

УДК 669.587

Разработка технологии свинцевания анодной оснастки для хромирования каналов оружейных стволов

**Лебедев А.М., Панков В.Л., Крамков И.С., Архипов Е.А.,
Смирнов К.Н.**

Ключевые слова: хромирование, анодная оснастка, свинцевание, пористость, кроющая способность, рассеивающая способность, дендритообразование.

Проведены исследования технологических характеристик метилсульфонового и борфтористоводородного электролитов свинцевания и свойств полученных из них покрытий. Показаны преимущества метилсульфонового электролита. В лабораторных условиях установлены оптимальные толщины свинцовых покрытий для устойчивой работы анодов в электролите хромирования.

Electrodeposition of Lead in the Preparation of Anodes for Chromium Plating of Inner Surface of Rifle Channels

**Lebedev A.M., Pankov V.L., Kramkov I.S., Arkhipov E.A.,
Smirnov K.N.**

Key words: chromium plating, lead coated anodes, lead plating, porosity, covering power, throwing power, dendrites' growth.

Compositions of various lead-plating baths are given and are evaluated for a particular application. As a result of this flourborate and methylsulfonic baths were selected for further investigation. Characteristics of these baths and coatings obtained are given and compared. Methylsulfonic bath was found the best: low to be coatings at minimum coating thickness, high covering and throwing power (Table 2). Lead coating thickness which is optimum for a particular application is recommended (Tables 3, 4).

Введение

Электролитическое свинцевание находит применение при изготовлении анодной оснастки для хромирования каналов оружейных стволов. При хромировании малых калибров (например 7,62 мм) большое значение имеет компактность (мелкокристалличность), высокая коррозионная стойкость свинцового покрытия и отсутствие на нем дендритов. Эти требования предъявляются для того, чтобы избежать операции калибрования покрытия и обеспечить минимально возможную его толщину и, соответственно, максимальный межэлектродный зазор.

Наиболее широкое применение в промышленности имеют фторборатные электролиты [3,6]. Состав фторборатного электролита и режим работы следующие:

- фторборат свинца 180-200 г/л;
- борфтористоводородная кислота 40-45 г/л;
- столярный клей 0,5-1,0 г/л;
- температура электролита 15-25°C;
- плотность тока 2 А/дм².

В качестве анодов используется чистый свинец. Катодный и анодный выходы по току близки к 100 %.

Фторборатный электролит обладает низкой рассеивающей и кроющей способностью, а также склонностью к дендритообразованию. Кроме того возможно образование крупнокристаллического осадка при пониженном содержании свободной кислоты и/или клея в электролите. Из-за наводороживания поверхности деталей перед покрытием может иметь место плохое сцепление свинца с металлом основы. Высокая плотность тока и избыток свободной кислоты вызывают наросты на краях и значительное газовыделение на катодах при электролизе.

Существует также сульфаминовый электролит свинцевания [6], состоящий из сульфамата свинца $Pb(SO_3NH_2)_2$ и такого количества сульфаминовой кислоты, которое обеспечивает pH~1,5. Как свинцовая соль, так и кислота находятся в твердом состоянии, что наряду с их хорошей растворимостью в воде, весьма удобно для транспортировки. Хотя при определенных условиях сульфаматные электролиты достаточно устойчивы, при чрезмерно высокой температуре электролит может подвергаться гидролизу с потерей некоторого количества свинца. Так как такие примеси, как висмут, сурьма, серебро и мышьяк плохо растворимы в сульфаминовой кислоте, этот электро-

лит дает очень хорошие результаты при электролитическом рафинировании свинца.

Хорошей рассеивающей способностью обладает фенолсульфоновый электролит, но в приготовлении он довольно сложен. Состав и режим работы электролита следующие:

- фенолсульфоновокислый свинец 140-160 г/л;
- фенолсульфоновая кислота 30-40 г/л;
- клей столярный 0,5-1 г/л;
- температура 15-25°C;
- катодная плотность тока - до 1 А/дм²;
- выход по току 90-95%.

Простотой приготовления и высокой рассеивающей способностью отличается щелочной электролит, но он менее устойчив, чем кислые электролиты и обладает склонностью к образованию губчатых покрытий. Состав электролита по исходным компонентам и режим его работы следующие:

- уксуснокислый свинец 70-80 г/л;
- едкий натр NaOH 180-200 г/л;
- сегнетова соль 40-50 г/л;
- канифоль 4-5 г/л;
- температура 60—70°C;
- катодная плотность тока 1-2 А/дм²;
- выход по току 95%.

Для свинцевания особо сложных по рельефу деталей рекомендуется пиррофосфатный электролит состава:

- свинец (в пересчете на металл) 10-15 г/л;
- пиррофосфат калия 95-100 г/л;
- закрепитель "Устойчивый-2";
- температура раствора 60°C;
- катодная плотность тока 0,5-1,0 А/дм².

Невысокая катодная плотность тока и повышенная температура являются факторами, ограничивающими применение пиррофосфатного электролита свинцевания.

Еще менее распространен электролит на основе трилона А (нитрилтриуксусная кислота), который также имеет высокую рассеивающую способность и дает возможность получать гладкие и беспористые (при толщине 5-8 мкм) осадки свинца. Оптимальный состав и режим электролиза следующие:

- свинец (в пересчете на металл) 60-80 г/л;
- нитрилтриуксусная кислота (трилон А) 150-170 г/л;
- препарат ОС-20 1 г/л;
- полиокс-100 4,5-5,5 г/л;
- желатина 1 г/л;
- pH = 6;

Таблица 1. Составы электролитов и условия эксплуатации.
Table 1. Bath composition and operating conditions.

Компонент Component	Состав электролита, г/л Bath composition, g/l	
Свинец (по металлу) Lead (as metal)	115	100
Кислота метилсульфоновая свободная Methylsulfonic free acid	10	-
Кислота борфтористоводородная Fluoroboric acid	-	40
Клей мездровый/ glue	-	1
Добавка ЦКН-45А, мл/л TsKN-45A, ml/l	30	-
Добавка ЦКН-45Б, мл/л TsKN-45B, ml/l	30	
Условия эксплуатации/Operating conditions		
Температура, °С Temperature, °С	20	20
Катодная плотность тока, А/дм ² Cathode current density, A/dm ²	2	1

• катодная плотность тока при перемешивании 1-2 А/дм² [1-9].

На сегодняшний день на производстве ОАО «Завод им. В.А. Дегтярева» применяется борфтористоводородный электролит свинцевания для нанесения свинца на анодную оснастку при хромировании каналов стволов стрелкового оружия. Склонность электролита к дендритообразованию при больших толщинах приводит к необходимости последующей калибровки. При калибровке возможно неравномерное снятие металла, приводящее к локальным уменьшениям толщины слоя и разрушениям его во время работы анода, а также размазывание отдельных дендритов по поверхности анода, что при его эксплуатации может привести к частичному отслоению и поднятию чешуйки свинца и, соответственно, росту дендрита на хромовом покрытии напротив поднятой чешуйки.

С целью совершенствования технологии свинцевания анодной оснастки необходимо разработать процесс свинцевания, позволяющий наносить компактные равномерные мелкокристаллические покрытия, не склонные к дендритообразованию при больших толщинах.

В результате предварительных исследований был разработан состав метилсульфонового электролита свинцевания и определены опти-

мальные условия его эксплуатации. Его состав, а также состав электролита для сравнения и условия эксплуатации представлены в таблице 1.

В качестве контролируемых критериев при оценке свинцового покрытия и технологических свойств электролита были выбраны:

- пористость покрытия;
- склонность к дендритообразованию;
- кроющая и рассеивающая способность электролита;
- устойчивость покрытия в электролите хромирования.

Методики исследований

Пористость свинцовых покрытий изучали методом наложения фильтровальной бумаги, смоченной 2%-ным раствором красной кровяной соли на стальных (сталь 3) образцах размером 0,2 дм² с нанесенным на них свинцовым покрытием.

Склонность к дендритообразованию оценивалась по количеству дендритов, визуально наблюдаемых с применением лупы с 10-и кратным увеличением на тестовых пластинах, покрытых свинцом в ячейке Хулла (ЯУ-270) в течение 1, 2 и 3 часов при токовой нагрузке 1 А.

Кроющую способность электролитов оценивали по скорости образования сплошного слоя свинца в области низких катодных плотностей тока при нанесении покрытия на медные тестовые

Таблица 2. Свойства электролитов и покрытий
Table 2. Characteristics of baths and coatings

Электролит Bath	Пористость, пор/см ² Porosity, pores.sm ²	Рассеиваю- щая спо- собность, % Throwing power,%	Кроющая способ- ность, сек. Covering power, sec.	Дендриты Dendrites		
				1 час/hr	2 часа/hr	3 часа/hr
МСК	1 μm - 2 3 μm - 0	16	25	0	0	3
БФВ	3 μm - 15 5 μm - 8 10 μm - 3 15 μm - 0	9,5	70	4	7	28

пластины в ячейке Хулла (ЯУ-270) при токовой нагрузке 1 А.

Рассеивающую способность электролитов определяли в щелевой Ячейке Моллера с пяти-секционным разборным катодом при 1 А/дм².

Для определения оптимальной толщины свинцового покрытия в лабораторных условиях была исследована его устойчивость в электролите хромирования двумя методами – гравиметрическим и вольтаметрическим. По первому методу фиксировалась убыль массы (толщины) свинцового покрытия в процессе его анодной обработки в заданных режимах. По второму фиксировалось время до скачка (резкого уменьшения) напряжения на ячейке, связанного с пробоем свинцового покрытия до медной основы.

Гравиметрический метод:

Для гравиметрического метода применялись медные образцы размером 1×1 см общей площадью 2 см² с изолированными полипропиленовой лентой ножками. Образцы тщательно обезжиривали средством «ПЕМОЛЮКС», промывали в проточной воде, активировали в 10%-ном растворе серной кислоты и снова промывали в проточной воде.

Нанесение свинцового покрытия толщиной 0,3 мм на образцы осуществлялось из метилсульфонового свежеприготовленного электролита с добавками ЦКН при катодной плотности тока 2 А/дм² и механическом перемешивании электролита.

Для сравнения были взяты образцы из металлургической свинцовой фольги толщиной 0,5 мм и медные образцы, покрытые свинцом (0,3 мм) из свежеприготовленного борфтористоводородного электролита с добавкой мездрового клея при

катодной плотности тока 1 А/дм² при механическом перемешивании электролита.

Подготовленные образцы подвергались анодной обработке при температуре 75±2°С и анодной плотности тока 250 А/дм² на прямом токе в электролите хромирования состава:

- хромовый ангидрид 200 г/л;
- серная кислота свободная 4 г/л;
- трехвалентный хром 4 г/л.

Вольтаметрический метод:

Для вольтаметрического метода применяли цилиндрические омедненные стальные образцы диаметром 4 мм длиной 100 мм. Образцы тщательно обезжиривали средством «ПЕМОЛЮКС», промывали в проточной воде, активировали в 10%-ном растворе серной кислоты и снова промывали в проточной воде.

Нанесение свинцового покрытия толщиной 0,15 мм на образцы осуществлялось из метилсульфонового свежеприготовленного электролита с добавками ЦКН при катодной плотности тока 2 А/дм² при механическом перемешивании электролита.

Для сравнения были взяты аналогичные образцы, покрытые свинцом (0,15 мм) из свежеприготовленного борфтористоводородного электролита с добавкой мездрового клея при катодной плотности тока 1 А/дм² при механическом перемешивании электролита.

После свинцевания образцы изолировали полипропиленовой лентой так, чтобы открытыми оставались участки площадью 2 см².

Подготовленные образцы подвергались анодной обработке в электролите хромирования состава:

- хромовый ангидрид 200 г/л;

Таблица 3. Гравиметрический метод.
Table 3. Gravimetric method

Время анодной обработки, мин Time of anodic treatment, min	Убыль массы/толщины образца, мг/мкм Weight decrease/thickness decrease, mg/ μ m		
	Покрытие/Coating МСК эл-лит/ bath	Покрытие/coating БФВ эл-лит/bath	Металлургич. Свинец/Lead
30	24/13,2	37/16,3	35/15,4
100	75/33,1	182/80,3	137/60,4
150	180/79,4	300/132,4	240/105,9
210	307/135,4	450/198,5	350/154,4
250	425/187,5	540/238,2	475/209,6
300	512/225,9	652/287,6	590/260,3

Таблица 4. Вольтаметрический метод.
Table 4. Voltametric method

Электролит Bath	Время до скачка напряжения, мин Time for voltage jump, min.	
	Прямой ток/DC	Реверсивный режим/PR current
БФВ	180	275
МСК	245	380

- серная кислота свободная 4 г/л;
- трехвалентный хром 4 г/л.
Режимы обработки:
- температура $75 \pm 2^\circ\text{C}$;
- анодная плотность тока 250 A/dm^2 на прямом режиме;
- с периодическим реверсированием (плотность тока 200 A/dm^2 в основном анодном режиме в течении 10 мин и плотность тока 200 A/dm^2 в катодном режиме с течением 10 сек).

Экспериментальные результаты

Исследование свойств электролитов и покрытий.

В таблице 2 представлены экспериментальные данные о технологических свойствах метилсульфонового (МСК) и борфтористоводородного (БФВ) электролитов свинцевания и получаемых покрытий.

Приведенные данные показывают существенное преимущество метилсульфонового электролита свинцевания по сравнению с борфтористоводородным.

Исследование устойчивости свинцовых покрытий.

Результаты эксперимента представлены в таблицах 3 и 4.

Полученные экспериментальные данные показывают, что при условии равномерной анодной коррозии свинцового покрытия достаточной толщиной для метилсульфонового электролита можно считать 150–180 мкм, а для борфтористоводородного электролита – 220–250 мкм.

Данные, полученные вольтаметрическим методом до некоторой степени коррелируют с результатами гравиметрического метода, однако, толщины покрытия 150 мкм недостаточно для работы анода в реверсивном режиме в течение 7 часов. Экстраполируя полученные данные можно предположить, что для устойчивой работы освинцованного анода толщина покрытия должна составлять около 200 мкм для метилсульфонового электролита и порядка 300 мкм для борфтористоводородного.

Выводы

1. Метилсульфоновый электролит с добавками ЦКН по всем исследуемым критериям имеет

преимущества по отношению к применяемому в настоящее время.

2. В условиях лабораторного эксперимента определены оптимальные толщины свинцового покрытия для устойчивой работы анодов в электролите хромирования в условиях прямого и реверсивного тока.

3. Результаты проведенных лабораторных исследований показали целесообразность опытно-промышленных испытаний метилсульфонового электролита свинцевания с добавками ЦКН-45А, ЦКН-45В в условиях производства ОАО «Завод им. В.А. Дегтярева», поскольку в лабораторных условиях нет возможности провести достоверные испытания анодной оснастки с покрытиями различной толщины на устойчивость в электролите хромирования.

Литература References

1. Б. Бертфай. Справочник гальваностега. 1960. V. Bertfai. Plating dictionary. 1960
2. Блащук Е.Ф., Лаворко П. К. Гальванотехника. 1961. V. Kashuk E.F., Lavorko P.K. Plating, 1961.
3. Ильин В.А. Цинкование, кадмирование, лужение и свинцевание. Л., «Машиностроение», 1977. Ilyn V.A. Zinc, cadmium, tin and lead plating. L., Mashinostroenie, 1977.
4. Вячеславов П. М., Волянюк Г. А. Электролитическое формование, Л., 1979. Vyacheslavov P.M., Volyanuk G.A. Electrolytic machining. L., 1979.
5. Гальванические покрытия в машиностроении, под ред. М.А. Шлугера, т.1, М., 1985.; Plating in mashine building. Ed. Shluger M.A. M., 1985.
6. Гальванотехника. Справочник, под ред. А.М. Гинберга, М., 1987; Plating dictionary, ed. A.M. Grinberg, M., 1987.
7. Кудрявцев Н. Т., Электролитические покрытия металлами, М., 1979; Kudryavtsev N.T. Metals electroplating. M., 1979.
8. Лайнер В.И. Современная гальванотехника. М.: «Металлургия», 1967;

Layner V.I. Modern electroplating. M. Metallurgy, 1967.

9. Ямпольский А.М. Ильин В.А. Краткий справочник гальванотехника. Л.:

«Машиностроение», 1988.

Yampol'skii A.M., Ilyn V.A. Brief platters dictionary. L., Mashinostroenie, 1988.

Сведения об авторах

Лебедев Александр Михайлович, начальник бюро покрытий ОАО «Завод имени В.А.Дегтярева», 601900 Россия, Владимирская обл., г. Ковров, ул. Труда, д. 4, +7(920) 929-6726, e-mail: a-m-lebedev@yandex.ru

Панков Владимир Леонидович, заместитель главного металлурга, +7(910) 676-4543, e-mail: pankov_vl@zid.ru

Крамков Иван Сергеевич, главный специалист-технолог ЗАО «Евроэко-пласт», 127006 Москва, ул. Садовая-Триумфальная, д. 16, стр. 3, e-mail: feyun@inbox.ru

Архипов Евгений Андреевич, генеральный директор ООО Научно-производственное предприятие «СЭМ.М», 119049 Москва, Крымский вал, 8, +7(903) 773-6723, e-mail: npp-semm@yandex.ru

Смирнов Кирилл Николаевич, к.т.н., ведущий технолог, +7(916) 697-1362, e-mail: npp-semm@yandex.ru

Information about authors

Lebedev Alexander M., Head of plating Div., "V.A.Degtyarev Plant", Kovrov, Vladimirskiy Region, ul. Truda, 4; tel.: +7(920) 929-6726, e-mail: a-m-lebedev@yandex.ru

Pankov Vladimir L., Deputy, Chief Metallurgist, tel.: +7(910) 676-4543, e-mail: pankov_vl@zid.ru

Kramkov Ivan S., Chief Technologist, "Euroekoplast" Co., Russia, Moscow, Sadovo-Triumfal'naya Str., 16/3

Arkhipov Evgenii A. – general director, NPP "SEM.M", Moscow, Russia, 119049, Ul. Krymskii Val, 8; e-mail: npp-semm@yandex.ru , tel.: 8 (495) 978-94-42/

Smirnov Kirill N. – Ass. Prof., Ph.D., Leading technologist, tel.: +7(903) 773-6729, e-mail: npp-semm@yandex.ru