

Изобретение относится к области гальванотехники и может быть использовано в практике гальванических цехов, где производится осаждение свинцовых покрытий, например, на стальные или титановые пластины, проволоку с последующим их использованием в качестве дополнительных анодов при хромировании сложнопрофилированных деталей или в качестве анодов при регенерации хромосодержащих растворов вместо дорогостоящего и дефицитного свинца. Свинцовые покрытия, применяемые в этих целях, должны иметь прочное сцепление с основой, быть равномерно распределенными по поверхности основы, обладать развитой поверхностью и иметь высокую работоспособность при анодной поляризации в хромосодержащих растворах.

Известны кислые электролиты для осаждения свинцовых покрытий на основе простых гидратированных ионов свинца: фторборатные, фенолсульфоновые и кремнефторидные [1].

Однако они характеризуются низкой рассеивающей способностью, склонны к образованию дендритов, оказывают разрушающее и подтравливающее действие на титановую или стальную основу, из-за чего покрытия становятся порошкообразными, а сцепление их с основой ухудшается.

Известны также электролиты на основе комплексных ионов свинца, например, плюмбитные или трилонатные [1]. Они обладают более высокой рассеивающей способностью, в присутствии поверхностно-активных веществ исключают дендритообразование, не агрессивны по отношению к основе.

Однако им свойственен ряд существенных недостатков. Так, плюмбитные электролиты требуют значительной концентрации дефицитного глицерина, склонны к пассивации анодов и значительному накоплению карбонатов, ухудшающих качество осадка. В трилонатных электролитах основным компонентом является нитрилтриуксусная кислота (трилон А), стоимость которой настолько высока, что эти электролиты не нашли промышленного применения. Кроме того, свинцовые покрытия, осаждаемые из этих электролитов, могут быть использованы в качестве защитных только в растворах серной кислоты и при толщине не менее 40 мкм.

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому изобретению является пирофосфатный электролит на основе пирофосфата калия, ионов свинца и поверхностно-активного вещества - фенолоспирта, представляющего собой продукт полимеризации фенола с формальдегидом [2]. Этот электролит обладает хорошей устойчивостью, высокой рассеивающей способностью и дает возможность получать гладкие мелкокристаллические покрытия, поры в которых отсутствуют при толщине 15-20 мкм.

Однако такие покрытия не обладают развитой поверхностью (рис. 1). Если покрытие из электролита-прототипа нанесено на стальную или титановую пластину (или проволоку), то при анодной поляризации в хромосодержащих растворах оно проявляет низкую работоспособность. Так, если покрытие из электролита-прототипа нанесено на стальную основу (пластину, проволоку), то при анодной поляризации в хромосодержащем растворе спустя 120 А\*час электролиза в растворе обнаруживаются ионы железа, что свидетельствует о том, что покрытие не защищает стальную основу от растворения, а спустя 300 А\*час электролиза на отдельных участках стальной основы наблюдается отслаивание покрытия (табл. 1). Если покрытие из электролита-прототипа нанесено на титановую основу, то спустя 120 А\*час электролиза наблюдается значительный рост напряжения, а спустя 240 А\*час сила тока падает практически до нуля из-за пассивации титановой основы (табл. 1), т.е. и в этом случае покрытие проявляет низкую работоспособность.

В основу изобретения поставлена задача разработки электролита для осаждения свинцовых покрытий, содержащего ионы свинца, пирофосфат калия и поверхностно-активное вещество путем дополнительного введения салицилата натрия, а в качестве поверхностно-активного вещества - азиминобензола при следующем соотношении компонентов, г/л:

Пирофосфат калия	250-300
Свинец в пересчете на металл	20-25
Салицилат натрия	15-25
Азиминобензол	2-4

чтобы обеспечить развитую поверхность покрытия и повышение его работоспособности при анодной поляризации в хромосодержащих растворах.

В отличие от покрытия из электролита-прототипа, покрытие из предлагаемого электролита обладает развитой поверхностью. Это доказывается сравнением микрошлифа на рис. 2 (покрытие из предлагаемого электролита) с микрошлифом на рис. 1 (покрытие из электролита-прототипа). Это также доказывается сравнением потенциодинамических поляризационных кривых, снятых на одном и том же электроде, на который в одном случае нанесено покрытие из предлагаемого электролита (рис. 3, кривая 1), а в другом случае - покрытие из электролита-прототипа (рис. 3, кривая 2). Согласно [3] при одинаковом режиме снятия поляризационных кривых предельная плотность тока  $j_{пр}$  есть величина постоянная, тогда как предельная сила тока  $I_{пр}$  (горизонтальная площадка на поляризационных кривых) определяется произведением плотности тока  $j_{пр}$  на площадь поверхности электрода  $S$ :

$$I_{пр} = j_{пр} \cdot S.$$

При  $j_{пр} = \text{const}$ , если  $I_{пр(1)} > I_{пр(2)}$  (см. рис. 2) в 2,5 раза, то  $S_1 > S_2$  в 2,5 раза. Так как измерения произведены на одном и том же электроде, то увеличение  $S$  может быть только за счет более развитой поверхности.

Более высокая работоспособность свинцового покрытия из предлагаемого электролита при анодной поляризации в хромосодержащих растворах доказывается тем, что если оно нанесено на стальную основу, то спустя 120 А\*час и 300 А\*час электролиза покрытие сохраняется сплошным, а в растворе не обнаружены ионы железа. Это означает, что стальная основа защищена от растворения (см. табл. 1). Если покрытие из предлагаемого электролита нанесено на титановую основу, то и в этом случае оно имеет высокую работоспособность, так как в ходе анодной поляризации повышение напряжения на электролизере незначительно (см. табл. 1).

Известно применение салицилата натрия в растворе для травления алюминия и его сплавов [4] для повышения качества обработки поверхности и увеличения скорости процесса травления. Неизвестно применение салицилата натрия с целью получения свинцового покрытия с развитой поверхностью и

повышенной работоспособностью при анодной поляризации в хромсодержащих растворах. Известно применение азиминобензола в качестве ингибитора коррозии металлов в нейтральных средах [5]. Неизвестно применение азиминобензола с целью получения свинцового покрытия, обладающего развитой поверхностью и повышенной работоспособностью при анодной поляризации в хромсодержащих растворах. Неизвестно совместное использование салицилата натрия и азиминобензола с целью получения свинцового покрытия, обладающего развитой поверхностью и повышенной работоспособностью при анодной поляризации в хромсодержащих растворах, по источникам как отечественной, так и зарубежной литературы. В предложенном нами электролите свинцевания совместное введение салицилата натрия и азиминобензола обеспечивает развитую поверхность покрытия и повышение его работоспособности при анодной поляризации в хромсодержащих растворах. Неочевидное свойство совместного введения салицилата натрия и азиминобензола установлено нами впервые в процессе экспериментальных работ. В отсутствие салицилата натрия и азиминобензола осаждается порошкообразный свинец, легко осыпающийся с поверхности катода. Введение только салицилата натрия дает возможность получать свинцовые покрытия металлического вида, но в тонких слоях. По мере роста толщины по периметру образца появляется порошкообразный осадок. В присутствии только азиминобензола осаждаются светлые свинцовые покрытия без порошка и губки, но скорость осаждения покрытия очень низкая, значительно возрастает количество совместно выделяющегося водорода, что увеличивает пористость покрытия. Таким образом, нанесение свинцового покрытия в условиях введения в электролит только салицилата или только азиминобензола нецелесообразно, поэтому изучение свойств таких покрытий не проводилось. Совместное введение салицилата натрия и азиминобензола изменяет условия электрокристаллизации вследствие ингибирования отдельных граней растущих кристаллов, из-за чего покрытие приобретает развитую поверхность. Труднорастворимые соединения свинца, хроматы и оксиды, которые образуются при анодной поляризации в хромсодержащих растворах, удерживаются в слое с развитой поверхностью, препятствуя проникновению агрессивного электролита. Вследствие этого, работоспособность покрытия улучшается. Указанные концентрации салицилата натрия и азиминобензола являются оптимальными (см. табл. 2, пример 1-3). При введении их в количестве ниже нижнего предела (см. табл. 2, пример 4) на покрытии наблюдается темный налет. Повышать указанные концентрации салицилата натрия и азиминобензола выше верхнего предела нецелесообразно, т.к. это ведет к непроизводительному расходованию химикатов, а улучшения сравниваемых параметров не происходит (см. табл. 2, пример 5). Электролит готовится следующим образом: все компоненты растворяются в отдельных порциях воды и сливаются в такой последовательности: пирофосфат калия, соль свинца, салицилат натрия и азиминобензол. Объем раствора при перемешивании доводят до заданной величины. Покрытия осаждают при 20-25°C, катодной плотности тока 0,5-1,5 А/дм<sup>2</sup>, рН=8,5. Все применяемые химикаты являются недефицитными и промышленно выпускаемыми. Кроме того, по сравнению с прототипом, предлагаемый электролит не содержит высокотоксичного фенола и его производных. Благодаря развитой поверхности, полученной при использовании предлагаемого электролита, количество применяемых анодов может быть уменьшено в 2,5 раза.

Сравнительные характеристики предлагаемого электролита и электролита-прототипа и сопоставление свойств получаемых из них покрытий, приведены в табл. 1.

Примеры использования предлагаемого электролита приведены в табл. 2.

Таблица 1

## Сравнительная характеристика электролитов и получаемых покрытий

Сравниваемые параметры	Электролиты	
	предлагаемый	прототип
Состав, г/л:		
– пиррофосфат калия	250–300	165
– свинец в пересчете на металл	20–25	41,4
– фенолоспирт, мл/л	–	20
– салицилат натрия	15–25	–
– азиминобензол	2–4	–
Режим электролиза:		
– катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	0,5–1,5	0,5–1,0
– температура, °С	18–25	18–25
Материал анода	Pb	Pb
Материал катода	Fe, Ti	Fe, Ti
Выход по току, %	75	75
Скорость осаждения при $j_k = 0,5 \text{ А/дм}^2$ , мкм/час	12	12
Внешний вид покрытия	Светло-серое метал- лического вида, ма- товое	Светло-серое метал- лического вида, гладкое
Толщина покрытия, обеспечивающая беспори- стость, мкм	9–12	15–20
Наличие развитой поверхности покрытия	Отношение истин- ной поверхности к геометрической 2,5:1	Отсутствует
Работоспособность покрытия при анодной по- ляризации в растворе (г/л: $\text{CrO}_3 - 250$ , $\text{H}_2\text{SO}_4 -$ 40): при площади рабочего электрода 0,2 дм <sup>2</sup> , объем электролита 1 л.		
– Покрытие нанесено на стальную основу – содержание железа в растворе (г/л):		
– спустя 120 А·час электролиза	0	2,0
– спустя 240 А·час электролиза	0	6,5
– спустя 300 А·час электролиза	0	9,0
Визуальный осмотр покрытия спустя 300 А·час электролиза	Сплошное	Отслаивание покры- тия на отдельных участках; дальней- ший электролиз не проводился

Сравниваемые параметры	Электролиты	
	предлагаемый	прототип
– Покрытие нанесено на титановую основу – повышение напряжения, В – спустя 120 А · час электролиза – спустя 240 А · час электролиза	0,1 0,3	0,9 Сила тока упала до нуля, дальнейший электролиз нецелесообразен.

Сопоставление свойств покрытий, полученных из предлагаемого электролита при различных

Состав электролита (г/л) и свойства покрытий	Электролиты				
	1	2	3	4	
Пирофосфат калия Свинец в пересчете на металл Салицилат натрия Азиминобензол	275 22,5 20 3	250 20 15 2	300 25 25 4	275 22,5 10 1,5	
Внешний вид покрытия	Светло-серое, металлического вида, матовое	Светло-серое, металлического вида, матовое	Светло-серое, металлического вида, матовое	Темное, с порошкообразными включениями	
Скорость осаждения при $j_k=0,5 \text{ А/дм}^2$ , мкм/час	12	12	12	*	
Наличие развитой поверхности (отношение истинной поверхности к геометрической)	2,5:1	2,5:1	2,5:1	*	

Состав электролита (г/л) и свойства покрытий	Электролиты			
	1	2	3	4
Работоспособность покрытия при анодной поляризации в растворе (г/л: CrO <sub>3</sub> -250, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -40): при площади раб. электрода 0,2 дм <sup>2</sup> , в объеме 1 л:				
-Покрытие нанесено на стальную основу - содержание железа в растворе (г/л):				
- спустя 120 А · час электролиза	0	0	0	*
- спустя 240 А · час электролиза	0	0	0	*
- спустя 300 А · час электролиза	0	0	0	*
Визуальный осмотр покрытия спустя 300 А · час	Сплошное	Сплошное	Сплошное	*
-Покрытие нанесено на титановую основу				
- повышение напряжения, В				
- спустя 120 А · час электролиза	0,1	0,1	0,1	*
- спустя 240 А · час электролиза	0,3	0,3	0,3	*

\* Параметр не определялся в связи с неудовлетворительным внешним видом покрытия

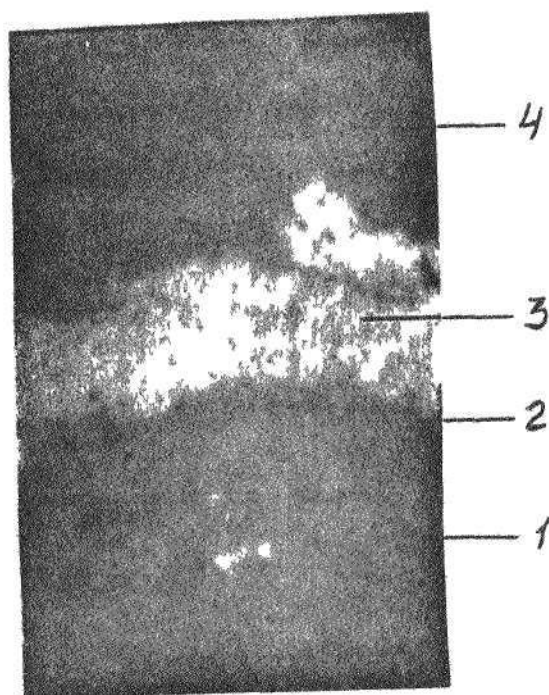


рис. 1

Микрошлиф № 1 Покрытие из электролита-прототипа

Увеличение \*300

1 – основа, 2 – слой свинцового покрытия (развитая поверхность отсутствует), 3 – слой меди, 4 – заливка шлифа

Изготовление микрошлифов 1 и 2 на 2 цилиндрических образца (радиус  $r = 3,0$  мм = высота  $h = 30$  мм) осаждали свинцовые покрытия при одной и той же силе тока  $I = 0,06$  А в течение 60 мин. Масса осажденного свинца одинакова (привес образцов в обоих случаях 0,174 г). Так как микротвердость свинца невелика, поверх слоя свинца наращивали медное покрытие для защиты слоя свинца от механических воздействий при изготовлении шлифа. Масса осажденной меди практически одинакова (привес образцов 0,091 и 0,092 г).

Ошибка при взвешивании  $\pm 0,0005$  г

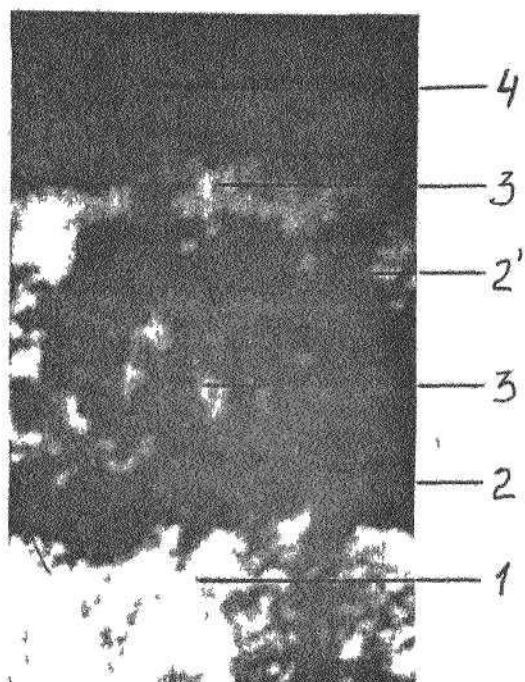
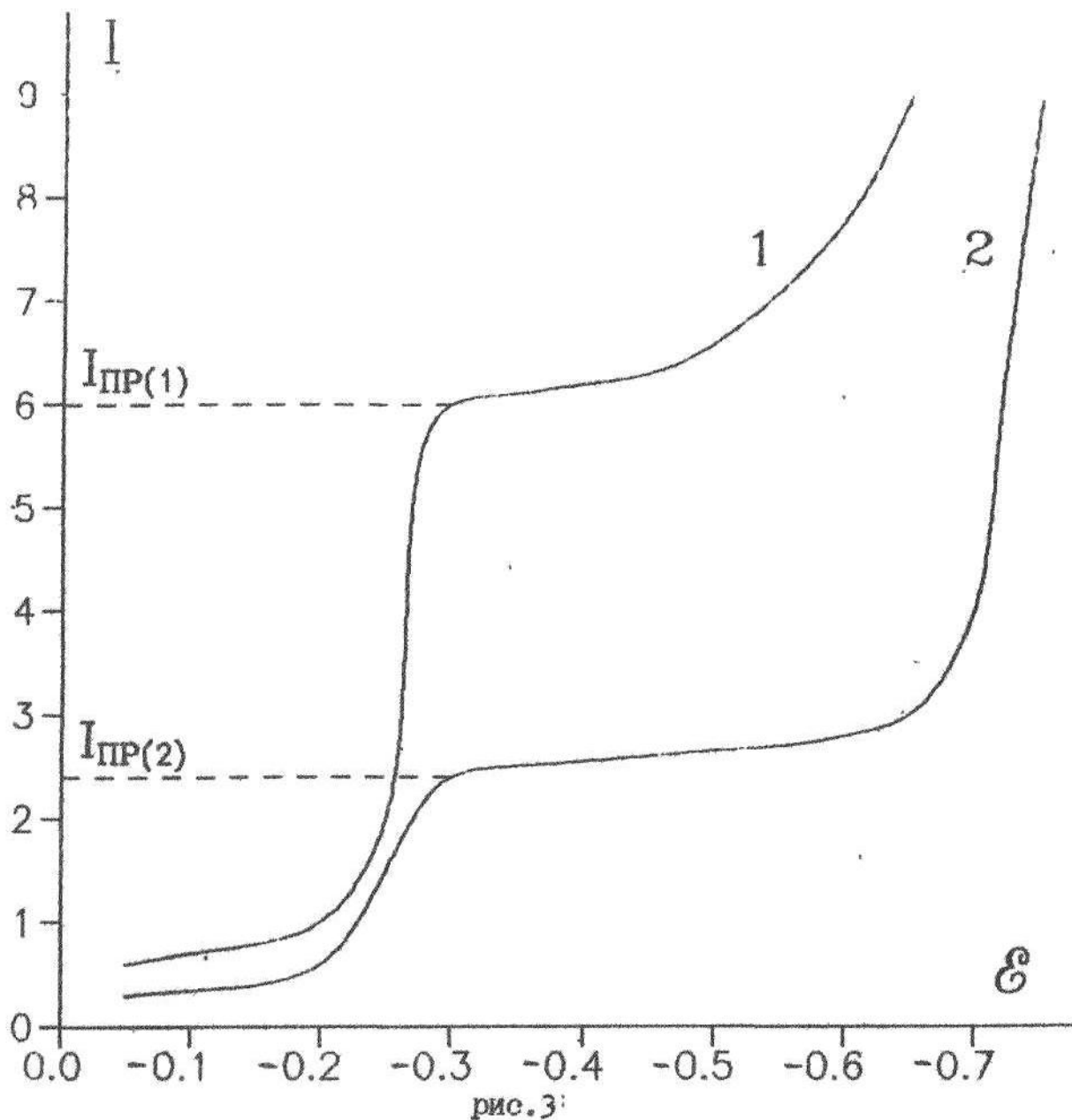


рис. 2

Микрошлиф № 2. Покрытие из предлагаемого электролита.  
Увеличение \*300.

1 – основа, 2 – внутренний плотный слой свинцового покрытия, 2' – внешний слой свинца с развитой поверхностью, 3 – осадок меди, распределенный по развитой поверхности внешнего слоя свинца, 4 – заливка шлифа.



Катодные поляризационные кривые, снятые в электролите состава (г/л)  $\text{CuSO}_4 - 250$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 - 40$  на рабочем электроде площадью  $S = 1 \text{ см}^2$  со свинцовым покрытием, полученным: 1 - из предлагаемого электролита; 2 - из электролита - прототипа,  $\varepsilon$  - потенциал (В),  $I$  - сила тока (А).