой механической прочностью свинца. Свинцеванию подвергаются изделия из черных и цветных металлов с целью защиты оборудования от воздействия кислот и газов, а также для защиты от действия рентгеновских лучей.

Толщина свинцовых покрытий колеблется в пределах 50 ÷ ÷ 2000 мк.

Из кислых электролитов свинцевания наиболее эффективное применение в практике нашли борфтористоводородные, фенолсульфоновые и кремнефтористоводородные электролиты.

Таблица 10  
Скорость осаждения свинца, мк/час

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

Доказана возможность осаждения свинцовых покрытий из щелочных (плюмбитных) и перхлоратных электролитов. Выделение на катоде свинца во всех электролитах происходит за счет восстановления ионов двухвалентного свинца до металла.

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

Электрохимический эквивалент свинца во всех электролитах равен 3,866 г/а-ч; для определения скорости осаждения свинца можно пользоваться данными, приведенными в табл. 10.

## 8. ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ СВИНЦЕВАНИЯ

**Борфтористоводородный электролит.** Состав электролита и режим работы с ним следующие:

Борфтористоводородный свинец $Pb(BF_4)_2$	180—200 г/л
Борфтористоводородная кислота $HBF_4$ <sup>1</sup>	40—45 "
Клей столярный	0,5—1,0 "
Температура	15—25°C
Катодная плотность тока $D_k$	до 2 а/дм <sup>2</sup>
Выход по току	90%

Для приготовления указанного в составе количества  $Pb(BF_4)_2$  необходимо на 80 г/л 100-процентной плавиковой кислоты взять 62 г/л борной кислоты; при пользовании технической плавиковой кислотой, концентрация которой обычно не бывает выше 40%, следует количество HF соответственно увеличить до 200 г/л.

Для получения  $Pb(BF_4)_2$  в приготовленную при смешении борной и плавиковой кислот борфтористоводородную кислоту вводят свинец в виде основной углекислой соли, которая в свежесоажденном состоянии легко растворяется.

Растворение идет по реакции



Вместо основной углекислой соли можно применять окись свинца (свинцовый глет), однако целесообразно для быстроты растворения глет перевести в азотнокислую соль действием азотной кислоты и затем осадить из нее углекислую основную соль  $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$  содовым раствором. Растворение свинцовых соединений в  $HBF_4$  осуществляют непосредственно в рабочей ванне, где также производится и приготовление  $HBF_4$ .

После приготовления основных компонентов электролита ванну доливают водой до рабочего уровня и в электролит вводят столярный клей, который предварительно замачивается водой для набухания.

<sup>1</sup> Методику приготовления  $HBF_4$  см. стр. 13.

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

При больших толщинах покрытия (более 100 мк) для повышения прочности сцепления покрытия с основой необходимо поверхность покрываемых деталей предварительно подвергать пескоструйной очистке.

Неполадки, встречающиеся в работе со свинцовыми электролитами, представлены в табл. 11.

Таблица 11

**Неполадки при свинцевании**

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

На основе борфтористоводородных солей готовят также электролиты для осаждения сплавов свинца с оловом (см. вып. 7 библиотечки).

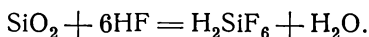
**Кремнефтористоводородный электролит.** Состав электролита и режим работы с ним следующие:

Кремнефтористоводородистый свинец $PbSiF_6$	80—150 г/л
Кремнефтористоводородная кислота (свободная) $H_2SiF_6$	20—35
Клей столярный	0,5—1,0

Борная кислота $H_3BO_3$	5—6 г/л
Температура электролита	15—25°C
Катодная плотность тока	1,2 а/дм <sup>2</sup>
Выход по току	95%

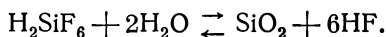
Этот электролит по своим эксплуатационным качествам не имеет никаких преимуществ перед борфтористоводородным, но более дешев.

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

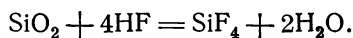


Практически  $H_2SiF_6$  получают следующим образом. В свинцовый бачок с двойным дном засыпают кварцевый песок в значительно большем количестве, чем это требуется по реакции. Песок засыпают двумя слоями: нижний слой — более крупного кварца, верхний — мелкого (до 0,5 мм).

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



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

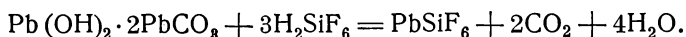


Эта реакция также идет с выделением большого количества тепла, за счет которого происходит быстрое испарение реагентов.

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

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

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



Получение кремнефтористоводородного свинца производится обычно в рабочей ванне. После добавления свободной  $H_2SiF_6$  и

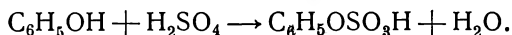
борной кислоты ванна доливаеся водой до рабочего уровня, затем в нее вводится столярный клей.

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

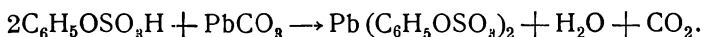
Основные неполадки в работе и дефекты покрытия кремнефтористого электролита те же, что и при эксплуатации борфтористоводородного электролита.

**Фенолсульфоновый электролит.** Основным компонентом фенолсульфонового электролита является фенолсульфоновый свинец.

$Pb(C_6H_5OSO_3)_2$  — соль фенолсульфоновой кислоты, получаемой в результате сульфирования фенола по реакции



Фенолсульфоновая кислота, реагируя с соединениями свинца, образует соответствующую соль:



Состав электролита и режим работы следующие:

Свинцовая соль парафенолсульфоновой кислоты	140—200 г/л
Фенолсульфоновая кислота	20—40
Клей столярный	0,5—1 "
Температура электролита	18—60°С
Катодная плотность тока $D_k$	0,5—1,0 а/д м <sup>2</sup>
Выход по току	90—95%

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

Преимуществом фенолсульфонового электролита является возможность получения из него более светлых осадков свинца и значительно лучшая адгезия покрытия к основному металлу.

**Щелочные электролиты.** Щелочные электролиты отличаются своей простотой, доступностью исходных продуктов и менее трудоемким процессом приготовления.

В настоящее время в ряде работ, посвященных свинцеванию из щелочных электролитов [10], получены весьма удовлетворительные результаты, обеспечивающие возможность промышленного применения свинцовых щелочных электролитов. В этих электролитах свинец находится в виде плюмбита  $K_2PbO_2$  так же, как цинк в цинкате, и осаждается на катоде за счет ионов свинца, образующихся при диссоциации аниона.

Состав электролитов приведен в табл. 12.

Таблица 12

**Состав щелочных электролитов и режимы свинцевания**

Компоненты электролита и режимы свинцевания	Содержание, г/л	
	Электролит № 1	Электролит № 2
Свинец уксуснокислый .	75	—
Свинец (в пересчете на металл) .	—	80—100
Натр едкий .	200	140—180
Сегнетова соль .	50	—
Глицерин .	—	50—60
Канифоль .	6	—
Олово в виде станната .	—	0,3—1,0
Температура, °С .	60—70	20—60
Катодная плотность тока, а/дм <sup>2</sup> .	До 1,5	0,5—2,0
Выход по току, % .	100%	100%

Верхнему пределу температуры соответствует верхний предел плотности тока.

Щелочной электролит можно приготовить двумя способами:  
1) химическим растворением свежесаженного  $Pb(OH)_2$  в нагретом до 80°С растворе КОН или NaOH;

2) анодным растворением металлического свинца в щелочном растворе с пористой диафрагмой.

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

Осаждение свинца из раствора плюмбита без каких-либо добавок сопровождается образованием дендритов. Подогрев уменьшает возможность дендритообразования при толщине покрытия до 15 мк. Введение в электролит добавок  $Sn^{++}$  в количестве 0,3—1,0 г/л и  $Hg^{++}$  до 1—2 г/л еще более задерживает рост дендритов.

Наибольший эффект достигается при введении глицерина в количестве до 50 г/л; при этом повышается растворимость

свинца за счет перехода его в глицераты, и представляется возможность осаждения покрытия толщиной до 1200 мк при плотности тока  $D_k = 0,5 \text{ а/дм}^2$  без перемешивания.

Перемешивание позволяет применить плотность тока 2—3 а/дм<sup>2</sup> и получать осадки толщиной до 400—500 мк. Добавка глицерина способствует также хорошему растворению свинцового анода, обеспечивая отсутствие поляризации анода.

Анодный и катодный выходы по току равны практически 100%.

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

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

Химически наиболее устойчивой является футеровка такими материалами как винипласт, резина и другие подобные материалы.

Свинцовая футеровка в этом случае непригодна вследствие химического и электрохимического ее разрушения; нельзя также применять керамические или эмалированные ванны.

При эксплуатации ванн свинцевания необходимо, как и при других гальванических процессах, не допускать занесения в электролит солей других металлов (главным образом солей меди, сурьмы) и своевременно корректировать электролиты по данным химического анализа. Добавку клея и других коллоидных веществ необходимо производить по мере ухудшения внешнего вида покрытия.

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

Удаление недоброкачественных свинцовых покрытий можно производить химическим или электрохимическим способом.

Наиболее удобен электрохимический способ, заключающийся в анодном растворении свинца в 10-процентном растворе щелочи при температуре 60—70°С и анодной плотности тока 1—3 а/дм<sup>2</sup>.

Растворение свинца химическим способом осуществляется в растворе, для которого рекомендуется следующий состав и режим работы:

Сода каустическая	300—450 г/л
Хромовокислый натрий	80—130 „
Температура	60—85°С



## 9. ЧАСТНЫЕ СЛУЧАИ СВИНЦЕВАНИЯ

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

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

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

Для покрытия труб может быть использован борфтористоводородный или кремнефтористоводородный электролит. Применяют также для этой цели фенолсульфоновый электролит, допускающий применение более высокой анодной плотности тока (до 3—4 а/дм<sup>2</sup>).

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

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

Электролитическое свинцевание стальных листов осуществляется в кремнефтористом электролите, имеющем следующие состав и режим работы:

Свинец (в пересчете на металл)	57 г/л
Кремнефтористоводородная кислота	90—95
Клей столярный	0,1—0,2 "
Катодная плотность тока	1,0 а/дм <sup>2</sup>

Продолжительность осаждения свинца для получения плакированного слоя 50—60 мк составляет 2—2,5 час.

## 10. МАТЕРИАЛЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ ЛУЖЕНИИ И СВИНЦЕВАНИИ

При лужении и свинцевании используют оловянные и свинцовые аноды, характеристика которых приведена ниже.

Для покрытия, находящегося в контакте с пищевыми продуктами, применяют олово марки О-1. Для других целей могут быть использованы марки О-2 и О-3.

По ГОСТ 860—41 допустимое содержание примесей ограничивается следующими количествами:

$Pb \leq 0,04\%$ ,  $S \leq 0,015\%$ ,  $As \leq 0,015\%$ ,  $Cu \leq 0,01\%$ ,  
 $Bi \leq 0,01\%$ ,  $Si \leq 0,01\%$ ,  $Al \leq 0,002\%$ ,  $Zn \leq 0,002\%$ .

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

Для свинцевания применяют листовую металл марки С-1 или С-2.

По ГОСТ 3778—56 допустимое содержание примесей в свинце следующее:

$Ag, As, Sn$  (каждого)  $\leq 0,002$ ,  
 $Sn \leq 0,01\%$ ,  $Zn \leq 0,003\%$ ,  $Fe \leq 0,05\%$ .

Физико-химические свойства олова и свинца приведены в табл. 13. Материалы, применяемые при лужении и свинцевании, приведены в табл. 14.

Таблица 13

Основные физико-химические свойства олова и свинца

Характеристика	Олово	Свинец
Удельный вес, $г/см^3$	7,28	11,34
Теплоемкость, $кал/г-град$	0,054	0,030
Температура плавления, $^{\circ}C$	231,8	327
Твердость, $кг/мм^2$	12—20	3—10
Атомный вес	118,8	207,2
Нормальный потенциал, $v$	—0,136	—0,13
Электрохимический эквивалент:		
$S^{++}$ , $г/а-ч$	1,108	3,86
$Sn^{++}$ , „	2,216	—

Таблица 14

Материалы, применяемые при лужении и свинцевании

Наименование	Химическое обозначение	Молекулярный вес	ГОСТ
Кали едкое	КОН	56	9285—59
Клей мездровый	—	—	236—54
Кислота азотная	$HNO_3$	63,02	4461—48
Кислота борная	$H_3BO_3$	61,84	2629—44
Кислота серная (аккумуляторная)	$H_2SO_4$	98,08	667—53

Продолжение табл. 14

Наименование	Химическое обозначение	Молекулярный вес	ГОСТ
Кислота соляная техническая	HCl	36,5	1382—42
Кислота плавиковая	HF	20,01	2567—54
Натрий азотнокислый	NaNO <sub>3</sub>	85,02	828—54
Натр едкий	NaOH	40	2263—59
Натрий сернокислый	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O	322,22	6318—52
Натрий уксуснокислый	NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O	136	2080—43
Натрий фтористый	NaF	42,0	ТУ МХП 2257—51
Натрий хлористый	NaCl	58,45	4233—48
Олово хлористое	SnCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	225,6	4780—49
Олово хлорное	SnCl <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O	350,6	—
Олово сернокислое	SnSO <sub>4</sub>	215	ТУ МХП 2923—51
Окись свинца	PbO	223,2	—
Перекись водорода	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34	177—55
Фенол	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	94	236—54
Фенолдисульфокислота	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> OH(SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>	274	—
Свинец уксуснокислый	Pb(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	379,3	5156—49

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лайнер В. И., Кудрявцев Н. Т., Основы гальваностегии, т. 1, Металлургиздат, 1953.
  2. Бахвалов Г. Т., Биркган Л. Н., Лабутин В. П., Справочник гальваностега, ГИТИ черной и цветной металлургии, 1954.
  3. Вайнер Я. В., Дасоян М. А., Дринберг А. Я., Тарасенко А. А., Хаин И. И., Справочник по защитно-декоративным покрытиям, под редакцией Н. П. Федотьева, Машгиз, 1951.
  4. Ямпольский А. М., Гальванотехника, Машгиз, 1953.
  5. Гинберг А. М., Гальванотехника, Судпромгиз, 1956.
  6. Лайнер В. И., Швыряев Г. К., Химическая и электрохимическая обработка металлов, Металлургиздат, 1951.
  7. Ямпольский А. М., Лужение, Машгиз, 1948.
  8. Виткин А. И., Производство электролитической луженой жести, Металлургиздат, 1959.
  9. Федотьев Н. П., Бибииков Н. Н., Электролитический способ получения раствора станната натрия, Журнал прикладной химии, 1955, № 2.
  10. Кудрявцев Н. Т., Солохина В. Г., Матлис Я. П., Электролитическое свинцевание в щелочных растворах, Журнал прикладной химии, т. XXIX, вып. 1, январь, 1955.
  11. Кочергин В. П., Нимвецкая Т. А., Вьюнова М. Я. Электрохимическое лужение жести из хлоридных растворов, Журнал прикладной химии, январь 1956.
  12. Эйчис А. Н., Кристаллит, Гостехиздат, 1951.
  13. Беляев П. П., Электролитическое свинцевание, Госхимтехиздат, 1933.
  14. Бурштейн И. А., Гарбер М. И., Приготовление станната натрия из хлористого олова, ИТЭИН, № 1120/30, 1952.
  15. Круглов А. Н., Кочергин В. Л., Электрохимическое лужение жести из галогенидных растворов, содержащих фториды щелочных и щелочноземельных металлов, Журнал прикладной химии, вып. 3, 1959.
-

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава I. Лужение	5
1. Свойства и применение оловянных покрытий	—
2. Лужение в кислых электролитах	7
3. Лужение в щелочных электролитах	13
4. Правила работы на ваннах лужения	20
5. Частные случаи лужения	21
6. Контроль луженых деталей и удаление дефектных покрытий	23
Глава II. Свинцевание	25
7. Свойства и применение свинцовых покрытий	—
8. Электролиты для свинцевания	26
9. Частные случаи свинцевания	32
10. Материалы, применяемые при лужении и свинцевании	—
Литература	35



*Виталий Алексеевич ИЛЬИН*

ЛУЖЕНИЕ И СВИНЦЕВАНИЕ

Редактор издательства *Г. А. Дудусова*

Технический редактор *А. А. Бардина*

Корректор *Э. Б. Усачева*

Подписано к печати 8/IV 1961 г. М-37653.

Формат бумаги 60×90<sup>1/16</sup>.

Печ. листов 2,25.

Уч.-изд. листов 2,1.

Тираж 15.000 экз.

Заказ 15.

ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
МАШИНОСТРОИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ  
МАШГИЗ

---

*Библиотечка гальванотехника*

ПЕРЕЧЕНЬ ВЫПУСКОВ

1. С. Я. Грилихес. Подготовка поверхности деталей перед гальваническим покрытием.
2. В. А. Ильин. Цинкование и кадмирование.
3. В. А. Ильин. Лужение и свинцевание.
4. А. М. Ямпольский. Меднение и никелирование.
5. М. Б. Черкез. Хромирование и железнение.
6. П. М. Вячеславов. Покрытия сплавами.
7. А. М. Ямпольский. Покрытия благородными металлами.
8. Л. Я. Попилов. Гальванопластика.
9. С. Я. Грилихес. Защита металлов оксидными и фосфатными пленками.
10. Н. Н. Бибииков. Осаждение металлов на токе переменной полярности.
11. Я. В. Вайнер. Оборудование гальванических цехов.
12. Е. Г. Круглова и П. М. Вячеславов. Контроль гальванических ванн и покрытий.