

■

П. М. Вячеславов  
С. Я. Грилихес  
Г. К. Буркат  
Е. Г. Круглова

■

# ГАЛЬВАНОТЕХНИКА БЛАГОРОДНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

П. М. ВЯЧЕСЛАВОВ  
С. Я. ГРИЛИХЕС  
Г. К. БУРКАТ  
Е. Г. КРУГЛОВА



# ГАЛЬВАНОТЕХНИКА БЛАГОРОДНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО „МАШИНОСТРОЕНИЕ“  
ЛЕНИНГРАД 1970

Гальванотехника благородных и редких металлов. Вячеславов П. М., Грилихес С. Я., Буркат Г. К., Круглова Е. Г., изд-во «Машиностроение», 1970 г., 248 стр. Табл. 30. Илл. 59. Библ. 265 назв.

В книге рассмотрена технология получения гальванических покрытий благородными металлами — золотом, серебром, платиной, палладием, родием, рутением, иридием и редкими металлами. Даны характеристики физико-химических, механических и электрических свойств осадков, а также рекомендации по улучшению некоторых эксплуатационных характеристик покрытий. Приведены данные о замене токсичных электролитов при осаждении золота и серебра. В книге наряду с литературными материалами широко использованы результаты экспериментальных работ авторов в области исследования и промышленного применения указанных покрытий.

Книга предназначена для инженерно-технических работников заводов, научно-исследовательских и проектных организаций; она может быть также использована студентами вузов.

Рецензент канд. хим. наук *Г. П. Андреева*

3—12—5  
88—1970

**Петр Михайлович Вячеславов**  
**Семен Яковлевич Грилихес**  
**Галина Константиновна Буркат**  
**Екатерина Георгиевна Круглова**

## **ГАЛЬВАНОТЕХНИКА БЛАГОРОДНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ**

Редактор издательства **Р. Н. Михеева**  
Переплет художника **Н. И. Васильева**  
Технический редактор **Т. Н. Кондрот**  
Корректоры **С. Я. Кудерская** и **З. С. Николаева**

Сдано в производство 16/IX 1969 г. Подписано к печати 13/IV 1970 г. М-16523. Формат бумаги 60×90/16. Печ. л. 15,5. Уч.-изд. л. 16,9. Зак. 331. Тираж 8000 экз. Цена 1 р. 03 к.

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

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

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Использование благородных металлов в гальванотехнике еще сравнительно недавно ограничивалось декоративной отделкой изделий. Основное применение находили серебро и золото, значительно меньшее — платина. С развитием приборо- и машиностроения и радиоэлектроники назначение и область применения благородных металлов существенно расширились. Все больше используется палладий и родий, начинают применяться рутений и иридий. Нанесение покрытий из благородных металлов преследует цель не только отделки, но и улучшения эксплуатационных характеристик деталей. К ним относятся стойкость против коррозии в агрессивных средах, сопротивление механическому и электроэрозионному износу, высокая отражательная способность, низкое удельное и переходное электросопротивление. Никакие известные гальванические покрытия не могут дать такого эффекта, какой достигается при использовании благородных металлов.

Большой интерес представляют также покрытия редкими металлами. Опыт их практического использования еще невелик, многие вопросы, связанные с производственным осуществлением процессов, еще неясны, но необходимость их изучения и практическая ценность таких покрытий становится все более очевидной.

Электролитически осажденные пленки таких редких металлов, как германий, таллий, галлий необходимы в полупроводниковой технике; покрытия сплавами вольфрама и молибдена повышают жаростойкость поверхности деталей; индиевые покрытия улучшают антифрикционные свойства. Перечень редких металлов, используемых в гальванотехнике, все больше увеличивается.

За последние годы проведено значительное количество работ, посвященных исследованию свойств покрытий, их улучшению, разработке или усовершенствованию технологических процессов и их внедрению в практику. При этом большое внимание обращалось на получение электролитических сплавов на основе благородных металлов. Такие сплавы позволяют не только улучшить некоторые свойства покрытий, но и уменьшить расход благородных металлов. Проведены также работы по замене токсичных электролитов; результаты этих работ в большей мере используются промышленностью.



Знакомство с этой областью гальванотехники затрудняется большой рассеянностью литературного материала в виде отдельных статей в различных периодических отечественных и зарубежных изданиях. В настоящей работе авторы попытались обобщить имеющийся опыт в указанной области гальванотехники, используя для этого как литературные источники, так и результаты своих исследований. Наряду с подобными сведениями о технологии получения покрытий в книге приводятся данные об их свойствах и областях применения. Кроме процессов, получивших широкое распространение, даются сведения о новых процессах и покрытиях, применение которых представляется перспективным.

В книге наибольшее внимание уделено процессам электролитического осаждения серебра, золота, палладия, платины, родия, индия и рения, которые имеют наибольший практический интерес.

Гл. I написана д-ром техн. наук П. М. Вячеславовым и канд. хим. наук Г. К. Буркат; Гл. II — д-ром. техн. наук П. М. Вячеславовым и инж. Е. Г. Кругловой; Гл. III и IV — канд. хим. наук С. Я. Грилихесом; Гл. V — П. М. Вячеславовым, С. Я. Грилихесом, Г. К. Буркат, Е. Г. Кругловой.

## 1. Методы нанесения, свойства и применение серебряных покрытий

Из драгоценных металлов наиболее широкое применение в гальванотехнике получило серебро. Серебро легко полируется и обладает высокой отражательной способностью. Оно характеризуется хорошей термо- и электропроводностью и химической устойчивостью.

Благодаря хорошей отражательной способности серебряные покрытия широко используются в производстве автомобильных фар и прожекторов; покрытия серебром часто применяются также и для чисто декоративных целей в ювелирной промышленности, иногда с последующим оксидированием. Серебрение широко применяется в легкой промышленности (серебрение ложек, вилок и других предметов домашнего обихода, музыкальных духовых инструментов). В радиоэлектронике и электротехнике серебрению подвергают токонесущие детали для улучшения поверхностной электропроводности и максимального снижения переходного сопротивления в местах контактов. Существует еще одна большая область применения серебра — покрытие стальных подшипников. Устойчивость к коррозии в условиях работы подшипников и пластичность материала покрытия имеют здесь первостепенное значение.

Как уже отмечалось, серебро обладает большой химической устойчивостью к щелочам и органическим кислотам, что позволяет использовать его для покрытия химических аппаратов и приборов. Однако серебро имеет и отрицательные качества; так, в атмосфере, содержащей даже незначительные количества сероводорода или другие соединения серы, серебро темнеет, покрываясь налетом сернистого серебра. Будучи намного благороднее железа, серебро не может защищать его от атмосферной коррозии, поэтому чаще всего серебром покрывают изделия из меди и медных сплавов.

Серебрение производят различными методами: электрохимическим, химическим, контактным и некоторыми другими.

*Химическое серебрение* чаще всего применяют для изготовления зеркал, для создания электропроводного слоя на изделиях из пластмассы, керамики и стекла. В ряде случаев серебряный подслои, полученный химическим путем, служит подслоем для последующего осаждения гальванических покрытий.

В настоящее время в технологии химического серебрения существует большое количество способов нанесения покрытия. При всем разнообразии составов эти способы характеризуются некоторыми общими чертами. Для всех процессов характерна реакция восстановления серебра из его комплексных солей, чаще всего аммиачных.

Для восстановления в основном применяются органические соединения (инвертированный сахар, пирогаллол, триэтаноламин и др.). Во всех случаях нужна тщательная подготовка поверхности перед нанесением покрытия для обеспечения хорошей прочности сцепления основы и покрытия. Концентрация серебра в растворе не должна быть высокой и чем медленнее протекает процесс осаждения серебра, тем более плотным и блестящим получается покрытие. Толщина получаемого слоя обычно невелика (0,2—0,5 мкм).

Аммиачные растворы серебра при восстановлении склонны к образованию гремучего серебра (взрывоопасны), поэтому при работе с ними необходимо соблюдать правила техники безопасности.

Химическое серебрение обычно производится в специальных растворах. В последние годы для этой цели применяют аппараты, в которых растворы солей серебра и восстановителя распыляют под давлением 4—6 ат сжатым воздухом. Таким способом удается получить очень равномерные покрытия при минимальной затрате металлов. Другим способом нанесения серебряного покрытия является способ натирания. Этот способ используется для восстановления слоя серебра на отдельных участках изделия, где серебро уже стерлось. Способ заключается в натирании поверхности изделия порошком серебра с помощью щеток. П. С. Титов и Е. Я. Бесидовский [39] объясняют образование покрытия следующим образом: в начальной стадии происходит прилипание частиц серебра к поверхности натираемого предмета, а затем слипание частиц между собой за счет адгезионных сил. Вместо сухого порошка серебра применяют также водные суспензии серебряных солей (например, смесь  $\text{AgCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ), которые с помощью щеток наносятся на поверхность металла, являющегося более электроотрицательным, чем серебро.

Таким образом, здесь происходит химическое вытеснение серебра из раствора его солей и последующее механическое втирание и уплотнение серебряного слоя.

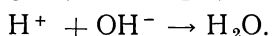
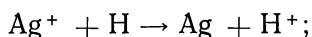
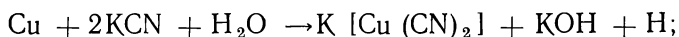
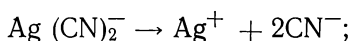
*Контактный метод серебрения* применяется в тех случаях, когда необходимы покрытия значительной толщины на небольших изделиях. Покрытие детали серебром происходит за счет работы короткозамкнутого элемента, в котором более электроотрицательный металл (цинк или алюминий) растворяется, а на более электроположительном (медь, латунь, бронза) осаждается серебро.

Н. Т. Кудрявцев предлагает для химического серебрения меди и медных сплавов использовать раствор следующего состава (в г/л):

Серебро цианистое AgCN	10
Натрий цианистый NaCN	20
Гипофосфит натрия NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	10

Процесс ведут при температуре 50° С в контакте с алюминием, который помещают в пористую керамическую диафрагму с раствором, содержащим 20 г/л NaCN и 10 г/л NaOH.

В последние годы разработан способ иммерсионного серебрения [62], который заключается в погружении предварительно подготовленных изделий из меди и медных сплавов в раствор соли серебра (например, K [Ag (CN)<sub>2</sub>]). Механизм выделения серебра иммерсионным способом, по мнению В. А. Кайкариса [12], может быть представлен следующими реакциями:



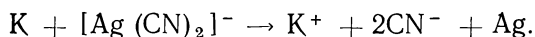
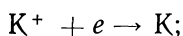
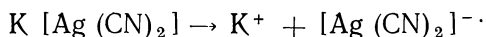
Хорошее покрытие получается из раствора 50 г/л K [Ag (CN)<sub>2</sub>] и 3—6 г/л KCN при температуре 18—20° С.

Наиболее распространенным методом получения серебряных покрытий является способ электроосаждения серебра из различных электролитов. Для серебрения применяют только растворы комплексных солей. Наиболее широкое распространение получили цианистые электролиты серебрения. В последнее время все больше внимания уделяется разработке нецианистых электролитов: синеродистороданистого, пирофосфатного, сульфитного, йодистого и др.

## 2. Электролитическое осаждение серебра из цианистых электролитов

### Механизм осаждения серебра

Механизм процесса электроосаждения серебра изучался многими исследователями [6, 37]. По одной из наиболее старых теорий предполагалось, что выделение металла из цианистых растворов идет по следующей схеме:

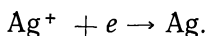
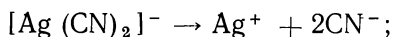
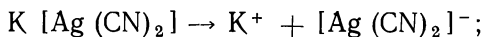


Первичным процессом, таким образом, является разряд щелочного металла с последующим вытеснением выделяемого металла из его комплексных соединений. Несостоятельность этой



теории заключается в том, что потенциалы, при которых идет процесс выделения серебра, значительно положительнее, чем потенциал выделения щелочных металлов.

По теории Леблана—Шика разряд ионов выделяемого из комплексных соединений металла происходит непосредственно, а не является следствием разряда щелочных металлов. Согласно этому представлению, процесс протекает следующим образом:



Таким образом, на катоде происходит разряд простых ионов серебра, а наблюдаемая поляризация является только концентрационной. В более поздних работах Есина указывается, что кроме концентрационной поляризации имеется также химическая, вызванная замедленностью разряда ионов.

Представление о разряде простых ионов металла на катоде цианистых электролитов находится в противоречии с тем фактом, что концентрация выделяемого металла в прикатодном слое ничтожно мала. Так, по подсчетам Бодлендера в 1 л 0,05 н. раствора KCN содержится около 8 ионов серебра. Если принять по Габеру, что время существования свободного иона серебра порядка  $10^{-24}$  сек и считать, что путь, который необходимо пройти иону до катода, равен радиусу иона ( $10^{-8}$  см), то скорость движения иона будет превышать скорость света и, следовательно, не имеет физического смысла. По мнению Глесстона и Глазунова, выделение металлов на катоде из цианистых растворов является вторичным процессом, вызванным распадом разряженного комплекса, но в этом случае можно было бы предположить, что разложение комплексов может происходить не только у активных центров катода, но и на некотором расстоянии, например, на стенках электролизера, однако серебро выделяется практически со 100%-ным выходом по току. Это говорит о несостоятельности теории Глесстона и Глазунова.

Габер и Бодлендер считают, что при электроосаждении серебра из комплексных цианистых электролитов вначале происходит адсорбция комплексных анионов  $[\text{Ag} (\text{CN})_2]^-$ , а затем их разряд с выделением металла. Биллитер объясняет разряд комплексного аниона на катоде следующим образом. В двойном электрическом слое из-за наличия мощного электрического поля комплексные анионы деформируются и ориентируются, как диполи у поверхности электрода, вследствие чего положительный конец диполя направлен к катоду, а отрицательный — в противоположную сторону, что и облегчает их разряд.

Обычно образование мелкокристаллических осадков, получаемых из растворов комплексных солей, объясняют высокой катод-

ной поляризацией при их осаждении. Однако из сопоставления поляризационных кривых для ряда металлов, снятых в одинаковых условиях быстрым методом для простых и цианистых растворов, следует, что химическая поляризация в цианистых растворах по сравнению с растворами простых солей хотя и выше, но незначительно.

По мнению А. Т. Ваграмяна [6], резкое структурное различие между осадками, полученными из растворов комплексных и простых солей, обусловлено различным состоянием катода, т. е. степенью пассивирования катода. Пассивирование серебра при электролизе из растворов простых солей обусловлено наличием органических примесей в электролите, адсорбирующихся на активной поверхности катода. В противоположность этому, при осаждении серебра из его цианистых растворов пассивирования не наблюдается.

Таким образом, можно предполагать, что резкое отличие в структуре электролитических осадков, полученных из растворов простых и комплексных солей, объясняется отсутствием пассивирования поверхности растущего кристалла в растворах комплексных солей благодаря их высокой адсорбционной способности, препятствующей адсорбции других, чужеродных веществ на растущем кристалле. Выделение металла на электроде из раствора комплексных солей, можно полагать, происходит в результате разряда самих адсорбированных ионов.

В последнее время были обнаружены новые интересные особенности катодного процесса при электролизе цианистых солей серебра. Ю. Ю. Матулисом и В. А. Кайкарисом [24] установлено, что на катодной поляризационной кривой (рис. 1) до предельного диффузионного тока имеется перегиб, связанный с изменением кинетики катодного процесса.

Полученная поляризационная кривая может быть разделена на шесть участков.

На первом участке  $\varphi_0$  до начала «первой волны» серебро выделяется по механизму Леблана—Шика:

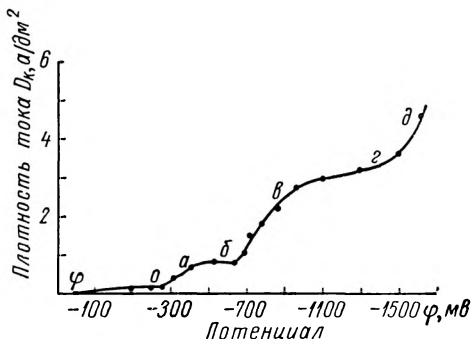
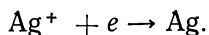
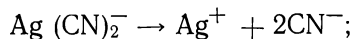
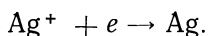
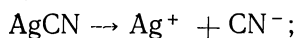
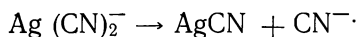
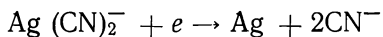
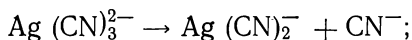


Рис. 1. Катодная поляризация в цианистом электролите серебра. Состав электролита в г/л: 40 Ag; 15 KCN

На первой волне (*Oa*) при малом количестве свободных цианидов серебро осаждается по механизму Рауба [61]:

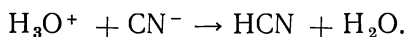
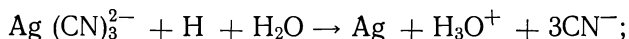
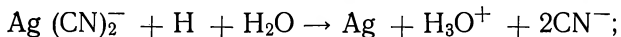
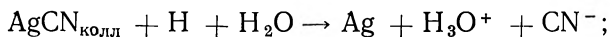
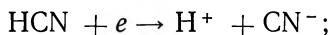
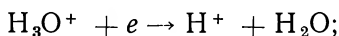


Первый предельный ток (участок *ab*) вызывается медленным протеканием реакции разложения  $\text{AgCN}$  на ионы. При больших концентрациях  $\text{KCN}$  наряду с механизмом Рауба серебро может выделяться по механизму, предложенному Матулисом и Молчадским:



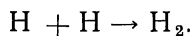
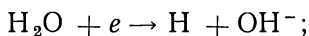
и, следовательно, первый предельный ток вызывается медленным протеканием реакции отщепления иона  $\text{CN}^-$  от  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$

Выделение серебра на второй волне (участок *bв*) происходит по Кайкарису следующим образом:



Решающую роль играют реакции восстановления серебра из коллоидного  $\text{AgCN}$ .

На пятом участке (*вз*) вместе с серебром выделяется  $\text{H}_2$



В этой области наблюдается рост дендритов серебра.

На третьей волне (*зд*) происходит разряд ионов водорода.

Различный характер влияния на первый предельный ток температуры, ультразвука и вращения электрода, по мнению Вишомирскиса [7], указывает на то, что появление последнего с увеличением концентрации раствора не может быть удовлетворительно объяснено, например, ограниченной скоростью реакции:



По-видимому, в процессе электролиза вследствие изменения концентрационных соотношений в прикатодном слое возникают условия для образования на поверхности электрода труднорастворимых частиц типа  $\text{Ag}(\text{CN})_x$ . Пленка из таких частиц, уменьшая активную поверхность катода, ограничивает скорость разряда ионов и вызывает появление первого предельного тока.

Н. Т. Кудрявцев и Е. А. Нечаев [4, 28] изучали механизм разряда серебра из цианистого электролита, исследуя величины емкости двойного слоя и импеданса электрода; они показали, что при потенциалах меньших  $0,7$  в внешнюю обкладку двойного электрического слоя составляют преимущественно катионы. Такой вывод был сделан на основании незначительного влияния на емкость двойного слоя концентрации ионов  $\text{CN}^-$  и других анионов и, наоборот, большой чувствительности ее к природе и концентрации катионов. По тем же соображениям авторы заключают, что в области потенциалов  $-0,45 \div -0,7$  в на поверхности катода адсорбированы преимущественно анионы, так как в этом случае, чем меньше размер анионов и чем больше их концентрация, тем выше емкость двойного слоя.

Таким образом, при сдвиге потенциала в отрицательную сторону вблизи потенциала  $-0,7$  в адсорбция анионов сменяется адсорбцией катионов. Если данные о потенциале нулевого заряда серебра ( $-0,7$  в) правильны, то следует предположить, что вблизи этого потенциала взаимодействие иона  $\text{CN}^-$  с поверхностью серебра резко ослаблено. При потенциалах более положительных (в области от  $-0,25 \div -0,45$  в) связь ионов  $\text{CN}^-$  с серебром, по-видимому, упрочняется и емкость двойного слоя в этом случае значительно понижается, так как уже при довольно низкой концентрации цианида наступает адсорбционное насыщение поверхности, и дальнейшее увеличение концентрации анионов  $\text{CN}^-$  мало изменяет емкость. Влияние анионов проявляется лишь при потенциалах более положительных, чем  $-0,25$  в.

Сравнение измерений емкости двойного слоя с поляризационной кривой и внешним видом осадков показывает, что между ними имеется тесная связь. На поляризационной кривой до предельного тока авторы различают три участка, которым соответствует различный внешний вид катодных осадков. Первый участок кривой расположен в области потенциалов  $-0,25 \div -0,45$  в, при которых емкость двойного слоя имеет низкие значения и осадки получаются гладкие. В области потенциалов  $-0,45 \div 0,7$  в на поляризационной кривой замечен перегиб; осадки серебра становятся более крупнокристаллическими. При еще более отрицательных потенциалах осадки получаются менее плотными и шероховатыми.

Авторы экспериментально подтвердили, что при потенциалах  $-0,45 \div -0,7$  в в элементарном акте разряда участвуют ионы  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ . Равновесные потенциалы меньше  $0,7$  в могут быть



получены только при большом избытке свободного цианида и сильно пониженной концентрации серебра; исследования показали, что как и при более положительных потенциалах в этом случае разряжаются преимущественно комплексы  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  — образующиеся по химической реакции:



Из опытных данных было найдено, что и при больших потенциалах, чем  $-0,45$  в разряжаются ионы  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ . Таким обра-

зом, перегиб на поляризационной кривой вблизи потенциала  $-0,45$  в не является кинетическим предельным током.

Как было замечено, высота перегиба и его вид зависят от природы катионов. При дальнейших исследованиях было выяснено, что перегиб на поляризационной кривой при потенциале  $-0,45$  в обусловлен малой величиной коэффициента переноса  $\beta$  и изменением условий разряда ионов при сдвиге потенциалов в сторону более отрицательных значений. При этом большое влияние оказывает строение двойного электрического слоя и адсорбция на катоде ионов  $\text{CN}^-$ .

Из всего вышеизложенного следует, что адсорбция ионов  $\text{CN}^-$  оказывает влияние не только на кинетику, но и на структуру осадков. Полублестящие мелкокристаллические осадки серебра

образуются тогда, когда потенциал находится в области более положительных значений, чем  $-0,45$  в, так как вследствие сильной специфической адсорбции ионов  $\text{CN}^-$  адсорбция других ионов затруднена, и выделение серебра происходит равномерно по всей поверхности. При сдвиге потенциалов в сторону отрицательных значений связь ионов  $\text{CN}^-$  с поверхностью ослабляется и стано-

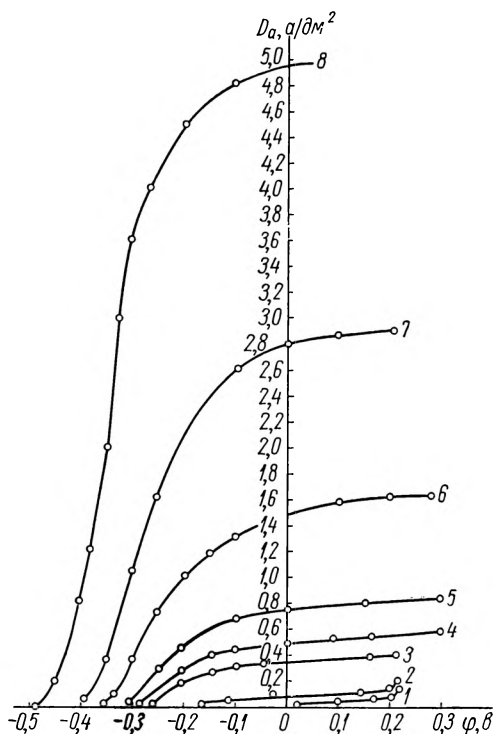


Рис. 2. Зависимость анодной поляризации Ag от концентрации свободного KCN (в г/л):

1 — 2,6; 2 — 6,5; 3 — 11,7; 4 — 15,6; 5 — 19,8; 6 — 31,8; 7 — 50; 8 — 60

вится возможной их десорбция, что приводит к ускорению разряда на этих местах ионов  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  и благоприятствует образованию наростов. Этому же способствуют примеси, которые теперь могут адсорбироваться на свободных участках и также могут вызывать образование наростов. Количество наростов достигает максимума при потенциалах  $-0,7 \div -0,8$  в, что, вероятно, связано с наибольшей адсорбцией примесей вблизи потенциала нулевого заряда. При тщательной очистке электролита от примесей образования наростов не наблюдалось.

Авторы отмечают при этом, что даже при тщательной очистке электролитов, приготовленных на основе солей лития, натрия, рубидия и цезия при потенциале, равном  $-0,7$  в, происходит значительное ухудшение структуры. В электролитах же, приготовленных на основе солей калия, после тщательной очистки не

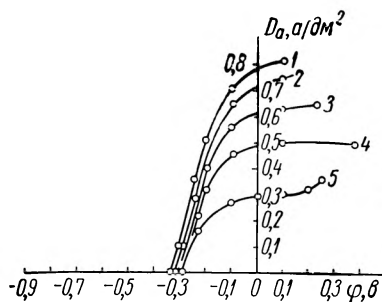


Рис. 3. Зависимость анодной поляризации Ag от концентрации  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (в г/л) в электролите:

1 — 10; 2 — 20; 3 — 40; 4 — 80; 5 — 100

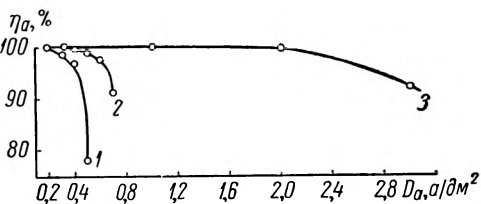


Рис. 4. Зависимость анодного выхода по току от плотности тока в цианистом электролите серебра:

1 — при содержании 10 г/л KCN; 2 — 20 г/л KCN; 3 — 61 г/л KCN

происходит ухудшения структуры. На катодную поляризацию серебра кроме концентрации свободного цианистого калия, который вызывает ее возрастание, оказывает влияние концентрация серебра. При увеличении концентрации серебра в электролите до 24 г/л поляризация падает, а при дальнейшем увеличении изменяется незначительно.

Различные добавочные агенты немного повышают катодную поляризацию серебра.

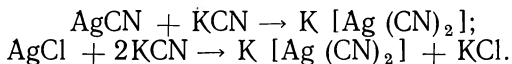
Для нормального течения процесса электроосаждения серебра очень важным является нормальное растворение анодов. Анодный процесс, заключающийся в растворении серебра, протекает без особых затруднений. Наиболее сильное влияние на характер анодных поляризационных кривых оказывает, по данным Г. К. Буркат и А. К. Богдановой, концентрация серебра, KCN и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

На рис. 2 и 3 показано влияние KCN и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  на величину предельной плотности тока, которая увеличивается с повышением концентрации KCN и уменьшается с увеличением кон-

центрации  $K_2CO_3$ . Зависимость анодного выхода по току ( $\eta_a$ ) от плотности тока при различном содержании свободного KCN приведена на рис. 4. Во всех опытах поляризационные кривые снимались при температуре 20—22° С и содержании серебра 28 г/л.

#### Составы электролитов и режимы электролиза

Главными компонентами серебряной цианистой ванны является комплексная серебряная соль и свободный цианистый калий. Комплексная соль может быть получена растворением в цианистом калии цианистого или хлористого серебра по следующим реакциям:



Каждый компонент в ванне серебрения интересно рассмотреть с точки зрения его влияния на электропроводность и катодную поляризацию, так как с этими факторами в первую очередь связана равномерность толщины катодных осадков.

При увеличении концентрации серебра в электролите электропроводность возрастает, но это наблюдается в большей степени при пониженном содержании цианида или карбоната. Рассеивающая способность электролита так же, как и катодная поляризация, резко снижается при возрастании концентрации серебра до 24 г/л, а при дальнейшем увеличении концентрации серебра рассеивающая способность изменяется незначительно.

Роль свободного цианида в серебряных электролитах многообразна: прежде всего свободный цианид необходим для уменьшения степени диссоциации серебряного комплексного аниона и, следовательно, для сдвига потенциала серебра в отрицательную сторону. В электролите, не содержащем свободный цианид, потенциал серебра равен +0,15 в, а при содержании свободного цианида 16 г/л потенциал составляет —0,369 в. Очевидно, что, при недостатке свободного цианида в электролите большинство металлов, потенциал которых отрицательнее потенциала серебра, будут в момент погружения в раствор вытеснять серебро из раствора и, таким образом, будет нарушено сцепление серебра с основным металлом.

Свободный цианид в электролите необходим для более равномерного распределения осадка, особенно в случае изделий сложной формы, так как он повышает электропроводность и рассеивающую способность электролита. Свободный цианид также необходим для нормального растворения анодов.

Электропроводность электролита возрастает при повышении содержания цианистого калия до 30 г/л, дальнейшее увеличение концентрации свободного цианистого калия лишь незначительно повышает электропроводность раствора. На основании всех этих данных можно сделать заключение, что содержание свободного

цианистого калия должно находиться в определенном соответствии с концентрацией серебра в электролите [71].

Кроме этих двух основных компонентов в электролит обычно вводится поташ ( $K_2CO_3$ ) или сода ( $Na_2CO_3$ ). Карбонаты увеличивают катодную и анодную поляризацию, кроме того, при повышении концентрации карбонатов электропроводность электролита увеличивается в большей степени, чем при увеличении концентрации серебра и цианистого калия, причем наибольшее повышение электропроводности наблюдается при увеличении концентрации карбонатов до 30 г/л, но и при дальнейшем повышении концентрации карбонатов электропроводность продолжает расти [22, 65, 74]. На рассеивающую способность электролита карбонаты оказывают благоприятное действие, особенно при незначительном содержании в электролите свободного цианида. Было отмечено, что в присутствии калиевых солей, катодная поляризация может быть доведена до 0,7 в без образования «пригара» на серебряном покрытии, в то время как в присутствии натриевых солей такие осадки появляются уже при катодной поляризации 0,5 в; концентрация свободного цианистого калия в присутствии калиевых солей может быть несколько меньше при прочих равных условиях, чем в присутствии натриевых солей.

В присутствии калиевых солей можно применять большую плотность тока, так как растворимость калиевых солей больше, чем у натриевых. По данным Эгберга и Промайсла [79] в растворах с солями натрия катодная поляризация намного ниже, кроме того, различие в растворимости карбоната натрия при высокой и низкой температурах в серебряном электролите будет заметно влиять на качество осаждения серебра. Физические свойства серебряных осадков, полученных в присутствии калиевых солей, несколько лучше, чем свойства осадков, полученных в присутствии натриевых солей; электропроводность калиевых растворов также выше, чем электропроводность натриевых растворов при эквивалентной их концентрации.

По мнению Н. Т. Кудрявцева [22] добавки карбонатов щелочных металлов не оказывают заметного влияния ни на качество, ни на структуру осадков. Более существенное влияние оказывает ион  $NO_3^-$ . Добавка к электролиту  $KNO_3$  в количестве 100—150 г/л очень хорошо сказывается на катодном и анодном процессе и поэтому электролит лучше готовить непосредственно из  $AgNO_3$ , не переводя его в  $AgCl$ . Нужно отметить, что анион  $NO_3^-$  позволяет повысить допустимую плотность тока при хорошем качестве осадка, хотя при повышенном содержании иона  $NO_3^-$  происходит снижение выхода по току серебра за счет побочного процесса окисления иона  $NO_3^-$  до  $NH_3$ . Было отмечено также, что при повышенных температурах влияние аниона  $NO_3^-$  почти не сказывается.



Серебряные осадки обычно получают матовыми. Чтобы сделать блестящей серебряную поверхность, ее необходимо подвергнуть крацовке или полировке, поэтому исследователей давно занимала идея получения блестящих покрытий путем введения в электролит специальных добавок.

По данным Д. Вильямса [78] все блескообразующие добавки делятся на четыре группы: I — продукты конденсации органических веществ с двойными и тройными связями (кетоны); II — неорганические серосодержащие вещества; III — органические серосодержащие вещества; IV — соли селена и теллура.

Наиболее распространенными из блескообразующих добавок являются серосодержащие вещества. Наибольшее распространение из них получили сероуглерод, который обычно добавляется в количестве 1,5—2,0 см<sup>3</sup> на 1 л электролита. Механизм действия сероуглерода мало изучен, хотя применяют его очень давно. Известно, что катодная поляризация в присутствии CS<sub>2</sub> немного уменьшается, в этом отношении сероуглерод составляет исключение, так как почти все добавки вызывают повышение катодной поляризации. Широко применяют добавки тиосульфата натрия или аммония.

А. Гельдбах [56] в качестве блескообразующей добавки рекомендует органические вещества, содержащие группы  $\equiv\text{C}-\text{SH}$  или  $=\text{C}=\text{S}$ , например продукты конденсации  $\text{R}-\text{HN}-\text{NH}-\text{CS}-\text{M}$  с H<sub>2</sub>S с концентрацией 0,5—10 г/л.

Кроме серосодержащих добавок к цианистому электролиту серебрения добавляют соединения селена и теллура. Так, В. Бюи [51] предлагает к обычному цианистому электролиту серебрения добавлять блескообразователь — сульфоселенид кадмия и смачивающее вещество (продукт конденсации ненасыщенных жирных кислот и сульфированного алифатического соединения Na — метилтауриновый).

По патентным данным [66] в качестве блескообразователя в цианистый электролит серебрения добавляют легко эмульгирующее вещество — силиконовое масло, тиогликолевую кислоту в количестве 0,08—1,5 мл/л и двуокись селена (SeO<sub>2</sub>) — 0,01—1,5 г/л.

В патенте США [66] селен предлагают добавлять в виде цианистого селена, селенидов, селеносульфитов, селенофенолов и селеномочевины.

Для получения блестящих серебряных покрытий рекомендуется также вводить соединения сурьмы и соль щелочного металла метиленадинафтинсульфоновой кислоты, так как при введении одной сурьмы получают полублестящие осадки; сурьма вводится в виде сурьмяновиннокислого калия.

Для получения блестящих износостойких и твердых покрытий серебра к обычному цианистому электролиту можно также добавлять металлоорганические вещества (соли сульфорицинолевой

кислоты) в количестве 0,2—3 г/л. Для уменьшения поверхностного натяжения добавляют смачивающее вещество (4—4' дифенилсульфон — 0,5—5 г/л).

Ю. Ю. Матулис [37] на основании исследования многих десятков блескообразующих добавок пришел к выводу, что наиболее эффективными являются соединения меркаптанового ряда (меркаптобензотиазол), тиомочевина,  $\text{KCNSe}$ ,  $\text{KCNTe}$ , сероуглерод и тиосульфат натрия; блестящие осадки получаются также при введении различных соединений сурьмы и висмута, но осадки получаются весьма напряженными.

Блескообразующие добавки влияют не только на катодный процесс, но и на анодный. Так, Г. К. Буркат и А. К. Богдановой было установлено, что введение в электролит сероуглерода и тиосульфата улучшает растворение анодов и способствует повышению предельной плотности тока.

Режим электролиза серебряной цианистой ванны находится в тесной связи с составом электролита. Пределы плотности тока зависят от концентрации серебра и свободного цианида калия в электролите. При повышении температуры, а также при перемешивании можно применять более высокую плотность тока (т. е. интенсифицировать процесс осаждения серебра), но в то же время концентрация серебра в электролите должна возрастать вместе с плотностью тока. Повышение температуры связано со всеми неприятными явлениями, которые имеются у любого цианистого электролита (высокая летучесть, более усиленный процесс карбонизации его). Практически рабочая температура цианистого электролита серебрения не превышает  $30^\circ\text{C}$  (чаще он работает на холоду).

Плотность тока в стационарных ваннах обычно не превышает  $0,3\text{ а/дм}^2$ , при движущихся катодах плотность тока может быть повышена до  $1,0—1,5\text{ а/дм}^2$ . Для того чтобы применить повышенную плотность тока при хорошем качестве осадка в электролите необходимо иметь повышенное содержание калиевых солей  $\text{KCN}$ ,  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  и присадки, вводимые для получения блестящих покрытий.

В работе [19] было установлено, что наложение переменного тока на постоянный интенсифицирует процесс и позволяет получить осадки хорошего качества, вплоть до предельной плотности тока ( $1,4\text{ а/дм}^2$ ). В этом случае, вероятно, в анодные промежутки происходит ионизация адсорбированных на гранях атомов Н, также идет растворение микродендритов, поэтому осадки получаются плотные и светлые. Реверсирование тока оказывает также небольшое интенсифицирующее действие, но не такое, как наложение переменного тока, потому что при реверсировании осаждение надо вести при плотностях тока значительно ниже предельных. Установлено также, что для электролита, приготовленного на основе  $\text{AgNO}_3$  при наложении переменного тока на постоянный

допустимая плотность тока значительно выше, чем для других электролитов. Рекомендуется следующий состав электролита (в г/л) и режим электролиза без перемешивания:

Серебро азотнокислое $\text{AgNO}_3$	45
Натрий цианистый $\text{NaCN}$ (общ.)	45
Натрий углекислый $\text{Na}_2\text{CO}_3$	40—45
Температура электролита, °C	20
Плотность тока $D_k$ , $\text{a/дм}^2$	1,5
$\frac{D_{\text{перем}}}{D_{\text{пост}}} = 2,5$ (по амплитуде переменного тока)	

В работе [25] было установлено, что при использовании реверсивного тока производительность процесса возрастает в 2—2,5 раза за счет применения более высоких плотностей тока (до  $2,5 \text{ a/дм}^2$ ), осадки при этом получают мелкокристаллические, равномерного распределения серебра улучшается, микротвердость возрастает в 1,5 раза и появляется возможность получения толстых осадков серебра без промежуточной крацовки.

Реверсирование тока [61] рекомендуется применять при покрытии волноводов, так как было показано, что радиочастотная проводимость серебряных покрытий, полученных с реверсом, выше, чем у обычных покрытий.

### Приготовление электролитов

Для приготовления цианистого электролита серебрения существует несколько способов. В первом случае из азотнокислого серебра предварительно получают хлористое, а затем уже его растворяют в избытке цианистого калия. Во втором случае цианистый электролит готовят непосредственно растворением азотнокислого серебра в цианистом калии. Последний способ предпочтительнее, так как ион  $\text{NO}_3^-$  способствует лучшему анодному растворению серебра и позволяет вести электролиз при повышенных плотностях тока.

Для приготовления азотнокислого серебра берут чистое высокопробное серебро, помещают его в фарфоровую чашку и обливают двойным количеством химически чистой азотной кислоты. Растворение должно протекать при слабом нагревании и осторожном помешивании. Нагревание продолжают до полного упаривания и получения сухой соли азотнокислого серебра.

Азотнокислое серебро можно и не упаривать досуха, если оно предназначено для приготовления «хлористой» ванны. Для этого после растворения серебра раствор переливают в сосуд достаточно большого объема, разбавляют дистиллированной водой и, постоянно помешивая, добавляют соляную кислоту до тех пор, пока все серебро не выпадет в виде белого творожистого осадка хлористого серебра. Осадку дают отстояться и осторожно добавляют соляную кислоту, чтобы убедиться в полноте осаждения; после

этого раствор сливают. Осадок отмывают в темноте до тех пор, пока промывная вода не даст нейтральную реакцию. Полученное таким образом серебро переносят в раствор цианистого калия.

Цианистое серебро готовят следующим образом. К концентрированному раствору азотнокислого серебра прибавляют при постоянном помешивании рассчитанное количество разбавленного (5%-ного) раствора цианистого калия; в результате выпадает белый осадок цианистого серебра. Раствор над осадком должен иметь щелочную реакцию, иначе в него следует добавить еще некоторое количество цианистого калия. После этого осадок промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции промывной воды; растворяют цианистое серебро во влажном состоянии в избытке цианистого калия (на сухой осадок цианистого серебра требуется большой избыток цианистого калия).

Цианистое серебро можно также приготовить и электролитическим путем [76]. Авторы провели исследования анодного растворения серебра и пришли к выводу, что применение вращающегося анода позволяет при электрохимическом растворении серебра в цианистом растворе значительно увеличивать плотность тока. В расчетном количестве цианида калия серебро анодно растворяют до получения заданной концентрации серебра в растворе, после чего добавляют необходимое количество  $K_2CO_3$ .

По данным Н. Т. Кудрявцева [19], можно также цианистый электролит серебрения приготовить непосредственно из азотнокислого серебра, не освобождаясь от иона  $NO_3^-$ . Для этого рассчитанное количество азотнокислого серебра растворяют в небольшом количестве воды и вводят при сильном перемешивании в подогретый до  $40^\circ C$  раствор цианистого калия, выпадающий при этом осадок растворяется в избытке цианистого калия; после этого в раствор вводят требуемое количество  $K_2CO_3$ .

Такие присадки, как сероуглерод, растворяют в небольшом объеме электролита с большим содержанием цианида калия и спустя несколько дней прозрачную часть раствора сливают в приготовленный электролит. Аналогично рекомендуется вводить в свежеприготовленный электролит аммиак и гипосульфит. При исчезновении блеска покрытия в электролит добавляют присадки небольшими порциями.

Электролиты серебрения характеризуются способностью работать в широких пределах концентраций и плотностей тока. Для того чтобы получить хорошее покрытие, необходимо, чтобы в электролите и анодах не было примесей. Так, например, железо, которое сообщает электролиту желтоватый тон, удаляется вымораживанием в виде осадка ферроцианида. Ранее считалось, что карбонаты, которые накапливаются в ванне вследствие гидролиза цианида и взаимодействия с углекислотой воздуха, также относятся к вредным примесям. Однако в последнее время присутствие карбонатов признается полезным: они повышают электропроводность



и рассеивающую способность электролита. Ванны блестящего серебрения приходится довольно часто корректировать, так как в них быстро вырабатывается блескообразующая добавка. Весьма часто приходится также корректировать концентрацию свободного цианистого калия. Добавку солей серебра производят редко, так как при наличии растворимых серебряных анодов и правильной эксплуатации электролита катодный и анодный выходы по току практически равны [50].

### 3. Электролитическое осаждение серебра из нецианистых электролитов

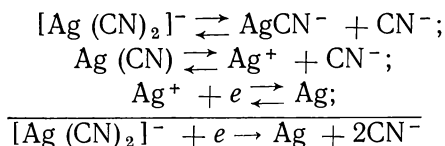
Широко используемые до настоящего времени цианистые электролиты обладают хорошей рассеивающей способностью и дают возможность получать осадки хорошего качества. Наряду с этим цианистые электролиты обладают рядом существенных недостатков: низкой производительностью, склонностью цианидов к гидролизу и взаимодействию с углекислым газом и кислородом воздуха, а главное — высокой токсичностью. Замена цианистых растворов неядовитыми растворами не уступающими цианистым по рассеивающей способности, одна из важных задач, стоящих перед гальваностегией. Важным остается также изыскание новых электролитов для интенсификации процесса серебрения.

Для серебрения могут быть использованы растворы других комплексных соединений серебра, такие как пиррофосфатные, железистосинеродистые, роданистые, йодистые, аммиачные и др.

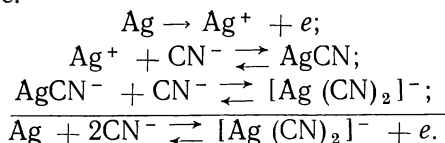
#### Железистосинеродистый электролит

Железистосинеродистый электролит серебрения известен давно, но недостатком этого электролита является необходимость применения нерастворимых анодов, так как серебряные аноды в таком электролите быстро пассивируются; работа с нерастворимыми анодами требует частой корректировки электролита [38]. В. А. Кайкарис и И. Ю. Пиворюнайте [13] предлагают следующий механизм разряда и растворения серебра.

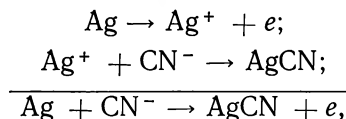
Н а к а т о д е:



Н а а н о д е:



При истощении ионов  $\text{CN}^-$  реакция может пойти следующим образом:



т. е. при малых плотностях тока идет растворение анодов, но когда диффузией не обеспечивается доставка ионов  $\text{CN}^-$ , то на анодах образуется пленка  $\text{AgCN}$  и анод пассивируется.

По данным [36] увеличение концентрации железистосинеродистого калия в синеродистом электролите смещает потенциал катода в сторону электроотрицательных значений, приводит к осаждению более мелкозернистых осадков и, кроме того, действует деполаризующе на анодный процесс. Авторы нашли, что положительное влияние на анодный процесс оказывает добавка 1—2 г/л трилона Б (рис. 5). Для уменьшения пассивации анодов они применили периодическое изменение направления тока и наложение переменного тока на постоянный. Как отмечают авторы, такой электролит с наложением переменного тока на постоянный работал длительное время и пассивации анодов не наблюдалось. Хорошее влияние на качество осадков оказывает повышенная температура (30—35° С).

Доброкачественные осадки были получены из электролита следующего состава (в г/л):

Серебро хлористое $\text{AgCl}$	25—30
Калий железистосинеродистый $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	160
Поташ $\text{K}_2\text{CO}_3$	15—20
Трилон Б	2—3

В. И. Семерюк [38] с целью устранения этого недостатка изучил влияние каждого компонента электролита на растворимость серебряного анода и качество покрытия. Он установил, что замена  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на  $\text{K}_2\text{CO}_3$  несколько облегчает растворение анода, но накапливать большие количества карбонатов не рекомендуется, так как это приводит к уплотнению анодной пленки.

При увеличении содержания  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  образующаяся на аноде пленка становится рыхлой и полной пассивации анода не наступает. Повышение температуры электролита способствует

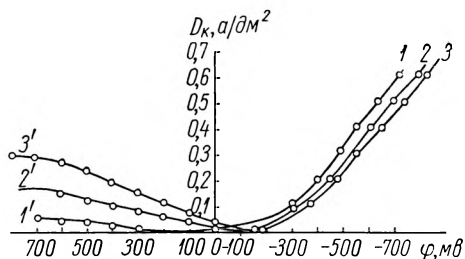


Рис. 5. Катодные поляризационные кривые в железистосинеродистом электролите серебра (в г/л):

1 — 15 Ag, 40  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , 40  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; 2 — 15 Ag, 200  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; 3 — 15 Ag, 200  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , 2 трилона Б; 1', 2', 3' — анодные кривые из электролитов тех же составов

растворению образовавшейся пленки, а движение анодов в электролите обеспечивает нормальное растворение анода даже при  $D_k$  3—5  $a/dm^2$ .

В результате всех опытов В. И. Семерюк предлагает железистосинеродистый электролит следующего состава (в  $g/l$ ) и режим процесса:

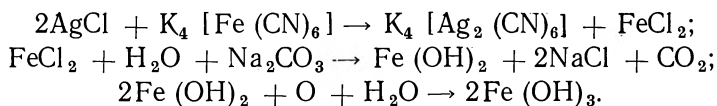
Серебро хлористое $AgCl$	40
Калий железистосинеродистый $K_4[Fe(CN)_6]$	200
Поташ $K_2CO_3$	20
Температура электролита, °C	60—80
Плотность тока, $a/dm^2$ :	
$D_k$	1—1,5
$D_a$	1—1,5 (при неподвижном аноде) 1—5 (при движении анода) ~100

Выход по току  $\eta_k$  и  $\eta_a$ , %

Рассеивающая способность электролита очень высокая. Осаждение на латунь и бронзу производилось без предварительного амальгамирования. Ванна весьма устойчива в работе.

Для получения блестящих осадков И. Ю. Пиворюнайте рекомендует вводить в электролит с высоким содержанием ферроцианида калия добавку тиомочевины (5  $g/l$ ) и вести процесс при  $D_k = 0,5—0,8 a/dm^2$ . Блестящие осадки получают также в присутствии тиосульфата калия в количестве 0,01—0,03  $g/l$  при  $D_k = 0,6—0,8 a/dm^2$ .

При составлении электролита применяют следующие исходные компоненты: свежесажненное хлористое серебро, железистосинеродистый калий  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  и кальцинированную соду или поташ. Последние компоненты берут в 2—2,5 раза больше, чем хлористого серебра. Соду и желтую кровяную соль растворяют отдельно и нагревают до кипения. После кратковременного кипячения оба раствора сливают в емкость с хлористым серебром и кипятят, защитив от света, в течение 1,5—2 ч. В период кипячения происходят следующие реакции:



Образовавшийся гидрат окиси железа бурого цвета проверяют на отсутствие хлористого серебра, после чего его отфильтровывают. Отфильтрованный электролит имеет светло-желтый цвет. Электролит обладает высокой рассеивающей способностью, дает светлые мелкокристаллические осадки. На некоторых предприятиях для устранения пассивации анодов в электролит вводят раствор 25%-ного аммиака в количестве 10—12  $мл/l$ . Длительный опыт производственной эксплуатации этих электролитов в ваннах большой емкости показал их хорошую устойчивость.

К. П. Баташев [2], изучая влияние анионов  $\text{CNS}^-$  на анодный процесс в железистосинеродистом электролите показал, что при оптимальном содержании  $\text{KCNS}$  в электролите (80—100 г/л) анодный и катодный выходы по току приближаются к 100%.

Железистосинеродистый электролит с добавкой роданистого калия был подробно исследован в работе В. И. Ильина [9].

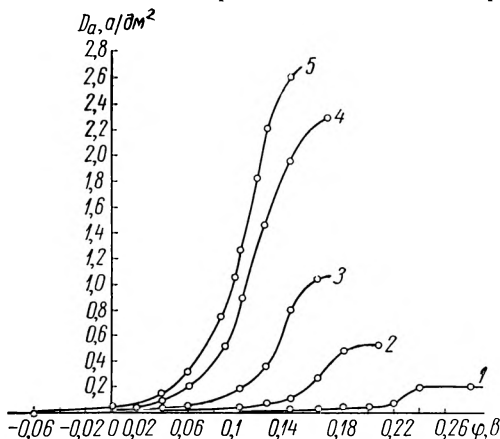


Рис. 6. Зависимость анодной поляризации в железистосинеродистом электролите от концентрации роданистого калия (в г/л):

1 — 0; 2 — 60; 3 — 100; 4 — 200; 5 — 250

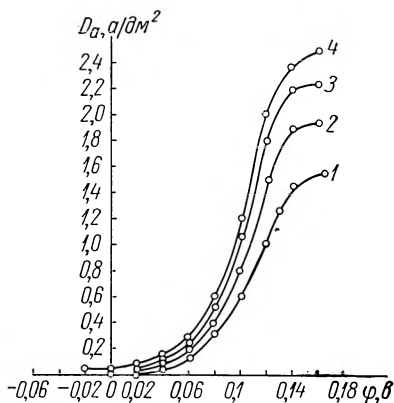
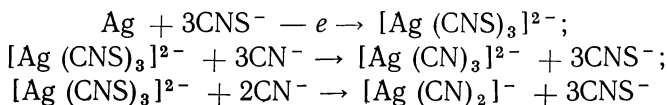


Рис. 7. Зависимость анодной поляризации в железистосинеродистом электролите серебрения от концентрации серебра (в г/л) в электролите:

1 — 5,9; 2 — 15,4; 3 — 19; 4 — 34,6

Введение роданида калия резко изменяет характер анодной поляризации. На рис. 6 представлены кривые анодной поляризации серебра в электролите следующего (в г/л) состава:  $20\text{Ag}$ ,  $30\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $30\text{Na}_2\text{CO}_3$  в зависимости от количества вводимого роданида калия. Кривые снимались при температуре  $20^\circ\text{C}$ . Из хода кривых видно, что добавление роданида в электролит уменьшает анодную поляризацию и устраняет пассивацию анода. Оптимальной концентрацией роданида следует считать 150—200 г/л  $\text{KCNS}$ . Величина анодной поляризации при изменении  $D_a$  от 0,4—1,8 а/дм<sup>2</sup> составляет 50—60 мв, т. е. равна величине анодной поляризации серебра в роданистом электролите. Из этого можно заключить, что растворение серебра идет с образованием роданистого комплекса. В процессе взаимодействия роданидного комплекса с анионами  $\text{CN}^-$  образуется устойчивый цианистый комплекс серебра:



В синеродистороданистом электролите серебрения увеличение концентрации серебра в противоположность цианистому благоприятно влияет на анодный процесс.

С увеличением концентрации серебра предельная плотность тока значительно увеличивается и уменьшается поляризация анода (рис. 7).

Зависимость выхода по току от анодной плотности тока для состава электролита (в г/л): 20 Ag, 100  $K_4[Fe(CN)_6]$ , 150 KCNS и температуре 20° С приведена на рис. 8.

С целью выяснения особенностей при электроосаждении серебра из синеродистороданистого электролита Р. П. Андреевым [1] были сняты катодные поляризационные кривые и кривые «емкость электрода — потенциал».

Использовался следующий состав электролита (в г/л): 38 Ag, 40  $K_4[Fe(CN)_6]$ , 100 KCNS.

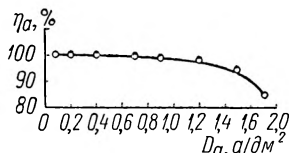


Рис. 8. Зависимость анодного выхода по току от плотности тока в синеродистороданистом электролите серебрения (в г/л):

20 Ag, 100  $K_4[Fe(CN)_6]$ , 150 KCNS;  
 $t = 20^\circ C$

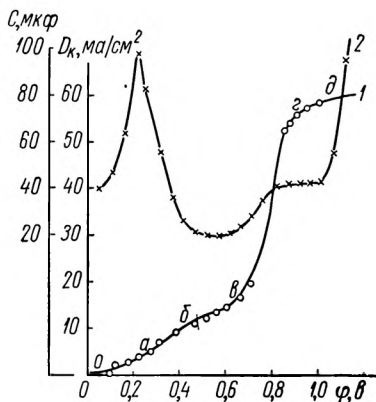


Рис. 9. Катодная поляризационная кривая (1) и кривая «емкость электрода — потенциал» (2) в синеродистороданистом электролите

Кривые снимались при температуре 20° С. Полученные результаты представлены на рис. 9.

На поляризационной кривой наблюдаются две площадки предельного тока. Наибольшее торможение процесса разряда серебра происходит на участках гд и бв. Участок гд обусловлен предельным током диффузии по разряжающимся ионам серебра; участок бв, по-видимому, обусловлен образованием пленки адсорбированных молекул или мелкодисперсных частиц  $Ag_x(CN)_y$  на поверхности катода по аналогии с цианистым электролитом [24, 37].

Минимум емкости в этой области потенциалов, согласно исследованиям Р. П. Андреева, действительно указывает на адсорбцию поверхностного соединения, а радиометрическое измерение, проведенное Янкаускасом [49] показывает, что в составе адсорбированного соединения содержится углерод. На основании изучения

катодного и анодного процесса В. А. Ильиным были предложены следующие электролиты (в г/л) и режимы процесса:

Серебро хлористое AgCl	12—15	30—40
Калий железистосинеродистый $K_4[Fe(Cu)_6]$	30	60—80
Сода кальцинированная $Na_2CO_3$	20	35
Калий роданистый KCNS	150	150
Температура электролита, °C	18—20	18—60
Плотность тока, $a/dm^2$ :		
$D_k$	0,3—0,5	0,5—1,0
$D_a$	0,1—0,3	0,3—0,5

### Роданистый электролит

Процесс осаждения серебра может быть осуществлен и в чисто роданистом электролите [9].

При исследовании катодной поляризации было установлено, что по мере повышения отношения  $\frac{CNS^-}{Ag^+}$  поляризация возрастает,

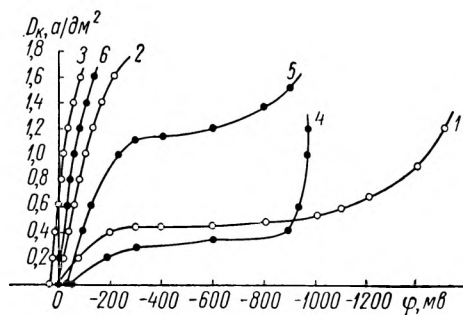


Рис. 10. Катодная поляризация в роданистых электролитах различного состава (в г/л):

1 — 8,0 Ag, 292 KCNS; 2 — 15,8 Ag, 292 KCNS;  
3 — 25,4 Ag, 292 KCNS; 4 — 5,4 Ag, 269  $NH_4CNS$ ;  
5 — 10,0 Ag, 269  $NH_4CNS$ ; 6 — 24,7 Ag, 269  $NH_4CNS$

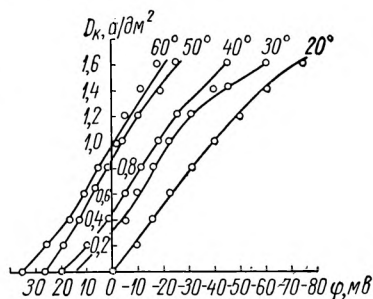


Рис. 11. Зависимость катодной поляризации в роданистом электролите от температуры

и высокой концентрации  $CNS^-$ , однако при этом площадка предельного тока наблюдается уже при низких значениях плотности тока (0,3—0,4  $a/dm^2$ ). Замена KCNS на  $NH_4CNS$  существенного влияния на характер поляризационных кривых не оказывает; в электролитах, содержащих катион  $NH_4^+$ , при прочих равных условиях происходит сдвиг равновесного потенциала в сторону отрицательных значений на 50—80 мВ (рис. 10).

Для того чтобы установить характер поляризации в роданистом электролите, автор использовал данные катодной поляризации при различной температуре (рис. 11). С повышением температуры равновесный потенциал серебра сдвигается в сторону положительных значений в связи с увеличением константы нестойкости; величина поляризации изменяется незначительно.

При расчете имеющихся данных было установлено, что катодная поляризация в роданистом электролите складывается из химической и концентрационной. При малых величинах поляризации ее природа смешанная — химическая и концентрационная, при больших — чисто концентрационная.

Анодная поляризация в роданистых электролитах, как очевидно из рис. 12, остается постоянной при изменении содержания серебра в электролите. Катодный и анодный выходы по току в роданистом электролите при достаточно высоких плотностях тока около 100 %.

В. А. Ильин рекомендует следующий электролит (в г/л) и режим процесса:

Серебро Ag	25
Аммоний роданистый $\text{NH}_4\text{CNS}$	300
Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$	20
pH	5,8—6,2
Температура электролита, °C	15—25
Плотность тока $D_k$ , а/дм <sup>2</sup>	0,5—1

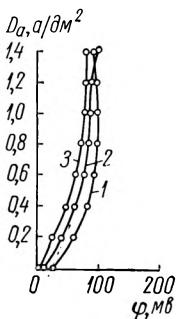


Рис. 12. Анодная поляризация в роданистом электролите серебра:

1 — 25,4 г/л Ag;  
2 — 15,8 г/л Ag;  
3 — 8 г/л Ag

Э. И. Матулявичюте и В. А. Кайкарис [27] исследовали действие блескообразующих добавок на роданистый электролит.

Как было отмечено, наилучшей оказалась добавка тиосульфата натрия, при использовании которой были получены зеркально блестящие осадки в широком интервале плотностей тока. При концентрации тиосульфата натрия выше 9 г/л электролит разлагается (выпадает  $\text{Ag}_2\text{S}$ ).

В. А. Кайкарис пришел также к выводу, что в электролитах серебрения можно использовать цианистый комплекс серебра, но без избытка свободного цианистого калия. Чтобы не происходило разложение этого комплекса в отсутствии свободного KCN, в раствор рекомендуется вводить  $\text{K}_2\text{CO}_3$  или KOH до  $\text{pH} \geq 9$ . Для предотвращения пассивации анодов добавляют KCNS или NaCNS. Таким образом, рекомендуемый электролит имеет следующий состав (в г/л) и режим процесса:

Цианистый комплекс серебра $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ (в пересчете на металл)	40—80
Калий роданистый KCNS (или NaCNS)	150—400
Поташ $\text{K}_2\text{CO}_3$ (или KOH)	10—30
Калий азотнокислый $\text{KNO}_3$	0—80
Температура электролита, °C	18—25
Плотность тока $D_k$ , а/дм <sup>2</sup>	2—8

Осаждение серебра из электролитов, содержащих аммиачный комплекс  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$  наиболее полно исследован С. Я. Поповым [31, 32].

С. Я. Попов предложил электролит на основе аммиачно-роданидного комплекса состава (в г/л):

Окись серебра $\text{Ag}_2\text{O}$	30
Аммоний роданистый $\text{NH}_4\text{CNS}$	300
Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	10
Сероуглерод $\text{CS}_2$ , мл/л	1
Клей столярный	1

Автор отмечает наличие большой катодной поляризации серебра и равномерность распределения покрытия даже на рельефном катоде.

### Пирофосфатный электролит

Для приготовления раствора пирофосфатного серебра лучше применять пирофосфат калия ( $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ), так как он обладает по сравнению с  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  значительно более высокой растворимостью (1020 г/л и 116 г/л соответственно при 25° С). Состав комплексной соли выражается формулой  $\text{K}_7 [\text{Ag} (\text{P}_2\text{O}_7)_2]$ .

Установлено, что хорошие осадки могут быть получены из электролита, содержащего лишь два лиганда  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . При применении углекислого аммония электролит становится более устойчивым. В результате исследований Ф.К. Андрищенко и В. В. Ореховой [29] было установлено целесообразное соотношение всех компонентов в пирофосфатных электролитах:

Серебро	15	30	60	90
Пирофосфат калия $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	100	350	350	350
Аммиачный углекислый $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	20—25	40—60	95—100	130—145
Катодная плотность тока:				
$D_K$ (без перемешивания)	0,5—0,7	0,7—1,1	2—2,5	2,5—3,5
$D_K$ (с перемешиванием)	0,8—1	5—5,5	7—8	10—12

Электролиты работают без подогрева. Электролит готовится исходя из  $\text{AgNO}_3$ , так как ионы  $\text{NO}_3^-$  не влияют на внешний вид покрытия и даже улучшают работу анодов. Электролит 1 целесообразно применять для наращивания небольших толщин серебра, а 3 и 4 для скоростного наращивания толстых осадков, к которым не предъявляются требования декоративного внешнего вида. Наибольшее распространение может найти электролит 2, из которого были получены покрытия хорошего качества при довольно высоких плотностях тока.

При приготовлении электролита к указанному в табл. 1 количеству  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  необходимо прибавить еще столько, сколько требуется для получения  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  по уравнению реакции. При изучении данного электролита было определено, что пирофосфат калия довольно устойчивый компонент, а содержание углекислого аммония приходится постоянно корректировать. При поддержании

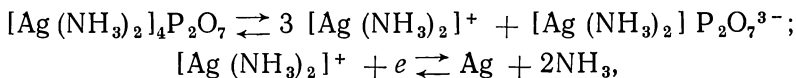


постоянства концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  изменения концентрации серебра не происходит.

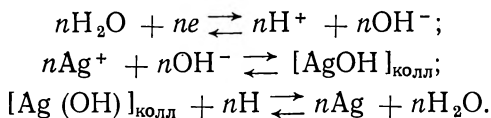
При увеличении концентрации обоих лигандов рН раствора возрастает, так как и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , и  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  имеют щелочную реакцию; повышение содержания серебра в растворе снижает концентрацию свободных лигандов и способствует понижению рН. Осадки хорошего качества получали из электролита, рН которого было в пределах 8,7—9,0.

При изучении катодной поляризации было выяснено, что выделение серебра из электролита, содержащего только один лиганд, протекает с незначительной поляризацией, но в присутствии двух лигандов величина поляризации резко возрастает, достигая приблизительно величины поляризации в цианистом электролите. Увеличение концентрации  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  смещает катодную поляризацию в сторону электроотрицательных потенциалов, но в обоих случаях величины предельных токов снижаются. Повышение предельного тока достигается увеличением концентрации серебра в растворе, но поляризационные кривые смещаются в положительную сторону, и покрытия становятся более крупнокристаллическими. Небольшого повышения предельного тока можно достичь перемешиванием, причем кривая также сдвигается в сторону положительных значений. С. И. Пилаускене и В. А. Кайкарис [30], исследуя механизм электроосаждения серебра из пиррофосфатных электролитов вместо углекислого аммония в качестве второго лиганда использовали чистый аммиак.

На основании изучения поляризационных кривых С. А. Пилаускене приводит следующую схему механизма выделения серебра из пиррофосфатного электролита:



если же плотность тока выше предельной, то механизм следующий:



При изучении влияния состава электролита и различных добавок на катодную поляризацию серебра было обнаружено, что в присутствии двух лигандов происходит резкое увеличение поляризации, которое можно объяснить либо образованием более сложных смешанных комплексов, либо затруднениями, которые возникают вследствие взаимного влияния комплексных ионов. Сравнение поляризационных кривых, полученных при концентрации 0,3 моль/л Ag и различных концентрациях лигандов ( $t = 20^\circ \text{C}$ ) (рис. 13), показывает, что если к раствору, содержащему

серебро и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , добавить  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , то происходит резкий сдвиг потенциала (кривые 1 и 1'). Если же концентрация углекислого аммония превышает концентрацию  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (3 и 3'; 4 и 4'), то введение пирофосфата калия почти не сказывается на ходе поляризационной кривой. Это явление можно объяснить, по-видимому, тем, что в первых двух случаях в растворе имеются сложные смешанные комплексы, которые при увеличении концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  вытесняются аммиачными, а при определенной концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  в растворе имеются только аммиачные комплексы.

Влияние пирофосфата натрия на катодную и анодную поляризацию по данным работы [30] приведено на рис. 14 (электролит

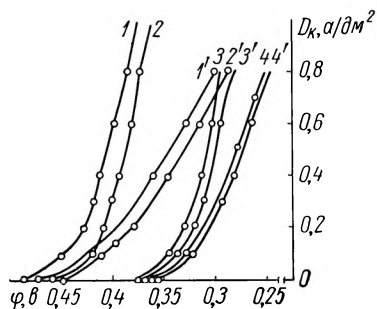


Рис. 13. Катодная поляризация в пирофосфатноаммонийных электролитах серебра при содержании  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  в моль/л:

1, 1' — 0,53; 2, 2' — 1,06; 3, 3' — 1,59; 4, 4' — 5,30 (штриховые кривые с добавкой 1,06 моль/л  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ )

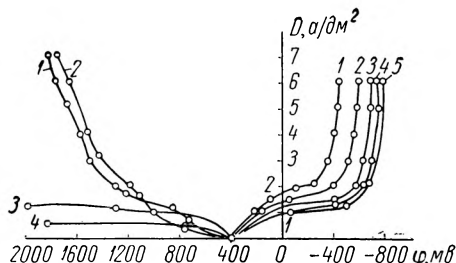


Рис. 14. Катодные (—) и анодные (---) поляризационные кривые серебра из пирофосфатного электролита, содержащего (в г/л)  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ :

1 — 0; 2 — 40; 3 — 80; 4 — 120; 5 — 160

содержит 21,6 г/л Ag, pH = 9,3—9,7, температура электролита 20° С).

При увеличении концентрации пирофосфата натрия кривая катодной поляризации сдвигается в сторону отрицательных значений, но увеличение пирофосфата натрия уменьшает предельный ток и ускоряет пассивацию анода. Повышение концентрации гидроксида аммония повышает катодную поляризацию и ускоряет анодное растворение.

Г. К. Буркат и А. К. Богдановой было обнаружено, что увеличение концентрации серебра в виде смешанного комплекса незначительно улучшает растворимость анодов и повышает предельную анодную плотность тока. Улучшает также растворимость анода увеличение концентрации свободного пирофосфата калия (рис. 15).

Особенно сильное влияние на анодную растворимость оказывает изменение концентрации аммиака. При увеличении концентрации аммиака происходит ускоренное растворение анодов,

поляризация резко уменьшается (рис. 16), что, по-видимому, можно объяснить образованием непосредственно у анода аммиачного комплекса и так как серебро в аммиачном комплексе входит

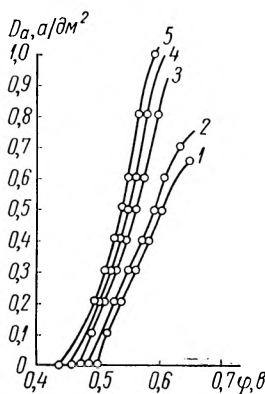


Рис. 15. Влияние пирофосфата калия (в г/л) на анодную поляризацию:

1 — 55; 2 — 100; 3 — 200;  
4 — 400 и 5 — 500

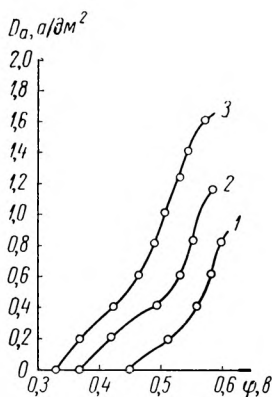


Рис. 16. Влияние аммиака (в г/л) на анодную поляризацию:

1 — 0; 2 — 20; 3 — 40

в катионную часть, отвод ионов серебра от поверхности анода будет происходить быстрее.

Увеличение температуры электролита оказывает благоприятное действие на анодное растворение серебра. Была проверена зависимость анодных выходов по току от плотности тока (рис. 17). С увеличением плотности тока анодные выходы по току заметно падают.

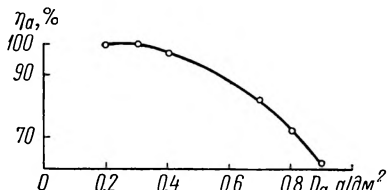


Рис. 17. Зависимость анодного выхода по току от плотности тока в пирофосфатном электролите серебра

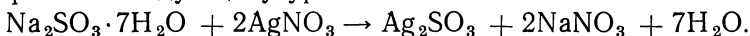
нитратным и цианистым электролитом. Серноокислый аммоний улучшает рассеивающую способность электролита.

При изучении свойств осадков, полученных из пирофосфатного электролита, было определено, что прочность сцепления осадков с основой (бронза и латунь) была хорошая, по структуре осадки серебра из пирофосфатной ванны оказались более мелкодисперсными, чем из цианистой. Коррозионная стойкость, микротвердость, удельное и переходное электросопротивление осадков из цианистой и пирофосфатной ванны приблизительно одинаковы.

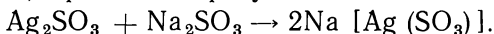
## Сульфитный электролит

По мнению некоторых авторов, сульфитные электролиты весьма нестабильны, быстро разлагаются и на данной стадии их разработки не могут быть использованы в промышленности. Другие авторы рекомендуют сульфитный электролит, как весьма перспективный. Так, в работе [40] предлагается электролит, содержащий серебро в виде комплексной соли  $\text{Na}[\text{Ag}(\text{SO}_3)]$ , который допускает колебания в концентрации серебра в пересчете на металл от 6 до 40 г/л. Рабочая температура 15—25° С, осаждение серебра производится при  $D_k$  0,2—0,3 а/дм<sup>2</sup> без перемешивания и при  $D_k$  до 5,0 а/дм<sup>2</sup> при интенсивном перемешивании электролита.

Сульфитный электролит серебрения получают при растворении солей серебра в насыщенном растворе сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$ . Для этого приготавливают насыщенный раствор сульфита натрия (около 230 г/л). Первая фаза приготовления заключается в осаждении сернистоокислого серебра расчетным количеством сульфита по следующему уравнению:



Полученный раствор азотноокислого натрия проверяют на отсутствие серебра, после чего раствор декантируют, а осадок несколько раз промывают водой. Осадок серебра растворяют в избытке сульфита, при этом образуется комплексная соль серебра



Отмечается высокая рассеивающая способность электролита, из него можно получить мелкокристаллические осадки, которые хорошо полируются.

В. Г. Каковкина [15] отмечает, что из сульфитного электролита на латуни и меди получают хорошо сцепленные с основой осадки и поэтому не требуется амальгамирование. Автор предлагает к обычному синеродистому электролиту серебрения добавлять свободный сернистоокислый натрий. За счет этой добавки происходит увеличение растворимости анодов, так как при введении в синеродистый электролит  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  происходит сдвиг потенциала серебра в отрицательную область, причем тем больше, чем больше добавка  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Рассеивающая способность такого электролита лучше, чем цианистого. Автор рекомендует следующий электролит (в г/л) и режим процесса:

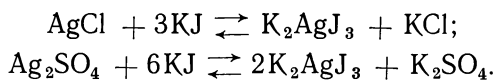
Серебро хлористое $\text{AgCl}$	40
Калий железистосинеродистый $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{Cu})_6]$	60
Натрий углекислый	25
Натрий сернистоокислый $\text{Na}_2\text{SO}_3$	100—150
Плотность тока $D_k$ , а/дм <sup>2</sup>	0,2—0,5

Стоимость этого электролита несколько ниже, чем синеродистороданистого.

Как видно, единого мнения на работу сульфитного электролита серебрения не существует.

## Йодистый электролит

При небольшом объеме работ по серебрению можно применять йодистый электролит. Основой этого электролита является комплексная соль  $K_2AgJ_3$ , получающаяся при растворении хлористого или сернокислого серебра в концентрированном растворе йодистого калия



Йодистый калий приливают в избытке от расчетного количества, что необходимо для правильной работы ванны. При составлении электролита наиболее целесообразно пользоваться сернокислым серебром, так как наличие ионов  $NO_3^-$  в неотмытом осадке хлористого серебра повышает склон-

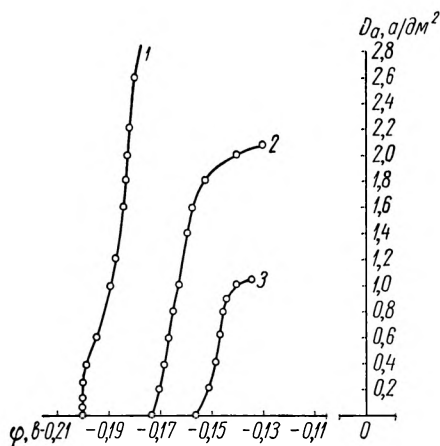


Рис. 18. Зависимость анодной поляризации от концентрации йодистого калия в электролите серебрения. Содержание KJ (в г/л):

1 — 500; 2 — 350; 3 — 250

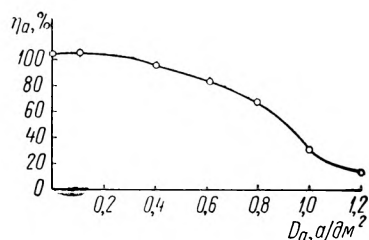


Рис. 19. Зависимость анодного выхода по току от плотности тока в йодистом электролите

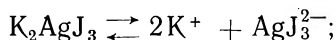
следующий состав электролита (в г/л) и режим процесса:

Серебро Ag	15—20
Йодистый калий (свободный) KJ	230—300
Температура электролита, °C	20—25
Плотность тока $D_k$ , а/дм²	0,15—0,25
Выход по току η, %	95—98

При исследовании анодного процесса в йодистом электролите серебрения было установлено, что увеличение концентрации серебряного комплекса в электролите незначительно уменьшает поляризацию и увеличивает предельную плотность тока. При увеличении в электролите свободного йодистого калия поляризация анода резко уменьшается и возрастает анодная предельная плотность тока (рис. 18), что объясняется тем, что образующаяся

в большом избытке KJ пассивная пленка, состоящая из AgJ, растворяется.

В йодистом электролите с повышением температуры поляризация анода увеличивается, а предельная плотность тока понижается, вследствие того что с увеличением температуры устойчивость комплекса уменьшается и имеет место следующая диссоциация:



При исследовании зависимости анодного выхода по току от плотности тока было установлено, что начиная с  $0,4 \text{ а/дм}^2$  выход по току заметно падает (рис. 19).

Йодистые электролиты устойчивы в эксплуатации и не требуют частой корректировки. Аноды применяются серебряные. Вследствие малой концентрации ионов серебра в электролите контактное серебро не выделяется на деталях из цветных металлов. Покрытие получается плотное, мелкокристаллическое, но имеет слегка желтоватый оттенок. Рассеивающая способность этих электролитов уступает железистосинеродистому, но позволяет покрывать детали сложной конфигурации.

К. П. Баташев [2] рекомендует следующий электролит (г/л) и режим процесса:

Серебро хлористое AgCl	27—60
Калий йодистый KJ	400—450
Желатина	1—2
Температура электролита, °C	25—60
Плотность тока $D_K$ , а/дм <sup>2</sup>	0,1—2,5

Рама Чар [69] исследовал влияние изменения концентрации Ag и KJ в электролите на катодный и анодный выходы по току и качество покрытия.

Катодный выход по току до предельного тока практически 100%-ный. Изменение концентрации йодида на качество осадков почти не влияет. При исследовании влияния различных солей серебра, взятых для приготовления электролита (йодид, нитрат, сульфат), как отмечает автор, особой разницы не было замечено, за исключением нитрата, который при стоянии вызывает саморазложение электролита.

Повышение температуры электролита повышает предельную плотность тока, но усиливает растворение анодов.

Йодистая ванна во многих отношениях удобна в производстве, в связи со своей стабильностью и безвредностью, но блестящих осадков из нее получить не удалось. Из многих опробованных добавок наиболее благоприятное влияние оказал тиосульфат.

При исследовании электропроводности, катодной поляризации, рассеивающей способности ванны было установлено, что рассеи-

вающая способность была приблизительно такой же, как и в цианистой ванне.

При сравнении йодистых электролитов с цианистыми выявлено, что электролиты на основе йодистого калия более эффективны, чем на основе NaJ, так как в них допускается более высокая плотность тока без перемешивания. На основе этих электролитов также видно, что наиболее важное различие между KJ и KCN относится к электропроводности. Катодная поляризация в йодистом электролите очень мала по сравнению с цианистым, но зато электропроводность йодистой ванны выше, что дает выигрыш в напряжении на ванне. Кроме того, она не уступает цианистой ванне по качеству покрытия.

Йодистая ванна серебрения несомненно перспективна, так как дает ровные мелкозернистые осадки, кроме того, ванна проста по составу и приготовлению и имеет 100%-ный катодный и анодный выходы по току. Было установлено, что с понижением pH (добавлением кислот серной, уксусной, лимонной, соляной) устойчивость серебряного комплекса повышается, но нецелесообразно работать при низких значениях pH, так как это снижает выход по току и приводит к коррозии аппаратуры.

#### Бромистый сульфаматный и другие электролиты серебрения

В работе [12] исследован бромистый электролит и предложен следующий состав (в г/л) и режим процесса электролита, из которого можно получить хорошие мелкокристаллические осадки:

Серебро бромистое $\text{AgBr}$	40—50
Аммоний бромистый $\text{NH}_4\text{Br}$	600
Бромоводородная кислота (уд. вес 1,396) $\text{HBr}$	8
Желатина	2—4
Плотность тока $D_K, \text{a/дм}^2$	1,3
Температура электролита, °C	18—20

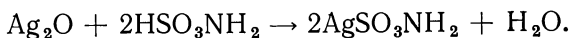
В работе [18] рекомендуется электролит следующего состава (в г/л) и режима процесса:

Серебро азотнокислое $\text{AgNO}_3$	36
Аммоний сернокислый $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	150
pH	7,0 и 9,8—10,0
Плотность тока $D_K, \text{a/дм}^2$	0,8—1,0

Детали перед серебрением необходимо амальгамировать. В Японии разработаны сульфаматные электролиты серебрения. Для приготовления этих растворов получают окись серебра, приливая к азотнокислому серебру едкий натр:



Затем окись серебра растворяют в сульфаминовой кислоте, получая сульфамат серебра:

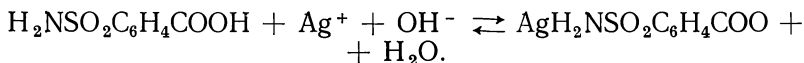


Сульфамат серебра может быть получен также анодным растворением серебра в сульфаминовой кислоте. При этом катод помещают в пористую ячейку.

Д. С. Исаковой предложен сульфосалициловый электролит. Этот электролит готовится следующим образом. В раствор сульфосалициловой кислоты добавляют требуемое количество азотнокислого серебра. При этом выпадает осадок, который растворяют добавлением аммиака до pH 9. Без аммиака осадки получаются плохого качества. При дальнейшем исследовании сульфосалицилового электролита было установлено, что для улучшения структуры осадков следует добавлять уксуснокислый аммоний, а для увеличения стабильности электролита углекислый аммоний. В результате всех исследований был предложен следующий электролит (в г/л) и режим процесса:

Серебро Ag	40—50
Сульфосалициловая кислота (общ.)	50—100
Аммоний углекислый $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	20—30
Аммоний уксуснокислый $(\text{NH}_4)\text{CH}_3\text{COO}$	20—30
Аммоний сернокислый $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	До 80
Температура электролита, °C	18—20
Плотность тока $D_k$ , а/дм <sup>2</sup>	0,8—1,2

А. Н. Сысоев [40] предложил электролит на основе аминокомплексов, в частности этаноламиновый. Серебрение из этого электролита производилось с предварительным амальгамированием. Сцепление покрытия с основой удовлетворительное. Имеются также патенты на серебрение в электролите на основе нетоксичных органических соединений (парасульфамидобензойной кислоты). Электролит готовят следующим образом: 100 г парасульфамидобензойной кислоты растворяют в воде и нейтрализуют насыщенным раствором NaOH. При непрерывном перемешивании добавляют 50 г  $\text{AgNO}_3$  и доводят объем до 1 л. Выпавший осадок растворяют добавлением NaOH. В растворе существует равновесие:



Высококачественные покрытия образуются при  $D_k < 0,8$  а/дм<sup>2</sup> и при  $t = 50^\circ\text{C}$ . Состав электролита (в г/л):

Серебро Ag	22
Едкий натр NaOH	2
Парасульфамидбензойная кислота	41

В данном электролите катодная и анодная плотности тока равны.

При сопоставлении различных электролитов серебрения необходимо отметить, что предложенные нецианистые электролиты во многом уступают цианистому электролиту. Осадки серебра из цианистого электролита получаются мелкозернистые, а сам элек-



тролит обладает наилучшей рассеивающей способностью [71]. Из сравнения катодных поляризационных кривых (рис. 20) видно, что потенциал серебра намного отрицательнее в цианистом электролите, чем во всех остальных электролитах.

Наибольшей катодной поляризацией из числа рассмотренных электролитов характеризуется синеродистый электролит. Роданидный электролит занимает промежуточное положение.

Синеродистый электролит обладает наибольшей рассеивающей способностью. Рассеивающая способность роданидного электролита, хотя и уступает синеродистому, все же является достаточно высокой.

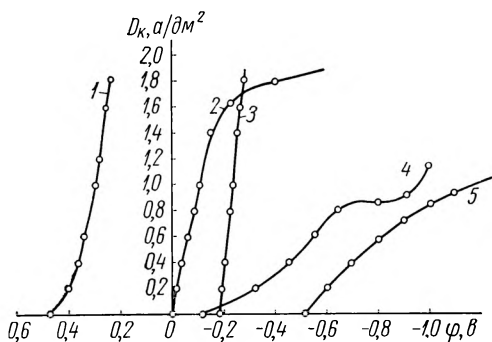


Рис. 20. Катодная поляризация при осаждении серебра из различных электролитов при одинаковом содержании серебра:

1 — пирофосфатный; 2 — роданистый; 3 — йодистый; 4 — железистосинеродистый; 5 — цианистый

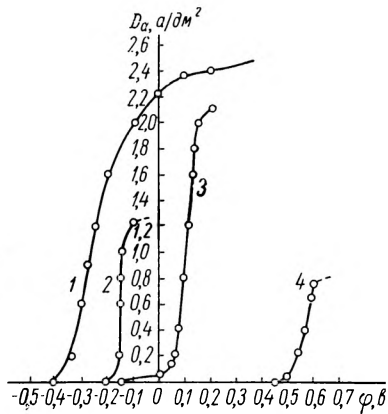


Рис. 21. Анодная поляризация в различных электролитах серебра:

1 — цианистый; 2 — йодистый; 3 — синеродистороданистый; 4 — пирофосфатный

Кривые анодной поляризации приведены на рис. 21. Наибольший сдвиг потенциала соответствует пирофосфатному электролиту.

Стабильность электролитов, приготовленных из нецианистых комплексов, различна: йодистые электролиты склонны к разложению, а катодные осадки даже адсорбируют йод (они желтого цвета). Синеродистые электролиты без добавления роданидов быстро истощаются вследствие пассивации анодов и выделяют свободный циан. Введение в синеродистый электролит роданида или сульфита натрия повышает стабильность электролитов за счет увеличения анодного выхода по току. Хорошей стабильностью и несложностью в приготовлении обладают роданистые и пирофосфатные электролиты серебра; это обстоятельство имеет большое значение для практического их применения.

Таким образом, можно сказать, что наиболее перспективными для практики кроме цианистых следует считать роданистые и синеродистороданистые электролиты.

#### 4. Технологические особенности серебрения

Прочное сцепление между основным металлом и серебряным покрытием достигается либо амальгамированием, либо первоначальным нанесением тонкого слоя серебра в ванне с большим содержанием цианида и малым содержанием серебра. Амальгамированию успешно подвергаются сплавы на медной основе, не содержащие значительных количеств никеля. Изделия из железа и никеля не подвергаются амальгамированию. Следует также учесть, что амальгамирование тонкостенных латунных изделий может привести к резкому ухудшению их механических свойств. После амальгамирования поверхность деталей должна быть равномерно блестящей, наличие темных пятен на поверхности говорит о плохом обезжиривании. В этом случае необходимо удалить слой амальгамы нагревом деталей в восстановительном пламени. Амальгамированные детали должны быть хорошо промыты водой и загружены в ванны серебрения. Для амальгамирования можно пользоваться следующими растворами:

1) ртуть хлористая  $\text{HgCl}_2$  7,5 г/л и хлористый аммоний  $\text{NH}_4\text{Cl}$  4,0 г/л;

2) окись ртути  $\text{HgO}$  75 г/л, хлористый натрий  $\text{NaCl}$  60 г/л;

3) тетрацианмеркурат калия  $\text{K}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$  5—10 г/л, калий цианистый  $\text{KCN}$  10—20 г/л.

Для амальгамирования сплавов с высоким содержанием никеля рекомендуется кислый раствор (в г/л): ртуть сернокислая  $\text{HgSO}_4$  — 100, азотная кислота  $\text{HNO}_3$  — 160 (можно применять и азотно-кислую ртуть).

На поверхности изделий из меди и медных сплавов необходимо осаждать тонкую пленку серебра из высокоцианистой ванны предварительного серебрения. Для осаждения такого слоя серебра рекомендуются электролиты следующего состава (г/л) и режимы процесса:

Серебро цианистое $\text{AgCN}$	3,7—5,2
Калий цианистый $\text{KCN}$	75—90
Температура электролита, °C	20—30
Плотность тока $D_k$ , а/дм <sup>2</sup>	1,6—1,7

Для «мгновенного» покрытия стали в электролит вводят медь, например, можно привести следующий состав (в г/л): 1,9  $\text{AgCN}$ ; 11,2  $\text{CuCN}$ ; 90  $\text{KCN}$  при  $t = 20—30^\circ\text{C}$  и  $D_k = 1,6—2,7$  а/дм<sup>2</sup>. После этого наносят второй слой из электролита ранее указанного состава.

Обычно подслой осаждают в течение 15—25 сек. При осаждении серебра на хромоникелевую нержавеющую сталь с содержанием никеля около 2% рекомендуется предварительное осаждение никеля в течение одной минуты при начальном «толчке» тока 6,0—8,0 а/дм<sup>2</sup>, затем ведется осаждение меди в течение 30 сек из цианистого электролита при  $D_k = 3,0$  а/дм<sup>2</sup>: осаждение серебра из

высокоцианистой ванны в течение 30—60 сек при  $D_k = 3,0 \text{ а/дм}^2$  и после этого серебрение в обычной ванне. Во всех случаях серебрения изделия навешиваются под током и во всех случаях рекомендуется высокая первоначальная плотность тока для того, чтобы подавить контактный обмен.

Детали, имеющие паяные швы и стальные изделия перед осаждением серебра должны иметь подслои меди из медной цианистой ванны. Для покрытия деталей из мельхиора [52] рекомендуется следующая подготовка: детали обезжиривают в кипящем растворе, содержащем 200 г/л гидроокиси натрия, до почернения поверхности, затем поверхность крацуется с применением пемзового порошка, промывается и после этого детали снова погружают в кипящий раствор, содержащий 10—20 г/л NaOH после одноминутной выдержки детали без промывки переносят в раствор серебрения следующего состава (г/л): 50 серебра (в виде AgCN); 100 дицианистого калия (100%-ного), после этого детали переносят в основную ванну серебрения.

Подготовка поверхности оловянных деталей перед серебрением включает в себя обезжиривание кипячением в щелочном растворе, промывку, электролитическое обезжиривание и крацевание с пемзовым порошком. После такой подготовки детали погружают на несколько минут в раствор предварительного серебрения, после этого детали переносят в основную ванну серебрения.

В ряде случаев приходится серебрить изделия из нержавеющей стали. Французский патент рекомендует следующую технологию нанесения покрытия: 1) обезжиривание в органическом растворителе; 2) катодное обезжиривание в водном растворе следующего состава (в г/л): 40—60 NaCl; 70—90 NaOH; при температуре 18—20° С и плотности тока 2—10 а/дм<sup>2</sup> в течение 1—3 мин; 3) снятие пассивной пленки и нанесение никелевого подслоя из электролита следующего состава (в г/л): 80—140 NiCl<sub>2</sub> и 40—80 HCl при температуре 40—60° С. Обработка вначале идет на аноде при  $D_a = 5—10 \text{ а/дм}^2$  в течение 5—10 мин, а затем на катоде при той же плотности тока в течение 5—10 мин; 4) предварительное серебрение в электролите следующего состава (в г/л): 1—4 AgCN и 50—70 KCN в течение 1—3 мин при температуре 18—20° С и  $D_k = 1 \div 5 \text{ а/дм}^2$ ; 5) окончательное серебрение производят в растворе, состоящем (в г/л) из 20—30 AgCN и 60—90 KCN при температуре 18—20° С и  $D_k = 0,5 \div 1 \text{ а/дм}^2$ ; время электролиза зависит от требуемой толщины осадка.

В литературе имеются указания на особые случаи серебрения изделий из меди и ее сплавов. Так, Х. Шиффнер и Х. Купферберг для получения хорошего сцепления электролитического серебра с медными деталями предлагают после обезжиривания обрабатывать поверхность в течение 1—1,5 мин в хромовой смеси с последующей промывкой в 5—15%-ном растворе серной кислоты; образующаяся на поверхности меди пассивная пленка не

дает контактно выделяться серебру, но не препятствует электролитическому осаждению металла.

Серебрение изделий из бериллиевой бронзы предложено [74] производить сразу же после их механической обработки с последующей термообработкой при температуре 320—340° С, после чего наращивание осадка продолжается до требуемой толщины. Испытания деталей, посеребренных таким способом, показали хорошее сцепление покрытия с основой.

Одной из особенностей процесса серебрения является значительное влияние различных факторов (состава электролита и режима процесса) на твердость серебряных осадков. Так, Сенигером было показано, что с увеличением содержания в электролите свободного цианида и поташа твердость покрытия уменьшается. Изменение плотности тока в обычно принятых пределах не оказывает значительного влияния на твердость. Введение в электролит гипосульфита и сероуглерода резко повышает твердость серебра в 1,5—2 раза. Однако в дальнейшем выяснилось, что для электролитического серебра характерно «старение», выражающееся в падении с течением времени твердости серебра даже при комнатной температуре.

По данным В. И. Грибеля [46], уже через сутки после осаждения происходит значительное падение твердости: в первую неделю твердость падает на 45—50  $\text{кг/мм}^2$ , а после полугодового вылеживания на 60—70  $\text{кг/мм}^2$  (начальная твердость серебра без добавок блескообразователей 80—120  $\text{кг/мм}^2$ , а при применении блескообразователей — 140—170  $\text{кг/мм}^2$ ). Характерно чрезвычайно сильное падение твердости у осадков, полученных при более высоких плотностях тока.

У осадков, полученных при малых плотностях тока, твердость снижается гораздо в меньшей степени (на 20—30  $\text{кг/мм}^2$ ). В основном снижение твердости происходит в течение 1—3 месяцев, после чего последняя стабилизируется.

По мнению некоторых авторов [22], причиной изменения твердости серебра во времени является разрушение внедренных в кристаллическую решетку примесей, аналогичное разрушению примесей при отпуске металлов.

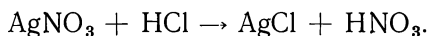
В практике серебрения часто возникает необходимость удалять серебряные покрытия, например с забракованных деталей, с приспособлений, на которых детали завешивают в ванну, и в других случаях.

Со стальных изделий удалять серебро можно, завесив их в качестве анода, при электролизе в растворе цианистого натрия или калия: основной металл в раствор не переходит и по потере образца веса можно судить о толщине покрытия на данном изделии. Для равномерного растворения серебра с поверхности изделий рекомендуется время от времени встряхивать, чтобы удалить пузырьки кислорода.

С изделий из медных сплавов серебро снимается в нагретой до 80° С смеси, состоящей из 19 об. ч. концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 1 об. ч. концентрированной HNO<sub>3</sub>. Для этого же случая можно применять следующую смесь: на каждые 950 см<sup>3</sup> концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> добавляется 50 г KNO<sub>3</sub> или NaNO<sub>3</sub>. Азотную кислоту или ее соли рекомендуется вводить не сразу, а небольшими порциями. Таким образом, можно предохранить от разъедания основной металл.

Для того чтобы уменьшить потери серебра необходимо рядом с рабочей ванной установить 2—3 ванны с непроточной водой для улавливания электролита, уносимого с деталями, и периодически добавлять промывные воды в рабочую ванну. Извлечение серебра из промывных вод и из старых электролитов осуществляется цинковой пылью. Для освобождения от непрореагировавшего цинка промытый осадок (шлам) рекомендуется многократно обрабатывать нагретой соляной кислотой с тем, чтобы перевести цинк в растворимую соль. Полученное серебро можно использовать для приготовления нового электролита путем растворения его в азотной кислоте. Вместо цинка можно использовать порошкообразный алюминий, но тогда к раствору для удаления избытка Al необходимо добавить едкий натр.

Из кислых травильных растворов серебро извлекается в виде хлористого серебра добавлением соляной кислоты



Раствор рекомендуется сильно разбавить водой и добавлять соляную кислоту до тех пор, пока не прекратится выпадение осадка. После отстаивания раствор декантируют, а осадок многократно промывают для удаления кислоты. Для того чтобы из осадка удалить возможные загрязнения, его обрабатывают царской водкой и затем снова отмывают от кислоты до нейтральной реакции промывных вод. Полученный осадок можно использовать для приготовления электролита.

Серебро предлагается также извлекать из отходов цианистых электролитов и промывных вод с помощью анионоактивных смол, например анионита АВ16Г в сульфатной форме.

## **5. Покрытия серебром изделий из алюминия, магния и титана**

Серебрение алюминия и его сплавов может осуществляться как путем непосредственного осаждения серебра, так и с применением подслоев. Для нанесения на них гальванических покрытий окисную пленку с поверхности либо удаляют, либо производят ее искусственное утолщение анодным или химическим окислением. Наибольшее распространение нашел цинкатный метод подготовки, изученный достаточно полно. При непосредственном серебрении

алюминия детали подвергают двухкратной цинкатной обработке в растворе, содержащем 30 г/л Zn и 120 г/л NaOH с первой выдержкой в растворе 30—40 сек и второй — 8—10 сек. Затем производят серебрение в трех электролитах с повышающейся концентрацией серебра, последовательно перенося детали из электролита с очень низкой концентрацией серебра в более концентрированный. Для этой цели рекомендуются следующие составы (в г/л) и режимы серебрения:

	1	2	3
Серебро Ag	0,7—0,8	4—4,5	24—25
Цианистый натрий (свободный) NaCN	85—90	60—65	—
Цианистый калий (свободный) KCN	—	—	10—15
Поташ $K_2CO_3$	—	—	40—50
Температура электролита, °C	25—30	25—30	25—30
Плотность тока $D_k$ , а/дм <sup>2</sup>	1,5—2,5	1,5—2,5	0,5
Выдержка, сек	10	10	До заданной толщины

Загрузка деталей в ванну производится под током.

Применение фосфорнокислых электролитов для предварительного анодного оксидирования объясняется, по-видимому, специфической структурой пленок, получаемых в этих электролитах: диаметр пор в них достигает 330 Å, в то время как в пленках, полученных в сернокислом электролите, он равен 120—130 Å. Размер пор и структура ячеек оказывают существенное влияние на дальнейший процесс электроосаждения металлов и прочность сцепления металла покрытия с металлом подложки.

Концентрация фосфорной кислоты может применяться в пределах 250—500 г/л. Режим анодного оксидирования используется следующий: температура 25—30° C,  $D_a = 1,2 \div 3$  а/дм<sup>2</sup>, время 10—15 мин. Процесс анодного оксидирования в фосфорной кислоте может быть применен только к небольшому числу сплавов, что является существенным недостатком и ограничивает его применение в промышленности. По данным А. Ф. Богоявленского [5], изделия из алюминиевых сплавов следует подвергнуть дополнительному травлению в 15%-ном растворе соляной кислоты с добавкой фтористого натрия (3 г/л), что позволяет увеличить прочность сцепления покрытия с основой.

Ю. А. Храмцов при подборе условий анодирования для серебрения нашел, что наиболее приемлемым является 25%-ный раствор фосфорной кислоты, так как в электролитах с меньшим содержанием кислоты образуется довольно плотная пленка, затрудняющая разряд на ней серебра, а при увеличении концентрации возрастает агрессивность электролита и пленка становится рыхлой, в результате чего снижается качество получаемого покрытия. Кроме того, при изучении влияния температуры и напряжения на ванне оказалось, что предварительное анодирование при

малых напряжениях (до 20 в) и низких температурах (до 20° С) вызывает образование плохо сцепленных покрытий, увеличение же напряжения выше 35 в и температуры выше 35° С вызывает разогрев анодируемой поверхности, в результате чего начинается растравливание анодной пленки, и процесс анодирования становится нестабильным.

В связи с ограниченным применением фосфорнокислого электролита сделана попытка подобрать другие электролиты для анодного оксидирования алюминия, которые обеспечивали бы получение пористых оксидных пленок с большой величиной барьерного слоя.

Результаты коррозионных испытаний показали, что вполне приемлемой коррозионной устойчивостью обладают покрытия, имеющие толщину барьерного слоя в пределах 650—950 Å, которые могут быть получены в хромовоборном или щавелевокислом электролитах. Изучение процесса образования пленок в хромовоборном электролите с помощью электронной микроскопии показало, что при заданном и легко воспроизводимом режиме оксидирования можно получить пленки с вполне определенной постоянной структурой и постоянной толщиной барьерного слоя. Следует отметить также, что структура этих пленок сходна со структурой пленок, образованных в фосфорнокислых электролитах.

Процесс оксидирования перед нанесением гальванических покрытий производится в электролите состава (в г/л): 30 CrO<sub>3</sub> и 2 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> при температуре электролита 45° С. Режим ванны регулируется по напряжению. Начальное напряжение 40 в, через 5 мин напряжение повышается до 80 в и поддерживается таким последующие 5 мин. Катоды — нержавеющая сталь. Отношение анодной поверхности к катодной — 2 : 1 или 3 : 1. При обработке по указанному режиму толщина анодной пленки достигает 3—4 мкм. Этот режим пригоден для деталей из алюминия марок АВ000, АД, АД-1. Для деталей из сплавов АМц и АМг оптимальными являются: температура 40° С, напряжение 50—80 в; для деталей из Д-1 и Д-16 температура 50° С и напряжение 40—50 в.

В связи с недопустимостью контакта оксидной пленки с горячим цианистым раствором, на оксидированный алюминий необходимо осадить предварительно тонкий слой цинкового покрытия из кислого электролита. Дальнейшее нанесение покрытий осуществляется в цианистом и кислом электролите для меднения, после чего производится серебрение. Первые слои осаждающегося металла могут иметь темный цвет. Это объясняется тем, что в порах оксидной пленки осаждаются тонкодисперсные волокна, которые потом срываются, перебрасывая мостики через пленку. По мере увеличения толщины слоя покрытие светлеет.

Разработанный процесс серебрения алюминиевых сплавов по анодированной поверхности выгодно отличается от других технологических схем, так как наличие анодной пленки препятствует

контактному выделению металла, что способствует образованию прочносцепленного гальванопокрытия с самого начала процесса. Это позволяет производить электроосаждение серебра сразу же из рабочего электролита без предварительного серебрения из малопродуктивной ванны с высоким содержанием свободного циана.

После проведенных климатических испытаний в камере солевого тумана было определено, что образцы покрытые серебром по анодной пленке, лучше противостоят коррозии, чем образцы, покрытые серебром после цинкатной обработки. Кроме того, образцы, покрытые серебром по анодной пленке, лучше подвергаются пайке легкоплавкими припоями типа ПОС-40, ПОС-60. В некоторых случаях рекомендуется наносить серебро на алюминий с предварительным подслоем никеля.

Так, О. Н. Иванченко для защиты стыков алюминиевых шин от окисления (образующаяся окисная пленка на них обладает большим сопротивлением) предлагает после глубокого травления алюминия в 10%-ном растворе NaOH и осветления в 20%-ном растворе HNO<sub>3</sub> производить никелирование алюминия в растворе хлористого никеля, подкисленного соляной кислотой при  $D_k = 1,5 \text{ а/дм}^2$ , после чего уже наносят слой серебра.

В. И. Лайнер и Ю. А. Величко [20, 21] для защиты мест стыков алюминиевых шин предлагают серебрить алюминий после цинкатной обработки. Подготовка перед серебрением следующая: пескоструйная обработка и глубокое травление в 10%-ном растворе NaOH, затем цинкатная обработка и меднение из раствора следующего состава (в г/л) и режима процесса:

Медь цианистая Cu CN	40—42
Натрий цианистый NaCN	3,8
Натрий углекислый Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	30—40
Сегнетова соль KNaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	40—60
Температура электролита, °C	38—40
pH	10,2—10,5
Плотность тока $D_k$ , а/дм <sup>2</sup>	2,5
Время выдержки, мин	2

Перед серебрением производят амальгамирование и серебрят последовательно в двух предварительных ваннах серебрения и одной основной.

Сцепление серебра с алюминиевой поверхностью повышается, если производить тщательную промывку деталей после цинкования, а также поддерживать постоянным pH электролита при осаждении меди [73]. Ускорение и упрощение процесса предварительной подготовки поверхности и нанесения серебра на алюминиевые шины, особенно в местах контактов, достигается проведением цинкатной обработки в ультразвуковом поле [61].

А. Бреннер [53] рекомендует вместо цинкатной обработки осаждать подслоем бронзы.



Непосредственное серебрение магниевых сплавов не дает удовлетворительных результатов, поэтому для них применяется серебрение с подслоем меди. Детали подготавливают, затем на них осаждают медь толщиной 3—5 *мкм* и никель толщиной 5—7 *мкм*, после чего их выдерживают при 250° С в течение 30—40 *мин* с последующим охлаждением в воде; затем производят кратковременную анодную обработку деталей в серной кислоте удельного веса 1,6, промывают и серебруют в обычном электролите. В. Х. Крафт [59] для покрытия деталей спутников связи, изготовленных из магниевых сплавов, предлагает вначале производить дробеструйную обработку, травление в течение 2 *сек*, цинкатную обработку, после этого наносить слой меди и в заключение серебрить последовательно в двух электролитах: сначала с малым содержанием серебра и большим содержанием KCN, а затем в стандартном цианистом электролите.

Д. В. Натвик патентует следующую технологию процесса нанесения гальванического осадка серебра на магний, бериллий, алюминий: тщательная очистка металла, травление в 10%-ном растворе  $\text{HNO}_3$  с наложением переменного тока, нанесение тонкого слоя цинка с целью предохранения от пассивации поверхности из раствора гексаметафосфата цинка при температуре 50° С при  $D_k = 5 \div 6 \text{ а/дм}^2$  и pH раствора меньше 8, затем нанесение второго подслоя из раствора, содержащего (в *г/л*): 80  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , 300  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , 15 лимоннокислого калия при  $\text{pH} = 10 \div 11$  и  $D_k = 2,25 \text{ а/дм}^2$  и лишь затем серебрение из цианистого раствора.

По патентным данным предлагается вначале на магний контактно наносить слой цинка из раствора (в *г/л*): 100  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , 40  $\text{ZnSO}_4$ , 10 KF, 5  $\text{K}_2\text{CO}_3$  при pH 10,2; время выдержки 5 *мин* при 80° С, а затем уже осаждают серебро из обычного цианистого электролита с добавкой 5—10 *г/л* водорастворимого фторида щелочного металла. Эти добавки уменьшают пористость и увеличивают блеск осадков.

Серебрение титановых сплавов производят по следующей схеме. Сначала покрываемые участки зачищаются наждачным полотном, после чего обезжириваются венской известью; после промывки в горячей, а затем в холодной воде, окисную пленку стравливают в растворе, для которого принят следующий состав (в *мл/л*) и режим процесса:

Азотная кислота $\text{HNO}_3$ (уд. вес 1,4) . . . .	150—180
Фтористоводородная кислота (40%-ная) HF	10—25
Рабочая температура, °С	15—25
Выдержка, <i>мин</i>	1

При этом глубина стравливания металла доходит до 2 *мкм*. Детали промываются в холодной проточной воде, декапируют в соляной кислоте удельного веса 1,19 при 15—25° С в течение 6—8 *сек* и без промывки переносят в электролит, содержащий (в *г/л*): 210—250  $\text{NiCl}_2$  и 130—200  $\text{HCl}$ . В электролите указанного состава

сначала выдерживают детали при  $15\text{--}25^\circ\text{C}$  в течение  $3\text{--}4$  мин без тока, после чего обрабатывают на катоде при  $D_k = 4 \div 6 \text{ а/дм}^2$  в течение  $4\text{--}5$  мин.

После промывки в холодной проточной воде детали завешивают под током в цианистый электролит предварительного серебрения. Затем деталь без промывки переносят в рабочий цианистый электролит.

Н. А. Марченко и И. Н. Гладкий [23] подробно исследовали процесс химической обработки титана перед нанесением на него гальванического покрытия в различных фторсодержащих растворах.

Предложен весьма устойчивый в работе и неагрессивный раствор, содержащий  $150\text{--}250 \text{ г/л}$  уксуснокислого аммония и  $40\text{--}50 \text{ г/л}$  бифторида аммония.

Обработанный в этом растворе титан можно меднить в серно-кислом, пирофосфатном или аммиачном электролите, но деталь надо загружать под током и с начальным толчком тока. Серебро следует наносить на медный подслоя; качество сцепления покрытия с основой удовлетворительно.

## **6. Специальное применение гальванических покрытий на основе серебра**

### **Защитно-декоративное серебрение**

Большой объем в покрытии серебром занимает серебрение столовых приборов (ложек, вилок, ножей).

Механическая сторона изготовления столовых приборов заключается в следующем: из вальцованной металлической ленты предварительно отчеканивается основная форма прибора в плоском виде, после этого производится термическая обработка и в чеканном прессе изделие получает законченную форму. Далее с изделия снимаются заусенцы, изделие шлифуется, полируется и после необходимой предварительной обработки серебрится. Посеребренные изделия снова полируются. Для качества серебрения очень важен выбор подвески для изделий, состав ванны и режим процесса. Так, для серебрения столовых приборов хорошие результаты показала ванна с подвижными катодными штангами и с наложением реверсированного тока.

Износ серебра на поверхности изделия при эксплуатации неодинаков и это при покрытии необходимо учитывать. Изделие необходимо завешивать в ванну так, чтобы на тех частях, которые в процессе эксплуатации больше подвергаются истиранию, слой серебра получился толще. Для этого применяют специальные приспособления; так, между анодом и изделием помещают диафрагму из изолирующего материала (целлулоида, эбонита) с выемкой против тех мест, где требуется большая толщина; кроме того, применяются шаблоны в форме полумесяца, которые забирают на

себя лишние силовые линии. Выпуклые места изделий должны быть обращены к аноду, что гарантирует получение более толстых слоев серебра на этих участках. Для дополнительного серебрения тех мест, которые больше всего истираются, изделие завешивают так, чтобы в электролит были погружены только те части, которые необходимо нарастить.

Общепринятая толщина слоя серебра при покрытии столовых приборов составляет 30 мкм. Толстые слои серебра обычно наносят в два приема. Так, изделия из меди, латуни и бронзы погружают в ванну серебрения и выдерживают половину положенного времени, затем изделие вынимают, промывают в ванне с непроточной водой, крацуют тонкой металлической щеткой и снова завешивают в ванну серебрения. При серебрении столовых приборов вместо амальгамирования наносят первоначально тонкий слой серебра в ваннах с большим содержанием цианида или в ваннах для осаждения сплава серебро—медь (см. стр. 53), после чего продолжается серебрение в ванне обычного состава.

Серебрение изделий из никельсодержащих сплавов обычно производится несколько сложнее. Предварительная обработка следующая: после глянцевого травления, изделия протирают пемзой до получения матовой поверхности, затем обезжиривают, промывают, наносят слой серебра из ванны с большим содержанием свободного цианистого калия и малым содержанием серебра, тщательно крацуют на металлической щетке, обезжиривают, промывают и завешивают на 15—20 мин в ванну серебрения для нанесения первого слоя серебра, затем следует вторичная крацовка, обезжиривание, промывка и завешивание в ванну серебрения на несколько часов (в зависимости от требуемой толщины). Для учета расхода серебра существуют следующие приборы: вольтметрические часы и электролитические счетчики ампер-часов.

### **Серебрение рефлекторов**

Серебро обладает высокой отражательной способностью и поэтому несмотря на склонность серебра к потемнению под действием сероводорода оно используется для серебрения рефлекторов. Рефлекторы, штампованные из меди, предварительно хорошо шлифуют внутри и снаружи. Для обработки внутренней поверхности после шлифовки рефлектор полируют с помощью качающихся фетровых шайб, после чего производят еще более тонкую полировку. Так как полированная поверхность все же имеет поры, в которые забивается паста, дающая пятна на серебряной поверхности, то необходима тепловая обработка при 200° в сушильной печи. После сушки следует окончательная полировка с известью, для удаления слабого потускнения, вызванного нагревом. Подготовленный таким образом рефлектор химически обезжиривают, тщательно промывают водой, амальгамируют, снова

промывают и серебрят. Продолжительность серебрения в зависимости от режима процесса и состава электролита колеблется от 15 до 60 мин. Серебрение производят в два приема с промежуточной крацевкой тонкой металлической щеткой.

### Покрывтия электрических контактов

Одной из новых областей применения электролитического серебра в современной технике является нанесение его на электрические контакты [58, 60, 64].

При выборе покрытий для электроконтактных деталей необходимо учитывать прежде всего механические свойства гальванических осадков. Основным недостатком серебра как контактного материала является малая твердость и износостойкость; их можно повысить, если в качестве контактного материала применять серебро, легированное другими металлами. Для легирования целесообразно применять металлы, образующие с серебром твердые растворы и интерметаллические соединения, так как лишь в этом случае наблюдается значительное улучшение механических свойств. Однако следует иметь в виду, что одновременно ухудшается электропроводность покрытия.

Для гальванических серебряных покрытий повышение сопротивления механическому износу важно не только потому, что оно повышает срок службы изделия, но и потому, что сокращает расход ценного металла.

В качестве контактного материала можно применять сплавы серебра с сурьмой, кадмием, никелем, кобальтом, медью и палладием.

Для покрытия электрических контактов наиболее перспективным является сплав серебра с содержанием 3—6% сурьмы [41, 47].

Как видно из данных табл. 1, даже присутствие следов сурьмы в осадке заметно увеличивает износостойкость (износостойкость при истирании серебра по никелю принята условно за единицу). Износостойкость сплава при содержании сурьмы от 0,5 до 10% увеличивается в 15 раз (при наличии следов сурьмы при трении серебра по никелю полностью отсутствуют налипания и наплывы, свойственные чистому серебру).

Износостойкость пары сплав—никель возрастает по мере увеличения содержания сурьмы в сплаве и достигает максимума при  $Sb = 2,5 \div 3\%$ . С увеличением содержания сурьмы в осадках электрическое сопротивление растет почти линейно, переходное сопротивление с повышением содержания сурьмы также заметно увеличивается; так, при содержании сурьмы в сплаве 1,5% переходное сопротивление при нагрузке 10 Г ( $I = 50$  ма) в 4 раза больше по сравнению с чистым серебром.

По коррозионной стойкости сплавы серебра с сурьмой не обладают никакими преимуществами по сравнению с чистым серебром.

Таблица 1

Механические свойства серебра, легированного сурьмой

Содержание сурьмы в сплаве %	Микротвердость кг/мм <sup>2</sup>	Износостойкость серебра	
		по никелю	по серебру
0	90	1,0	1,0
Следы	95	2,0	1,2
0,5	117	4,0	1,5
0,7	119	4,2	3,5
1,4	115	8,5	4,2
1,8	90	17,0	—
2,5	100	19,0	17,0
3,0	105	15,5	19,0
5,3	135	16,5	2,7
6,0	164	22,0	4,3
9,6	156	25,0	6,5

Примечание. Состав электролита: 28 г/л Ag (в пересчете на металл), 18 г/л KCN (свободного)

Таблица 2

Механические свойства серебра, легированного кадмием

Состав покрытия %		Микротвердость кг/мм <sup>2</sup>		Износостойкость сплава по сравнению с Ag принятым за 1	
серебро	кадмий	без блескообразования	с блескообразованием	без блескообразования	с блескообразованием
100	0	102	—	1,0	—
85	15	101	178	1,4	9,5
78	22	—	197	—	8,0
62	38	136	193	7,0	8,0
55	45	139	180	8,0	—
52	48	193	178	11,5	11,5

Для осаждения сплава серебро—сурьма использовались два электролита: цианистый и железистосинеродистый. Сурьма вводилась в виде сурьмяновиннокислого калия  $\text{KSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \times$

$\times \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Для повышения устойчивости комплекса сурьмы добавляли сегнетову соль.

Для получения сплава Ag—Sb с содержанием 2—4% сурьмы можно рекомендовать электролиты следующего состава (в г/л):

	Электролит железистосинеродистый (Стационарная ванна)	Электролит цианистый (Стационарная ванна)	Электролит цианистый (Барбатанная ванна)
Серебро Ag	15	28—30	35—42
Сурьма Sb	2—5	0,5—0,65	1,5—2,0
Калий цианистый (свободный) KCN	—	18—20	70—80
Калий углекислый $\text{K}_2\text{CO}_3$	20	25—30	40—60
Сегнетова соль	60	40—60	50—60
Калий роданистый KCNS	150	—	—
Едкое кали KOH	3	—	8—10
Калий железистосинеродистый (обесцв.) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{Cu})_6]$	30	—	—
Плотность тока $D_k$ , а/дм <sup>2</sup>	0,5	0,52	0,4—0,8
Температура электролита, °C	20	20	20

Г. Шлегел рекомендует легировать серебро висмутом. Сплав Ag—Bi находит применение в радиотехнической промышленности. Для осаждения этого сплава С. Я. Грилихес предлагает в цианистый электролит серебрения добавлять комплексную соль висмута, которая получается при растворении основной азотнокислой соли висмута  $\text{BiONO}_3$  в сложном пептизаторе (смесь  $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  и  $\text{KOH}$ ).

Механические свойства серебра, легированного кадмием, изучались П. М. Вячеславовым и Е. Г. Кругловой [41, 8] — табл. 2.

Сплавы Ag—Cd осаждались из электролита состава (в г/л): 33 Cd, 20 KCN, 5 мл/л  $\text{NH}_3$ ; в состав блескообразователя входили 20 г/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и 10 г/л сульфированного касторового масла. Состав сплава изменялся путем снижения концентрации серебра от 23,5 до 15,2 г/л.

Удельное и переходное электросопротивления сплава Ag—Cd выше чистого серебра и растут с увеличением кадмия в сплаве. Сплав, содержащий около 15% Cd, имеет удельное сопротивление почти в 5 раз выше чистого серебра.

Установлено, что легирование кадмием повышает сопротивление серебра потускнению при действии сернистых соединений. Уже в присутствии 15% Cd в сплаве сопротивление серебряных покрытий потускнению повышается в 3 раза по сравнению с чистым серебром. Сплавы, содержащие 75% Cd, практически не изменяют своей отражательной способности под действием сернистых соединений.

В результате проведенных исследований предлагается следующий состав электролита для осаждения сплава, содержащего 30% Cd (в г/л):

Серебро Ag	8—10
Кадмий Cd	30—40
Калий цианистый (свободный) KCN	30—40
Натрий сернокислый $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	30—50
Никель сернокислый $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3—5
Сульфированное касторовое масло	6—10

**Режим работы:**

Плотность тока $D_k, \text{а/дм}^2$	0,8—1,2
Температура электролита, °C	18—25
Выход по току $\eta_k, \%$	85—90

В качестве анодов лучше всего применять сплав того же состава, что и катодный сплав.

Сплав серебро—цинк тускнеет несколько меньше, чем чистое серебро, но других преимуществ по сравнению с чистым серебром у него нет. Сплав серебра, содержащий 18% Zn [53], при  $D_k = 0,3 \text{ а/дм}^2$  можно получить из электролита следующего состава (в г/л):

Цинк цианистый $\text{Zn}(\text{CN})_2$	100
Серебро цианистое $\text{AgCN}$	8
Натрий цианистый NaCN	160
Едкий натр NaOH	100

В указанных условиях можно получить осадки толщиной только в несколько микрон. Весьма часто прибегают к легированию серебра палладием [60, 53, 48, 10]. Твердость покрытий серебра с добавкой палладия заметно выше по сравнению с чистым серебром.

Износостойкость покрытий серебром с добавкой палладия в 5—10 раз выше, чем у серебра, переходное сопротивление по сравнению с чистым серебром увеличивается в 1,5—2 раза. Особым преимуществом осадков Ag—Pd при истирании является отсутствие наплывов, что особенно ценно для контактов.

Некоторые физико-механические свойства серебра, легированного палладием, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Физико-механические свойства осадков серебра, легированных палладием (толщина 5 мкм)

Содержание палладия в осадке %	Микротвердость кг/мм <sup>2</sup>	Износостойкость при сравнении с Ag	Удельное сопротивление ом·мм <sup>2</sup> /м	Переходное сопротивление (в ом) при $I = 100$ ма и нагрузке, Г			
				10	20	50	100
0	90	1	0,01555	0,0010	0,0010	0,0006	—
3,2	—	—	—	0,0026	0,0023	0,0016	0,0014
3,9	157	5	0,0473	0,0027	0,0022	0,0023	0,0018
4,3	160	5	0,0463	0,0022	0,0015	0,0012	0,0014
5,8	172	10	0,0520	0,0028	0,0028	0,0022	0,0011

Оптимальный состав электролита для осаждения сплава Ag—Pd (в г/л) и режим процесса следующие:

Серебро (в пересчете на металл) Ag	17
Палладий (в пересчете на металл) Pd	5
Калий цианистый (свободный) KCN	75
Калий углекислый K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20
Плотность тока $D_k$ , а/дм <sup>2</sup>	1
Температура электролита, °C	18—20

Для осаждения сплава серебро—палладий может быть использован роданистый электролит состава: 0,1 М раствор K<sub>2</sub>Pd (CNS)<sub>4</sub>, 0,1 М раствор AgCNS и 2 М раствор KCNS [53]. Содержание Pd колеблется в широких пределах в зависимости от плотности тока и температуры электролита.

Сплавы серебра с палладием, а также с платиной, родием, осмием, рутением можно получить из электролитов, содержащих хлористый литий [54]. Электролит, приготовленный на основе хлористого лития, является очень агрессивным, и покрытия из

этого электролита можно наносить на титан, платину; на сталь, медь и медные сплавы можно осаждать только с подслоем серебра или золота, поэтому такой электролит неудобен в производстве и может быть рекомендован для тех случаев, где необходимо получить большой процент платины или палладия в осадке.

В. Медина предлагает получать сплав  $\text{Ag-Pd}$  из нитратных электролитов, где суммарная концентрация металлов изменяется от 0,5 до 10 г/л, а рН доводится аммиаком до 7,5—11; при этом электролиз ведется при температуре 50—60° С. Количество палладия изменяется в широких пределах с изменением плотности тока. Осадки при толщине 5 мкм являются беспористыми и плотными, кроме того, осадки в этом электролите получаются эластичными и хорошо сцепленными с основой. Для покрытия электрических контактов применяют сплав серебра с 4,5% платины, который можно получить из электролита, следующего состава (в г/л) и режима процесса:

Платина Pt	35
Серебро Ag	5
Калий цианистый KCN	70
Плотность тока $D_k$ , а/дм <sup>2</sup>	1
Температура электролита, °С	20—22

Еще в ранних работах Н. П. Федотьева и П. М. Вячеславова было отмечено, что небольшие добавки никеля в виде  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  и кобальта в виде  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  в цианистый электролит серебряния несколько улучшают свойства серебра, повышая микротвердость и износостойкость. Никель и кобальт присутствуют в серебре в сотых—десятих долях процента.

В работе [33] подтверждается возможность получения твердых осадков серебра из цианистого электролита с добавками никеля.

При дальнейших исследованиях Г. К. Буркат был разработан пирофосфатноцианистый электролит для осаждения сплавов серебра с никелем и кобальтом [44, 45]. За основу в этом электролите был взят пирофосфатный комплекс никеля или кобальта и цианистый комплекс серебра. Сплавы из этого электролита можно получить в широком диапазоне составов. Составы электролитов приведены ниже.

Для получения серебра с 3—5% никеля рекомендуется следующий состав электролита (в г/л) и режим процесса:

Серебро Ag	3
Никель Ni	3
Калий пирофосфорнокислый (свободный) $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	100
Катодная плотность тока $D_k$ , а/дм <sup>2</sup>	0,3
Катодный выход по току $\eta_k$ , %	70
Температура электролита, °С	18—25

Рекомендуется применять интенсивное перемешивание.



Для осаждения серебра с добавкой кобальта можно рекомендовать следующий состав электролита (в г/л) и режим процесса:

Серебро Ag	1
Кобальт Co	5
Калий пиротрифосфорнокислый (свободный) $K_4P_2O_7$	100
Катодная плотность тока $D_k$ , а/дм <sup>2</sup>	0,4
Катодный выход по току $\eta_k$ , %	40—50
Температура электролита, °C	40—45

Рекомендуется интенсивное перемешивание электролита. В этих условиях осаждается сплав, содержащий 6—9% Co.

Наибольшее влияние на состав осадков оказывает изменение соотношений металлов и плотности тока.

По свойствам оба эти сплава оказываются намного лучше чистого серебра, основные физико-химические свойства этих сплавов с небольшими добавками никеля и кобальта представлены в табл. 4.

Таблица 4

Механические и электрические свойства серебра, легированного никелем и кобальтом

Сплав Ag — Ni					Сплав Ag — Co				
Содержание в осадке Ni, %	Микровер-дость, кГ/мм <sup>2</sup>	Удельное сопротивление ом·мм <sup>2</sup> /м	Переходное сопротивление, ом	Износ по сравнению с серебром	Содержание в осадке Co, %	Микровер-дость, кГ/мм <sup>2</sup>	Удельное электросо-противление, ом·мм <sup>2</sup> /м	Переходное сопротивление, ом	Износ по сравнению с серебром
0	100	0,017	0,0010	1	0	100	0,017	0,0010	1
1,5	120	0,019	0,0030	5	1	105	0,025	0,0027	3
3,5	120	0,20	0,0032	20	3,5	110	0,028	0,0035	5
6,2	170	0,40	0,0030	9	7,3	125	0,030	0,0045	23
15	220	0,80	0,10	10	9,3	130	0,12	0,0047	11,5

Примечание. Переходное сопротивление точечного контакта измерялось при  $I = 50$  ма и нагрузке 10 Г.

Сплавы Ag—Ni и Ag—Co обладают хорошим сцеплением с основой из стали и пермаллоя.

Для покрытия электрических контактов может быть с успехом применен и электролитический сплав серебро—медь.

А. Бреннер [53] указывает на возможность получения сплавов серебро—медь из цианистого электролита. Г. К. Буркат были изучены условия осаждения этих сплавов. Составы электролитов приведены ниже [42, 43].

Для осаждения серебра, содержащего 5—8% меди, может быть рекомендован пирофосфатный или цианистый электролит.

Состав цианистого электролита (в г/л) и режим процесса следующие:

Серебро Ag	50
Медь Cu	40
Калий цианистый (свободный) KCN	50—70
Калий углекислый $K_2CO_3$	20
Катодная плотность тока $D_k, \text{a/дм}^2$	0,5—1,0
Катодный выход по току $\eta, \%$	98
Температура электролита, °C	18—20

Можно также применять нецианистый пирофосфатный электролит следующего состава (в г/л) и режима процесса:

Серебро Ag	6—7
Медь Cu	14—15
Калий пирофосфорнокислый (свободный) $K_4P_2O_7$	100
pH электролита	11—13
Катодная плотность тока $D_k, \text{a/дм}^2$	0,5—0,7
Выход по току $\eta, \%$	95
Температура электролита, °C	20

Рекомендуется перемешивание электролита.

При исследовании свойств сплавов серебра с содержанием меди до 15%, пригодных для покрытия электрических контактов, было выяснено, что сплавы, полученные из пирофосфатного электролита, обладают высокой микротвердостью ( $230 \text{ кг/мм}^2$ ), износостойкостью (в 15 раз выше, чем у чистого серебра) и имеют хорошую прочность сцепления со сталью без применения подслоя. Свойства сплава полученного из цианистого электролита были несколько хуже, чем из пирофосфатного.

Сплавы серебро—медь и из цианистого электролита и из пирофосфатного подвержены сильному старению за счет распада метастабильных фаз, образующихся при электроосаждении (пересыщенных твердых растворов).

В работе [17] даются сравнительные характеристики некоторых сплавов серебра, применяемых для покрытия электрических контактов. Была исследована коррозионная стойкость этих сплавов в различных климатических условиях и исследованы изменения переходных сопротивлений.

При исследовании всех перечисленных сплавов оказалось, что наиболее коррозионностойкими оказались сплавы Ag—Pd и Ag—Sb. Сплав Ag—Cd проявил себя наиболее стойким к потемнению в серосодержащей среде. Сплав Ag—Cu несколько уступал по коррозионным свойствам сплавам Ag—Pd и Ag—Sb.

В [36] содержатся сведения о том, что хорошие результаты показывают покрытия серебром из электролитов с добавками селена и теллура. Причем, как утверждают авторы, осадки получают твердыми, износостойкими и блестящими. Г. М. Ильиной

[35] было произведено исследование цианистого электролита с добавкой теллура в виде теллурита калия и изучены физико-химические свойства осадка. В работе отмечается, что при увеличении теллура в электролите микротвердость осадков возрастает, однако наличие в осадках теллура даже качественно установить не удалось.

Было определено, что износостойкость покрытий, полученных из электролита, содержащего теллур, значительно превосходит износостойкость обычных серебряных покрытий. На величину удельной электропроводности серебра теллур почти не оказывает никакого действия. При исследовании переходного сопротивления установлено, что практически оно не отличается от переходного сопротивления чистого серебра. По коррозионной стойкости покрытия, содержащего теллур, несколько превосходят чистые серебряные покрытия. Однако серебряные осадки из этой ванны подвержены сильному «старению» и по прошествии некоторого времени по своим физико-химическим свойствам практически не отличаются от серебра, полученного без добавок теллура.

#### Антифрикционные покрытия

Весьма перспективными сплавами серебра являются  $\text{Ag—Pb}$ ,  $\text{Ag—In}$ ,  $\text{Ag—Tl}$ , которые могут применяться как антифрикционные сплавы, при относительно тяжелых условиях работы подшипников (большое число оборотов вала, высокие удельные давления) [78].

Легирование серебра 0,4—3% свинца придает хорошие антифрикционные свойства серебру. Для осаждения этого сплава В. И. Лайнер и М. И. Богаева [22] применяли цианистый электролит, в который вводили свинец в виде основной уксуснокислой соли; осаждению сплава благоприятствует присутствие сегнетовой соли и щелочи.

Состав предлагаемого электролита следующий (в г/л):

Серебро $\text{Ag}$	26—30
Свинец $\text{Pb}$	1—5
Калий цианистый (свободный) $\text{KCN}$	15—20
Сегнетова соль $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	40
Кали едкое $\text{KOH}$	3

Режим работы электролита:

Плотность тока $D_k, \text{a/дм}^2$	0,5
Температура электролита, $^{\circ}\text{C}$	18—25

С. А. Гинцберг [36] исследовал технологию осаждения серебра из железистосинеродистого электролита и свойства антифрикционного сплава серебро—свинец и, в частности, его прочность сцепления с основой. Основными компонентами электролита являлись комплексная соль серебра и уксуснокислая соль свинца,

причем, последнюю вводят в электролит в виде порошка в избытке, так что большая часть соли остается в осадке и в процессе электролиза идет пополнение электролита ионами свинца за счет осадка; таким образом, электролит получается саморегулирующимся.

Электроосаждение ведется с наложением переменного тока на постоянный, это обеспечивает депассивацию анодов.

Из электролита осаждаются сплавы серебра со свинцом, причем количество свинца зависит от режима электролиза и состава электролита и может колебаться в пределах от 0,5 до 3%. Повышение плотности тока ведет к повышению содержания свинца в сплаве. Установлено, кроме того, что введение в электролит добавки трилона Б повышает рассеивающую способность электролита и его устойчивость.

Автор рекомендует следующий состав электролита (в г/л) и режим электролиза:

Серебро хлористое $\text{AgCl}$	20—25
Калий железистосинеродистый $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	120—150
Калий углекислый $\text{K}_2\text{CO}_3$	20—60
Свинец уксуснокислый $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	3—5
Трилон Б	1—2
Плотность тока $D_k, \text{a}/\text{дм}^2$	0,5
Плотность переменного тока $D_k, \text{a}/\text{дм}^2$	0,3—0,6
Температура электролита, °C	18—20
Аноды	Серебряные

Микротвердость сплавов серебра с 1,5% свинца была равна 150—160  $\text{кг}/\text{мм}^2$ . Контактная выносливость серебряносвинцовых покрытий была в 2 раза больше, чем никелевых и в 10 раз больше, чем покрытий дисульфидом молибдена.

Для получения сплава серебро—индий в основном рекомендуются цианистые электролиты.

В работе [36] приведены исследования по осаждению сплава серебро—индий в широком интервале составов из таких электролитов.

Для получения сплавов, содержащих до 10% индия, может быть рекомендован следующий состав электролита (в г/л) и режим процесса:

Серебро $\text{Ag}$	5—10
Индий $\text{In}$	20
Калий цианистый $\text{KCN}$	50
Глюкоза	40
Плотность тока $D_k, \text{a}/\text{дм}^2$	0,2
Температура электролита, °C	18—20

Сплавы серебра с таллием были получены Раубом и Зауттером [75] из серебряного цианистого электролита, к которому добавлялся таллий в виде сернокислой соли,

## 7. Защита серебра от потускнения

Потемнение серебра, как известно, часто возникает от наличия в воздухе сернистых соединений, в особенности сероводорода. Даже следы сероводорода вызывают образование на поверхности серебра сульфидов черного цвета. Менее энергично действует сернистый газ, содержащийся в атмосфере промышленных районов. В этом случае серебро сначала принимает желто-коричневый оттенок — без заметного изменения физических свойств; при длительном воздействии газа поверхность серебра становится черной.

Пленки сульфида серебра при нагревании до  $885^{\circ}\text{C}$  не разрушаются. Сульфид серебра нерастворим в кислотах и аммиаке, поэтому трудно удаляется с поверхности серебряного покрытия. Почти единственным средством удаления сульфидных пленок является обработка поверхности изделий покрытых ими, в концентрированных растворах цианистого калия.

Другим наиболее существенным источником сернистых соединений являються применяемые в приборостроении материалы: резины, пластические массы, компаунды и различные герметизирующие материалы. Интенсивная коррозия серебра возникает при их совместном нахождении в замкнутом объеме — в брызго-непроницаемых или герметически закрытых корпусах приборов.

По данным С. Б. Анисимова [35] серебро, находящееся в контакте с резинами марок 2671, 2651 (СКБ); 56, 2959 (НК), 98-1 (СКН); 4611 (СКС-10) и НО-68-1, 3109Н (найрит), не темнеет. Сильное потемнение деталей, покрытых серебром, наблюдается при контакте с резинами из каучуков типа НК, СКБ, СКН и 3826 (СКН). Для предупреждения потускнения в случае применения контактов с серебром рекомендуются резины марок: НО-61-1, 3109-Н, 4811, 56, 2959 и С-562.

Применение пресспорошков типа К-18-2 «Монолит», К-211-3, АГ-4 вызывает образование черных точек и желтых пятен, которые мало влияют на переходное сопротивление. Использование пресспорошка ФКПМ-15М не рекомендуется, так как он вызывает сильное потускнение серебряных покрытий. Блочный полистирол, используемый для запрессовки деталей и полистирол, применяемые для изготовления лака КПЭЦ (паяльный флюс), также вызывает коррозию серебряных покрытий. Такие материалы, как полихлорвиниловый пластик, пенопласты ПХВ-2, ПУ-101, пенополиуретан, полиуретановый каучук СКІ-9 не вызывают коррозии серебра; резиноподобный материал ФКС, герметики УТ-32, У-30М и компаунд ТГ-9 при повышенных температурах вызывают точечную коррозию.

К методам защиты серебра от потемнения относятся следующие:

- 1) покрытие серебра другими благородными металлами;
- 2) покрытие серебра лаковыми пленками;

- 3) покрытие серебра окислами металлов;
- 4) обработка серебра в хроматных растворах.

Покрытие серебра другими благородными металлами следует рекомендовать только в тех случаях, когда защита не может быть осуществлена другими способами, например, при покрытии электрических контактов с малыми контактными давлениями, требующими большого постоянства переходного сопротивления во времени. Наиболее экономичным и в то же время надежным является покрытие серебра палладием. В особо тяжелых случаях применяется родирование с толщиной слоя до 1 мкм.

Наиболее распространенный и легкий метод по защите серебра от потемнения заключается в нанесении на серебряные изделия лаковой пленки, но применять этот метод можно только к изделиям, преследующим чисто декоративные цели (эти изделия не должны подвергаться механическому и температурному воздействию). Перед нанесением лака изделия должны быть тщательно отмыты от следов электролита и хорошо высушены. Лак может наноситься путем погружения или пульверизации, но в обоих случаях существенное влияние оказывает вязкость лака и при быстром высыхании на поверхности могут оставаться капельки, при большом разбавлении пленка получается тонкой. Лучшие результаты получаются при медленном погружении изделий в лак и извлечении их оттуда с помощью специальных установок. Но даже лучшие лаковые пленки уменьшают отражательную способность серебряной поверхности.

Для повышения сопротивления истиранию были предложены эпоксидные покрытия, они имели лучшее сцепление с поверхностью и не желтели от времени. В качестве защитного покрытия на изделия можно наносить тонкую пленку сплава КПЭЦ, состоящего из канифоли (25% вес.), синтетического церезина (20% вес.), полистирола (30% вес.) и эпоксидной смолы ЭД-6 (25% вес.). Сейчас все большее распространение находит способ пассивирования посеребренных изделий в растворах бихромата калия. Этот метод имеет ряд преимуществ перед другими методами из-за легкости его осуществления и низкой стоимости [68]. Ряд авторов отмечает, кроме этого, хорошее сопротивление коррозии и малое влияние пассивной пленки на электрическое сопротивление.

Существуют два метода получения хроматных пленок — химический и электрохимический. При последнем способе изделие, покрытое серебром, завешивается катодом в раствор бихромата калия в смеси с карбонатами [35]. В химическом методе используется хромовая кислота или растворимая соль шестивалентного хрома.

В. Покок показывает, что при химическом методе обработки хроматная пленка хорошо сцеплена с основным металлом, но электрохимическим методом можно получить более толстые пленки. На качество хроматных пленок, полученных электрохимическим

методом, влияют следующие основные факторы: концентрация шестивалентного хрома и активатора; pH раствора, условия работы — температура, плотность тока и перемешивание. Поверхность перед покрытием хроматной пленкой должна быть активирована в щелочи или кислоте.

Хроматная пленка, полученная электрохимическим путем по данным В. А. Ильина не увеличивает переходное сопротивление и не препятствует пайке изделий. Способность к пайке сохранилась и после 8-месячного хранения.

Хроматную пленку можно получить из электролита следующего состава (в г/л) и режима процесса:

Хромовокислый калий $K_2CrO_4$	100—150
Углекислый натрий $Na_2CO_3$	1—2
pH . . . . .	8—9
Температура раствора, °C	18—22

При  $D_k = 1 \text{ а/дм}^2$  продолжительность обработки 35 мин, при  $D_k = 3 \text{ а/дм}^2$  продолжительность уменьшается до 20 мин.

После обработки детали промывают, сушат при температуре 60—70° C в течение 5—10 мин. В результате такой обработки пленка становится плотной, прочной, эластичной и хорошо защищает от потемнения.

Электрохимической пассивации можно подвергать также детали золоченные по серебряному подслою, что позволяет защищать серебро в порах. Такую же обработку в нескольких хроматных электролитах на матовых и полированных образцах производил Е. Рамачандран [68]. Как было определено в результате подробных исследований, более коррозионностойкими являются электрополированные образцы. Для них автором предложена следующая обработка в течение 1—5 мин в растворе: 45 г/л  $K_2Cr_2O_7$  и 15 г/л  $NaNO_3$  при температуре 20—30° C и напряжении 2—3 в.

Рекомендуются и другие пассивирующие растворы, содержащие шестивалентный хром, а также соединения, образующие комплексные ионы с серебром, такие, как цианистый калий, тиосульфат или пиридин.

Для защиты серебра от потускнения предлагается также осаждение на серебро прозрачной пленки окислов некоторых металлов 3, 4 и 5-й групп периодической системы. Пленки получают при катодной обработке изделий в растворах хлоридов, сульфидов или нитратов бериллия, тантала, тория, циркония и других металлов. Наиболее широко применяется сульфат бериллия.

Метод защиты состоит в катодной обработке в растворе сульфата бериллия. При электролизе происходит электрофоретическое осаждение на катоде окиси бериллия. Раствор состоит из 3,4 г/л сульфата бериллия и 5 г борной кислоты; pH поддерживается в пределах от 5,5 до 5,9 добавлением аммиака. Вне этих пределов pH работать нельзя, так как пленки окиси бериллия не образуется. Катодная плотность тока применяется в пределах 5—

10  $\text{мг/дм}^2$ ; обработка производится в течение 4—6 мин. Используемые аноды состоят из 7% олова и 93% свинца. Полученная пленка должна быть тщательно высушена и затем подвергнута термической обработке при температуре 275—300° С. Термическая обработка дегидратирует пленку и делает ее более стабильной и устойчивой при шлифовании. Толщина пленки составляет 2—4  $\text{мкм}$ . Пленка прозрачная и бесцветная. Эта обработка используется в радарных установках, которые имеют блестящее серебряное покрытие. Получающаяся пленка имеет радужный оттенок и с трудом поддается пайке, поэтому места пайки необходимо изолировать канифольным лаком.

В некоторых случаях для защиты от потемнения на серебряные изделия наносят тонкие слои других металлов, таких как цинк, кадмий (в тонких слоях они не изменяют цвета серебра), а хром и родий, оказывающие такой же эффект, обладают в то же время высокой твердостью. Так, В. Регинальд для защиты поверхности серебра от коррозии рекомендует двухслойное покрытие из платины (0,4  $\text{мкм}$ ) и родия (5  $\text{мкм}$ ); такое покрытие практически полностью предотвращает образование  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Для осаждения платины рекомендуется электролит, содержащий 10  $\text{г/л}$   $\text{H}_2\text{Pt}(\text{NO}_3)_2\text{SO}_4$  при температуре 50° С, и  $D_k = 0,5 \text{ а/дм}^2$ . Для осаждения родия применяют электролит, содержащий 10  $\text{г/л}$   $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ , процесс ведут при температуре 25—30° С и  $D_k = 0,5 \text{ а/дм}^2$ .

Р. С. Сайфуллин [34] проводил исследование по защите серебра от потемнения катодной обработкой в растворах  $\text{MgSO}_4$  и  $(\text{TiO})\text{SO}_4$  и нашел, что получающиеся пленки на поверхности серебра достаточно хорошо защищают поверхность серебра от потемнения. Паяемость покрытия с пленками Mg и Ti почти такая же, как и у чистого серебра, переходное сопротивление Ag, защищенного основными соединениями, немного выше, чем у чистого серебра. Данные помещены в табл. 5; степень потемнения и способность к паяемости образцов оценивается баллами: от 0 (без изменения в сравнении с необработанным в растворе серебром) до 5 (сильное потемнение и хорошая паяемость). Незащищенные пленкой серебряные покрытия имели степень потемнения 4—5 баллов. Лучшей паяемостью обладает пленка окиси магния.

В тех случаях, когда внешний вид не играет роли, можно и не прибегать к обработке серебра в растворах. Образующаяся в естественных условиях пленка чрезвычайно тонка (0,01  $\text{мкм}$ ) и хрупка, а такая ничтожная толщина пленки не может скольконибудь существенно повлиять на электрические характеристики серебра.

Образование на поверхности серебра пленки сернистого серебра происходит неравномерно, и изделие приобретает грязный нетоварный вид, поэтому иногда предпочитают провести заранее окислирование серебра в водном растворе сернистых соединений. Толщина получающейся пленки около 1  $\text{мкм}$ , она окрашена



Таблица 5

## Коррозионная стойкость серебра, покрытого различными пленками

Составы растворов и условия получения пленки	Состав пленки (условный)	Толщина пленки, мкм	Сте- пень потем- нения	Сте- пень паяе- мости
			баллы	
Серноокислый бериллий 2,4 г/л; рН = 5,7; $D_k = 0,005$ а/дм <sup>2</sup> ; время 5 мин	Окись берил- лия	0,019	0	3
Серноокислый алюминий 10 г/л; рН = 3,34; $D_k = 0,05$ а/дм <sup>2</sup> ; время 5 мин	Окись алю- миния	0,066	1	2
Серноокислый магний 10 г/л; рН = 9,5; $D_k = 0,001$ а/дм <sup>2</sup> ; время 15 сек	Окись магния	0,00009	1	5
Серноокислый титан 10 г/л; рН = 0,80; $D_k = 0,05$ а/дм <sup>2</sup> ; время 10 мин	Двуокись титана	0,16	1	4

в черный цвет, прочно сцеплена с основанием и не стирается даже при длительном крацевании. Серебряные детали завешиваются в электролит в качестве анода, а катодом служат пластины нержавеющей стали. Состав раствора (в г/л) для получения такой пленки и режим процесса следующие:

Натрий сернистый $\text{Na}_2\text{S}$ . . .	25—30
Натрий сернистоокислый $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	15—20
Кислота серная $\text{H}_2\text{SO}_4$	3—5
Ацетон .	3—5
Плотность тока $D_a$ , а/дм <sup>2</sup>	0,05—0,2
Продолжительность обработки, мин	3—5

Снятие оксидной пленки производится в соляной кислоте или в цианистом натрии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев Р. П., Федотьев Н. П., Вячеславов П. М. Изучение условий получения электролитических осадков серебра с развитой поверхностью. — ЖПХ, 1969, № 52.
2. Баташев К. П. и Китайчик Б. Г. Серебрение в нецианистых электролитах. — Электрометаллургия цветных металлов. М.—Л., Машгиз, 1957 (Труды ЛПИ № 188).
3. Бахвалов Г. Т. Новая технология электроосаждения металлов. Изд-во «Металлургия», 1966.
4. Бек Р. Ю., Нечаев Е. А. и Кудрявцев Н. Т. О влиянии переменного тока на катодную поляризацию при электроосаждении серебра из цианистого электролита. — ЖФХ, 1967, № 5.
5. Богоявленский А. Ф., Александров Я. И., Свердлов А. И. Тезисы докладов межреспубликанской конференции. Рига, АН ЛатвССР, 1968.
6. Ваграмян А. Т. Электроосаждение металлов. АН СССР, 1950.

7. Вишомирский Р. М. Исследование кинетики электроосаждения металлов из комплексных электролитов. Автореф. докт. дисс. Вильнюсский гос. университет, 1966.
8. Вячеславов П. М., Круглова Е. Г. и Фредель Р. Р. Применение гальванических покрытий для электрических контактов, работающих на истирание. ЛДНТП, 1959. Т. 4.
9. Ильин В. А. и Федотьев Н. П. Электроосаждение серебра из нецианистых электролитов. — ЖПХ, 1963, 36, № 8.
10. Каданер Л. И. Электроосаждение благородных и редких металлов. М., ГосИНТИ, 1962.
11. Кайкарис В. А. и Глемжа А. С. Изучение механизма серебрения в цианистых электролитах способом погружения. — Химия и химическая технология. Научные труды вузов ЛитССР, 1961, № 1.
12. Кайкарис В. А. и Кундра А. Влияние некоторых блескообразователей на получение гальванопокрытий. — Химия и химическая технология. Научные труды вузов ЛитССР, 1962, № 2; 1963, № 3; 1964, № 4.
13. Кайкарис В. А. и Пиворюнайте И. Ю. Изучение серебрения из ферроцианидных электролитов. — Химия и химическая технология. Научные труды вузов ЛитССР, 1962, № 2.
14. Кайкарис В. А. и Пиворюнайте И. Ю. Изучение механизма цианистого серебрения. — Химия и химическая технология. Научные труды вузов ЛитССР, 1963, № 3; 1961, № 1.
15. Каковкина В. Г., Габидулина В. К., Левина В. К. Серебрение меди в некоторых электролитах. — Защита металлов от коррозии, 1965.
16. Коровин Н. В. Новые покрытия и электролиты в гальванотехнике. М., Металлургиздат, 1962.
17. Крамер Б. Ш., Вячеславов П. М., Ершов В. И. и др. О некоторых физико-химических свойствах электролитических сплавов серебра. — «Обмен опытом в радиопромышленности», 1966, № 5.
18. Кудрявцева И. Л., Попов С. Я. и Скалзубов М. Ф. Исследование влияния некоторых добавок на микротвердость серебряных покрытий. — Исследование в области гальванотехники. Новочеркасский политехнический институт, 1965.
19. Кудрявцев Н. Т., Бек Р. Ю. и Гуревич М. А. Влияние аниона  $\text{NO}_3^-$  на катодный процесс электроосаждения серебра из цианистых электролитов. — ЖПХ, 1962. Т. 35, № 5.
20. Лайнер В. И. Современная гальванотехника. М., Металлургиздат, 1967.
21. Лайнер В. И. и Величко Ю. А. Серебрение алюминия. — «Вестник машиностроения», 1962, № 9.
22. Лайнер В. И. и Кудрявцев Н. Т. Основы гальваностегии. Т. II, М., Металлургиздат, 1957.
23. Марченко Н. А. и Гладкий И. Н. Нанесение медных и серебряных гальванических покрытий на титан. — Химия и химическая технология. Изв. вузов, 1965, 8, № 6.
24. Матулис Ю. Ю. и Молчадский А. М. Влияние некоторых факторов на катодные процессы при электроосаждении серебра из цианистых электролитов. Труды АН ЛитССР. Сер. Б, 2 (25) 1961.
25. Марченко Н. А., Леховицкий И. Н. и Буянова А. Н. Электролитическое осаждение серебра при периодической обрабатываемости постоянного тока. — ЖПХ, 1958, 31, № 10.
26. Матулис Ю. Ю., Лебедник Б. И., Молчадский А. М. и Вишомирский Р. М. Влияние некоторых факторов на катодные процессы при электроосаждении серебра из цианистых электролитов. Труды АН ЛитССР. Сер. Б, 1965.
27. Матулявичюте Э. И. и Кайкарис В. А. Изучение действия блескообразователей в роданистом электролите серебрения. — Химия и химическая технология. Научные труды вузов ЛитССР, 1965, № 7.

28. Нечаев Е. А. и Кудрявцев Н. Т. Исследование процесса электроосаждения серебра из комплексных электролитов. «Электрохимия», 1966. Т. 2, № 11, 12; 1967. Т. 3, № 7.
29. Орехова В. В. Исследование процесса серебрения из комплексных электролитов на основе пиофосфатных солей. Автореф. канд. дисс. Харьков, 1965.
30. Пилаускене С. И. и Кайкарис В. А. Изучение электроосаждения серебра из пирофосфатного электролита. — Химия и химическая технология. Научные труды вузов ЛитССР, 1963, № 3; 1964, № 4; 1965, № 7.
31. Попов С. Я. Гальванические покрытия из комплексных, аммиачных и аммониевых электролитов. Труды IV совещания по электрохимии. АН СССР, 1966.
32. Попов С. Я. и Кравцова Н. М. К вопросу катодного осаждения серебра из роданисто-аммониевых электролитов. Труды Новочеркасского политехнического института. 1959, 79.
33. Сайфулин Р. С. и Насыбуллина Ф. И. О повышении твердости гальванических серебряных покрытий. — Химия и химическая технология. Изв. вузов, 1961, 4, № 5.
34. Сайфуллин Р. С., Зайцева А. В. и Андреева И. Н. Защита поверхности серебра от потускнения. — Защита металлов. 1966. Т. 2, № 5.
35. Гальванические покрытия электрических контактов, ЛДНТП, 1963.
36. Покрытия драгоценными и редкими металлами. МДНТП, 1968.
37. Теория и практика блестящих гальванопокрытий. Вильнюс, АН ЛитССР, 1963.
38. Семерюк В. И. Железистосинеродистый электролит серебрения. — ЖПХ. Т. 28, № 11.
39. Титов П. С. и Бесидовский Е. Я. О механизме процесса образования покрытий при использовании металлических порошков. — Цветная металлургия. Изв. вузов, 1966, № 2.
40. Сысоев А. Н. Нецианистый электролит серебрения. Труды Казанского химико-технологического института, 1962, вып. 30.
41. Федотьев Н. П., Вячеславов П. М., Бибииков Н. Н. и Грилихес С. Я. Электролитические сплавы. М.—Л., Машгиз, 1962.
42. Федотьев Н. П., Вячеславов П. М. и Буркат Г. К. Электролитическое осаждение сплава серебро—медь. ЛДНТП, 1964.
43. Федотьев Н. П., Вячеславов П. М., Буркат Г. К. и Мунциян А. И. Электроосаждение сплава серебро—медь из пирофосфатного электролита. — ЖПХ, 1967. Т. 40, 11.
44. Федотьев Н. П., Вячеславов П. М. и Буркат Г. К. Электроосаждение сплава серебро—никель. — ЖПХ, 1968. 41, № 2.
45. Федотьев Н. П., Вячеславов П. М., Буркат Г. К. и Спиридонова К. М. Электроосаждение сплава серебро—кобальт. — ЖПХ, 1968. Т. 41, № 2.
46. Федотьев Н. П., Вячеславов П. М. и Грибель В. И. Об изменении твердости электролитического серебра во времени. — ЖПХ, 1964, 37, № 6.
47. Федотьев Н. П., Вячеславов П. М., Круглова Е. Г. и Буркат Г. К. Электроосаждение сплава серебро—сурьма из цианистого электролита. — ЖПХ, 1964, 37, № 3.
48. Федотьев Н. П., Вячеславов П. М., Крамер Б. Ш. и Иванова В. В. Исследование процесса электрохимического осаждения сплава серебро—палладий в цианистом электролите. — ЖПХ, 1967, 50 № 7.
49. Янкаускас Т. Исследование дицианоаргентатного-роданидного электролита. Автореф. канд. дисс. Вильнюсский гос. университет, 1968.
50. Ямпольский А. М. Покрытия благородными металлами. М.—Л., Машгиз, 1961.
51. Ben W. Патент ФРГ. № 1109480, 11.01.62.
52. Benninghoff H. «Galvanotechnik», 1967, 58, N 2.
53. Brenner A. «Electrodeposition of Alloys», New York—London, 1963.
54. Bosdorff L., Beyer A. «Metalloberfläche», 1954, 48, 8.

55. Geld I. «Metal Finish», 1960, 58, № 8.
56. Geldbach A., Ko'rp iu n J. Патент ФРГ. N 959775 14.03.57.
57. Greenspan L. «Metal Finish», 1958, 56, N 6.
58. Galvanotechnik (früher Pfanhauser) Leipzig, 1949/1950.
59. Craft W., Helmks G., Kerns B., Koontz D., «Metal Finish», 1965, N 63, 5.
60. Fischer I. «Galvanische Edelmetallüberzüge» F.—M., 1960.
61. Forber C., Ricks H. «Plating», 1966, 49, 3.
62. Isidore G. «Metal Finish», 1960, 58, N 8.
63. Heilmann G. «Metall», 1957, 11, N 6.
64. Parker E. «Modern Electroplating», New York. — London, 1963.
65. Petchanikow D. «Ind. et techn.», 1964, 19, N 8.
66. Ostrow B. Патент США, № 2777810, 15.01.57.
67. Ramachandran S., Jayakrishnan P. «Electroplat. and Metal Finish», 1966, v. 19, N 3.
68. Ramachandran S., Aravamudran R. «Metal Finish», 1966, 64, 10.
69. Rama Char T. L., Sadagopachari C. «J. Indian. Inst. Sci.», 1953, A 35,4.
70. Schiffner H., Kupferberg H. «Galvanotechnik», 1966, 57, N 4.
71. Serota L. «Metal Finish», 1966, v. 64, N 4.
72. Setty T. Wilman H. «Electrochem. acta», 1966, v. 11, N 3.
73. Subramanian R., Lakshminarayanam G., Shenoi B. «Metal Finish», 1966, v. 64, N 6.
74. Raub E. «Metalloberfläche», 1959 v.13, N 10.
75. Raub E., Sautter F. «Metalloberfläche», 1955, 9, N 10.
76. Thangavelu S., Parthasarathy N. «Metal Finish» 1967, 65, N 7.
77. Weiner R. «Plating», 1966, 53, N 7.
78. Williams D. «Electroplat. and Metal Finish», 1965, v. 18, N 8.
79. Egeberg B., Promisel N. «Trans. Electrochem. Soc.», 1931, 59.
80. «Metal Finish», 1963, v. 9, N 107.

## 8. Методы нанесения, свойства и применение золотых покрытий

### Методы нанесения

Покрытие золотом является одним из старейших методов придания декоративного вида ювелирным изделиям и различным скульптурным и архитектурным сооружениям.

Самым древним методом получения золотых покрытий является *листовой способ*, существующий и в настоящее время. Благодаря своей мягкости и ковкости металлическое золото может быть расплющено на лепестки толщиной 0,1—0,3 мкм. Наклеивание лепестков производится в один или несколько слоев при помощи специального лака (лак мордан), причем первый слой наносится на поверхность изделия, предварительно покрытую грунтом на основе свинцового сурика и льняной олифы и 3—5 тонкими слоями копалового лака [17].

*Метод плакирования* подобно листовому состоит в нанесении листового золота на соответствующий материал (обычно латунь или мельхиор). Для получения хорошего сцепления деталь нагревается до температуры, при которой происходит частичная взаимная диффузия одного металла в другой. Так, методом плакирования получают золоченые корпуса часов с толщиной покрытия 25—75 мкм.

Одним из старейших является также *огневой метод золочения*, осуществляемый путем нанесения на предметы из латуни или меди амальгамы золота с последующим нагревом, причем ртуть при этом возгоняется, а оставшееся золото плотно сцепляется с основой. Таким путем можно получить толстые слои золота, если повторять операцию несколько раз. Амальгама золота готовится смешением 1 части мелко измельченного металлического золота с 9 частями ртути. Огневой способ золочения чрезвычайно вреден и в настоящее время большого применения не имеет.

Подобным огневому является применяемый в настоящее время для золочения крупных деталей *метод нанесения на поверхность изделия органических соединений золота с последующим разложением путем нагревания до 700° С*, в результате чего на изделии остается чистое золото [59].

К новым методам нанесения золотых покрытий относится также способ распыления золота в вакууме, обычно применяемый для деталей небольшого размера.

Для восстановления истертых участков покрытия предложен метод адгезионного золочения [3]. Он заключается в натирании поверхности изделия с помощью волосяных щеток увлажненной смесью NaCl и порошка металлического золота (4 1). Тонко измельченный порошок золота получался в результате восстановления раствора хлорного золота насыщенным раствором двухвалентного сульфата железа при комнатной температуре.

Электрохимический способ золочения начал получать распространение в начале XIX в. Золото относится к числу первых металлов, осаждаемых с применением внешнего источника тока. Вначале электролиз применялся в целях рафинирования золота, для чего использовался кислый хлоридный электролит. Почти одновременно с этим начал получать распространение метод электролитического золочения с декоративной целью.

К электрохимическим способам золочения относится также контактный метод и метод погружения, так как золото при этих способах отлагается в результате электрохимической реакции без применения внешнего источника тока.

При контактном способе можно получать осадки большой толщины, так как осаждение ведется при помощи внутреннего источника тока — гальванического элемента, образуемого цинковым электродом и покрываемой деталью, погруженными в раствор, содержащий золото.

При методе погружения детали помещаются в раствор, содержащий золото. Как более электроположительное, золото вытесняется металлом покрываемого изделия, причем процесс останавливается, когда вся поверхность изделия будет покрыта тонким слоем золота. Поэтому при методе погружения толщина покрытия невелика.

### **Свойства золотых покрытий**

Покрываются золотом благодаря ряду ценных свойств, которыми они обладают, значительно выделяются среди гальванических покрытий другими металлами. Благодаря высокой стойкости к коррозии и окислению (даже при высоких температурах), обладая высоким коэффициентом отражения, покрытия золотом способны сохранять блеск длительное время. В противоположность серебру они не тускнеют, так как не реагируют ни с сероводородом, ни с другими серосодержащими соединениями. Поэтому золотые покрытия применяются для защиты серебра от потускнения. По электро- и теплопроводности золото стоит за серебром, но отличается большей мягкостью и имеет тенденцию разрыхляться даже в холодном состоянии. Так же как и серебряные, золотые покрытия имеют низкое переходное сопротивление, мало меняющееся со

временем, и низкую термоэлектродвижущую силу, способны выдерживать термоудар — смену низких и высоких температур, т. е. в самых тяжелых условиях сохранять неизменными свои электрические свойства.

Золото, являясь благородным металлом, имеет высокий положительный потенциал (+1,5 в), поэтому золотые покрытия относятся к катодным, т. е. электрохимически не защищают основной металл от коррозии, хотя сами по себе являются высококоррозионностойкими. Для защиты от коррозии основного металла золотые покрытия должны быть практически беспористыми, т. е.

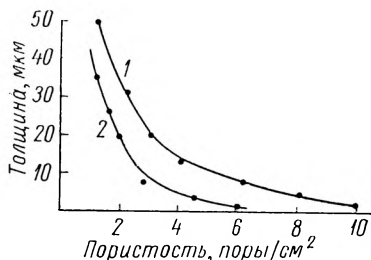


Рис. 22. Зависимость пористости золотых покрытий от толщины и материала основы:

1 — золото из цианистой ванны по ковару; 2 — золото по ковару с бронзовым подслоем толщиной 10 мкм

иметь для этого достаточно большую толщину. Покрытия чистым золотом по сравнению с покрытиями его сплавами значительно более пористы, что показано рядом авторов [31, 32].

Так, сравнительные испытания в 3%-ном растворе NaCl покрытий чистым золотом и сплавами золото — медь различного состава, полученными из цианистых электролитов, показали, что при толщине 3 мкм покрытия чистым золотом значительно более пористы и плохо защищают латунную основу от коррозии. Другие

сравнительные испытания покрытий по серебряному подслою чистым золотом и различного состава сплавами золото—серебро при толщине 5 мкм в среде сероводорода (концентрация  $H_2S$  — 7 мг/л) показали, что покрытия чистым золотом, несмотря на свою устойчивость к сероводороду, плохо защищают основу от коррозии из-за наличия большого количества пор, обнаруживаемых по появлению темно-бурых точек коррозии основы.

Было установлено, что хорошо защищает серебро от потускнения слой золота в 10 мкм.

Пористость золотых покрытий зависит как от толщины слоя [13], так и от характера основы или подслоя [18]. На рис. 22 показана зависимость пористости покрытия золотом от его толщины на коваре и по бронзовому подслою, осажденному из стантоцианистой ванны.

Пористость золотых покрытий определялась электрографически при анодной плотности тока  $D_a = 0,5-0,6$  а/дм² в течение 20—30 сек, и растворе, содержащем 40 г/л красной кровяной соли и 2 г/л NaCl. Пористость золотых покрытий по ковару заметно выше по сравнению с покрытиями по бронзовому подслою. На коваре с бронзовым подслоем уже при толщине 5 мкм золотые покрытия почти беспористы, на коваре же без подслоя отсутствие

пор наблюдается только при толщине золота более 10 мкм. Последнее обстоятельство может быть связано с повышением напряженности покрытия в результате возможного включения водорода, перенапряжение выделения которого на коваре невелико.

Золото имеет свойство очень легко уплотняться, приобретая при этом блестящий вид. Поэтому золотые покрытия для придания им хорошего вида или галтуются или на плоских поверхностях уплотняются специальным природным камнем — кровавиком.

Золото в покрытии способно диффундировать в основу даже при нормальных температурах и особенно при нагревании. Так, для получения твердого поверхностного слоя на коваре или пермаллое производится термодиффузионная обработка деталей, покрытых золотом. При этом цвет покрытия изменяется от желтого до светло-желтого, а при более длительной обработке — до серебристо-серого. Твердость поверхностного слоя при этом повышается от 100 до 300 кг/мм<sup>2</sup>.

К недостаткам покрытий золотом относится их низкая твердость и износоустойчивость. Так, по некоторым данным [31] металлургическое прокатанное золото имеет твердость 58 кг/мм<sup>2</sup>, электролитическое же золото, полученное из цианистого электролита, — 85—100 кг/мм<sup>2</sup>. Такую разницу в микротвердости можно объяснить величиной зерна: электролитические осадки имеют, как известно, мелкокристаллическую структуру, особенно в том случае, когда они получены из цианистого электролита.

Внутренние напряжения электролитического золота, полученного из цианистого электролита, измеренные по методу гибкого катода [31], [16] достигают около 7 кг/мм<sup>2</sup>, причем по знаку они являются напряжениями сжатия, если считать, что при напряжениях растяжения катод изгибается в сторону анода. Характер и величина внутренних напряжений золотых покрытий зависят не только от состава электролита, но и от режима электролиза — плотности тока, температуры.

В настоящее время для улучшения внешнего вида и физико-механических свойств золотых покрытий (твердости и износостойкости) в цианистый золотой электролит добавляются различные металлы, в частности металлы группы железа (никель и кобальт). Небольшие количества этих металлов в покрытии (до 5%) заметно повышают твердость и износостойкость последнего. Имеется большое количество патентов на золочение из кислого электролита (при pH 3—6) на основе цианаурата; эти электролиты позволяют получать при добавке тех же металлов блестящие осадки.

В табл. 6—7 приведены данные о свойствах золотых покрытий с различными добавками. Переходное сопротивление измерялось при точечном контакте [16].



Физико-химические свойства осадков золота с легирующими добавками

Тип электролита	Режим электролиза		Состав покрытия, %					Микро-твердость $\text{кг/мм}^2$	Удельное сопротивление $\frac{\text{ом} \cdot \text{мм}^2}{\text{м}}$	Переходное сопротивление (в ом) при нагрузке 50 и 100 Г и силе тока $I = 50 \text{ ма}$	Износостойкость по сравнению с чистым золотом
	Температура $^{\circ}\text{C}$	Плотность тока $\text{а/дм}^2$	Au	Ni	Co	Ag	Sb				
Пирофосфатноцианистый с добавкой сегетовой соли	50—60	0,5	100	—	—	—	—	85—100	0,035—0,050	0,002—0,007	1
			95	5	—	—	—	190	0,15	0,004—0,01	5—7
Цианистый	50—60	0,5	95	—	5	—	—	292	0,14	0,003—0,009	10
			70	—	—	30	—	156	0,10	0,004—0,0058	8—10
	50—60	0,2	98,5	—	—	—	1,5	211	0,0993	0,004—0,005	14—16
			93,0	—	—	5,0	2,0	172	0,360	0,007	18—20

М. Данемарк [49, 50] изучая свойства покрытий чистым золотом из свежего и старого электролита методом температурных кривых (в пределах температур  $+300^{\circ}\text{C}$ ), показал, что удельное сопротивление, плотность и коэффициент удлинения осадков заметно изменяются в зависимости от продолжительности эксплуатации электролита. Это обстоятельство связано с накоплением примесей при работе электролита, которые ухудшают свойства осадков золота. После пропускания  $2 \text{ а} \cdot \text{ч/л}$  количества электричества, получаемые осадки имеют более высокое удельное сопротивление, коэффициент удлинения и меньшую плотность. Так, коэффициент относительного удлинения  $\beta$  для чистого золота составляет  $14,15 \cdot 10^{-6}$ , для золота из старой ванны  $14,60 \cdot 10^{-6}$ , для твердого золота  $15,2 \cdot 10^{-6}$ .

Плотность золотых покрытий из свежей ванны составляла 19,2, после пропускания  $2 \text{ а} \cdot \text{ч/л}$  она уменьшилась до 18,6.

Плотность золотых покрытий свежей ванны составляла 19,2, после пропускания  $2 \text{ а} \cdot \text{ч/л}$  она уменьшилась до 18,6.

Удельное сопротивление (в  $\text{ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м}$ ) покрытий из свежего электролита составляло  $2,195 \cdot 10^{-2}$   $\text{ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м}$ , для покрытий из старого электролита  $2,45 \cdot 10^{-2}$ , для чистого отожденного золота  $2,04 \cdot 10^{-2}$ .

Таблица 7

**Твердость золотых покрытий, полученных из различных электролитов (патентные данные)**

Тип электролита	Температура электролита, °C	Состав электролита, г/л							Твердость, кг/мм <sup>2</sup>
		K [Au (CN) <sub>2</sub> ]	KCN	K <sub>2</sub> [Ni (CN) <sub>4</sub> ]	Ni	Co	In	Блескооб. разовитель	
Стандартный цианистый	66	6,0	15	—	—	—	—	—	61—65
Высокоцианистый	25	12	90	—	—	—	—	—	65—70
Электролит блестящего золочения	25	12	90	5	—	—	—	0,2	110—120
Электролит блестящего золочения	60	30	70	—	—	—	—	0,5	120—130
Кислый электролит (органическая кислота и ее натриевая соль)	—	8	—	—	—	—	—	—	85—90
Кислый электролит с добавкой никеля	—	8	—	—	0,75	—	—	—	200—225
Кислый электролит с добавкой кобальта	—	8	—	—	—	0,75	—	—	200—225
Кислый электролит с добавкой индия	—	8	—	—	—	—	5	—	210—225

### Применение золотых покрытий

До середины этого столетия золотые покрытия применялись в основном с декоративной целью в ювелирной промышленности или с целью защиты от коррозии лабораторного оборудования (калориметрические бомбы, аналитические разновесы и т. п.). Для ювелирных целей пользуются осадками золота, окрашенными в различные тона, которые получаются при добавке в золотой электролит небольших количеств различных металлов, например, Ni, Co, Ag, Cd, Cu, Zn и Sn. При этом окраска изменяется, варьирует от очень желтой до зеленой и почти белой, соответствующей окраске никеля. Такие покрытия очень тонкие и почти все без исключения являются сплавами золота с соответствующим металлом.

В настоящее время широко применяется защитно-декоративное покрытие износостойким золотом корпусов часов, деталей авторучек, медицинского оборудования. Так, корпуса часов и детали авторучек покрываются золотом, содержащим 10—15% меди или светло-желтым золотом с добавкой 5% серебра [24]. Медицин-

ские изделия, например, оправы для очков, покрываются золотом с добавкой 2—3% сурьмы [6].

В настоящее время бурное развитие электронной техники послужило толчком для интенсивного изучения процесса электроосаждения золота, так как к золотым покрытиям уже предъявляются особые требования. К числу таких общих требований относятся: устойчивость к потускнению и коррозии в различных средах; низкое электрическое контактное сопротивление; устойчивость к окислению при высоких температурах; хорошая паяемость после длительного хранения.

При работе на трение золотое покрытие должно быть устойчивым к истиранию. В контактах, работающих в коммутлирующих устройствах, золотые покрытия должны быть стойкими к коррозии и эрозии, должны иметь низкое неизменяющееся переходное сопротивление и низкую термоэлектродвижущую силу. В некоторых случаях при работе в тяжелых условиях контакты должны выдерживать термоудар — смену низких и высоких температур.

На основании установленных стандартов Е. Паркер [67] дает следующие спецификации по толщине золотых покрытий для электронной промышленности (табл. 8).

Таблица 8

**Спецификация по толщине золотых покрытий, используемых в электронной промышленности**

Толщина слоя золота, мкм	Назначение покрытия
0,75—1,25	По серебряному покрытию большой толщины для электронной проводимости
2,5—5,0	Стандартное промышленное использование, легко нагруженные контакты, волноводы и т. д.
7,5—2,0	Контакты с большим сопротивлением износу или коррозии
25—50	Для катодной эмиссии

Иногда, как например, в полупроводниковой промышленности покрытия чистым золотом не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к ним. Так, в производстве транзисторов, имеющих тонкую и хрупкую обкладку из кремния, очень трудно припаявать контакты. В этом случае покрытие сплавом золота с добавкой 0,5% сурьмы дает очень хорошие результаты [69].

Германиевая пластинка без всякого флюса припаивается к коваровому диску, покрытому сплавом Au—Sb или Au—In (0,5—1% In).

В области низкочастотных коммутирующих устройств нашли применение золото-никелевые сплавы, содержащие 0,5—2% никеля [69]. Добавка никеля способствует уменьшению величины зерна, вследствие чего золотое покрытие становится менее пористым и более коррозионностойким. Присутствие никеля в золотых покрытиях делает их более стойкими к эрозии. Добавка никеля к золоту также рекомендуется при защите серебряных покрытий от потемнения, так как присутствие никеля в решетке золота уменьшает диффузию серебра к поверхности через слой золота.

В производстве печатных схем также находят применение золото-серебряные сплавы [69], содержащие 1—3% Ag. Такие покрытия получаются из холодного электролита, причем это устраняет отслаивание — дефект, часто наблюдающийся при покрытии печатных схем.

Для коммутирующих устройств сейчас получает распространение термодиффузионное золочение контактов из пермаллоя или ковара в целях получения твердого поверхностного слоя золота, хорошо сопротивляющегося эрозии. При этом к золотому покрытию, предназначенному к термодиффузии, предъявляются особые требования. Оно должно быть мелкокристаллическим и не должно содержать примесей, которые могут попасть из электролита.

В последнее время в электронной технике особое значение придается получению покрытий чистым золотом и золотом с добавкой кобальта [49, 50] в связи с производством оборудования с большим сроком службы, подвергающегося высокотемпературным изменениям. Электролитические покрытия золотом находят также применение для защиты оболочек космических аппаратов, для покрытия подшипников в качестве смазывающего слоя при работе на трение, а также в других областях техники, как, например, для покрытия таких материалов, как молибден, кремний и др. При этом, конечно, требуется технология, обеспечивающая прочность сцепления с основой.

## 9. Сравнительная характеристика электролитов золочения

Впервые золото было электролитически осаждено в 1805 г. в Италии профессором Бугнателли [68]. В Англии осаждение золота из цианистого электролита было запатентовано в 1840 г. Элкингтоном.

Важным этапом в развитии электроосаждения золота от 1850 до 1924 г. было электролитическое рафинирование золота с использованием кислой хлоридной ванны. Получаемые при этом осадки золота имели грубо кристаллическую структуру и не были пригодны для гальванотехники. Электролит для рафинирования

имеет следующий состав: 50—70 г/л Au в виде  $\text{HAuCl}_4$  и 60—70%  $\text{HCl}$ . Температура электролиза 60—70° С. Процесс проводят в настоящее время на переменном асимметрическом токе, который получают наложением на постоянный ток переменного тока. Это позволяет устранить возможность пассивации анодов, которая может наступить в результате образования пленки  $\text{AgCl}$  при содержании в анодах 4—5% серебра. Потенциал выделения золота намного электроположительнее потенциалов металлов, находящихся в виде примесей, поэтому последние в осадок рафинированного золота обычно не включаются [35].

Электролиты, применяемые в гальванотехнике для осаждения золота, можно разбить на две основные группы: 1) цианистые и 2) нецианистые. Вторая группа электролитов находится еще в стадии разработки и практического применения, за исключением железистосинеродистого электролита, пока еще не имеет.

До 40-х годов очень скудные сведения о цианистых электролитах можно было получить только из патентной литературы. В 1940—1942 г. была опубликована серия статей Кушнера о золочении [56]. В настоящее время в связи с бурным развитием электроники изучению электролитов золочения, особенно цианистых, уделяется большое внимание.

Имеющиеся цианистые электролиты для золочения делятся на три группы: щелочные, нейтральные и кислые.

*Щелочные электролиты* работают при  $\text{pH} = 11 \div 11,5$  и содержат, в зависимости от назначения, золото в пределах 0,5—15 г/л, свободный  $\text{KCN}$  в пределах 15—90 г/л и кислый фосфат калия как повышающую электропроводность добавку 50—100 г/л; температура электролиза 55—65° С.

В щелочных электролитах золото находится в виде комплексного одновалентного цианида  $\text{K} [\text{Au} (\text{CN})_2]$ . Осадки, получаемые из щелочных цианистых электролитов, обычно матовые; для получения покрытий большой толщины всегда требуется промежуточная крацовка. Кроме того, для получения осадков большой толщины необходима повышенная концентрация золота (8—12 г/л) и свободного цианида (70—90 г/л). Электролиз должен проводиться при высокой температуре (80—90° С), энергичном перемешивании и высоких плотностях тока (до 10 а/дм<sup>2</sup>). Даже при добавке блескообразователей в щелочных электролитах невозможно получать очень блестящие осадки при больших толщинах. Недостатком щелочных цианистых электролитов является накопление карбонатов, которые нужно периодически удалять. К преимуществам щелочных цианистых электролитов относится возможность получения осадков золота большой чистоты особенно в том случае, если электролит свежеприготовленный и концентрация свободного цианида достаточно высока (30—90 г/л). При большой концентрации  $\text{KCN}$  примеси неблагородных металлов не соосаждаются [11].

Щелочные электролиты работают с растворимыми золотыми анодами, так как содержание KCN в них высокое.

*Нейтральные цианистые электролиты* имеют  $pH = 6,5 \div 7,5$ , т. е. свободный цианид в них содержится в очень небольшом количестве (1—2 г/л). Для получения осадков золота большой чистоты нейтральная ванна используется мало, так как при низком содержании KCN возможно включение в осадок примесей неблагородных металлов (Cu и др.), накапливающихся в электролите при работе. Нейтральные электролиты находят широкое применение при золочении сплавом золото—медь, например в часовой промышленности, для получения блестящих осадков толщиной 20 мкм и более [24]. Кислотность в таких электролитах поддерживается добавлением фосфорной кислоты. Золото в нейтральных электролитах находится в виде одновалентного цианаурата  $K[Au(CN)_2]$ . Работа производится с нерастворимыми анодами. Нейтральные электролиты более производительны по сравнению с щелочными, так как выход по току в них близок к 100%, тогда как в щелочных электролитах он ниже 100% (70—80%). Кроме того, в нейтральных электролитах можно получать покрытия большей толщины без промежуточной крацовки, так как осадки золота в этом случае более гладкие. Существенным недостатком нейтральных электролитов является их нестабильность, что особенно отмечается при осаждении толстых осадков золото-медного сплава [25].

*Кислые электролиты*, имеющие распространение в настоящее время, работают при  $pH = 3—6$  и в большинстве случаев дают блестящие покрытия, особенно при добавке малых количеств некоторых металлов, таких, как Ni, Co, Zn, Cr, Sn и др. Кислотность в них поддерживается добавкой органических кислот — лимонной, винной и др. Свободный цианид отсутствует. Золочение при таком низком pH возможно ввиду того, что комплексный цианид золота в противоположность комплексным цианидам других металлов не разрушается при этих значениях pH. В работе [57] показано, что одновалентный комплекс  $K[Au(CN)_2]$  разлагается при pH около 3,0, давая желтого цвета цианид золота AuCN. Комплекс же трехвалентного золота  $K[Au(CN)_4]$  очень устойчив и не разлагается даже сильными кислотами. Вероятно, большая часть указанных в литературе кислых электролитов имеет в своей основе трехвалентный комплекс золота.

Так же как и в нейтральных, в кислых электролитах работают с нерастворимыми анодами, поэтому должно быть обеспечено постоянное корректирование ванны добавкой комплексного цианида золота.

В отличие от щелочных и нейтральных электролитов в кислых электролитах значительно более низкий выход по току, в основном он находится в пределах 30—40%, тогда как в первых двух случаях он лежит в пределах 80—100%. Разница в выходах по току может быть связана с тем обстоятельством, что кислые

электролиты в основном работают при более низких температурах ( $25^{\circ}\text{C}$ ) и повышенных плотностях тока ( $2,5 \text{ а/дм}^2$ ), что является главным их преимуществом по сравнению с щелочными электролитами. Покрытия, полученные из нейтральных и кислых электролитов, менее пористы, но по эластичности значительно уступают осадкам, полученным из щелочных электролитов.

К недостаткам кислых электролитов относится более низкая рассеивающая способность по сравнению с щелочным электролитом [18, 19] (рис. 23). Так, для кислого электролита рассеивающий индекс (табл. 9), предложенный для сравнения равномерности

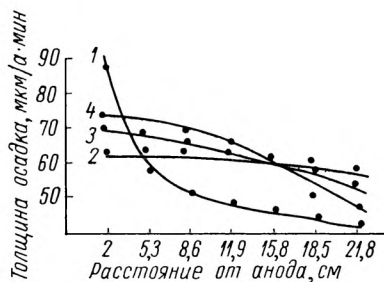


Рис. 23. Распределение золота на различно удаленных от анода катодах в кислом (кривая 1) и в щелочных цианистых электролитах (кривые 2, 3, 4 при  $D_k = 0,1; 0,2$  и  $0,4 \text{ а/дм}^2$ )

распределения осадков [55], равен 2,8, для нейтрального — 5,0, для щелочного — 7,0.

К числу нецианистых относятся следующие электролиты: железистосинеродистый, тиомочевинный и сульфитноэтилендиаминовый.

*Железистосинеродистый электролит* готовится на основе железистосинеродистого калия и хлорного золота, причем в результате реакций, проходящих при приготовлении, получается цианистый комплекс золота. Поэтому этот электролит обладает всеми ценными свойствами цианистых электролитов. Как отмечает ряд авторов

[12, 44, 60] вследствие того что железистосинеродистые электролиты не требуют цианистых солей, при приготовлении они более безопасны в работе. Накопление малых количеств ионов  $\text{CN}^-$  при работе не вызывает осложнений в производственных условиях, так как цианиды не обнаруживаются в сточных водах. Некоторые авторы считают, что осадки, получаемые из железистосинеродистого электролита, более мелкокристаллические и коррозионно-стойкие, во всяком случае замена ими цианистых электролитов вполне оправдывается, если принять во внимание их безопасность. Электролиты эти в настоящее время находят промышленное применение.

*Кислый тиомочевинный электролит* предложен для золочения электронатиранием [80]. Электролит содержит свободную соляную кислоту и тиомочевинный комплекс золота. Для стационарной ванны этот электролит непригоден, так как при работе ванны происходит постепенное падение выхода по току и ухудшение качества покрытий, вероятно вследствие влияния продуктов разложения тиомочевины у анода.

Французский патент 1961 г. предлагает также кислый тиомочевинный электролит, содержащий цианаурат калия, тиомочевину

Таблица 9

## Характеристика электролитов по равномерности распределения осадков

Электролит	Температура °С	Плотность тока а/дм <sup>2</sup>	Рассеиваю- щий индекс
Хромирование блестящее	37	11	0,4
Никелирование	24	0,5—1,5	1,2—1,1
Меднение кислое	24	0,1—0,4	2,6—1,2
Золочение кислое	32	1	2,8
Меднение цианистое	49	2	3,1
Золочение нейтральное	70	0,7	5,0
Золочение слабощелочное	32	0,7	6,3
Золочение щелочное	70	0,7	7,0

и иодистое соединение калия, дающий тонкокристаллические, плотные полублестящие осадки при 100%-ном выходе по току.

Нецианистый электролит золочения на основе сульфитного комплекса золота с добавкой динатрийэтилендиаминтетраацетата предложен в 1959 г. в патенте США. И. И. Гаврилова и А. К. Юдина [8] также исследовали электролит на основе сульфитного комплекса с добавкой этилендиамина. Этот электролит по рассеивающей способности близок к цианистому. Покртия имеют хорошее сцепление с основой при толщине 2,5 мкм, блестящие и обладают повышенной твердостью (110—120 кг/мм<sup>2</sup>).

Тиомочевинный электролит и электролиты на основе сульфита золота находятся в стадии изучения и промышленного применения, по-видимому, не имеют.

## 10. Электролитическое осаждение золота из цианистых электролитов

### Механизм осаждения из цианистого комплекса одновалентного золота

Золото в цианистых электролитах может находиться в форме двух комплексных анионов: трехвалентное в виде  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$  и одновалентное —  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ .

При анодном растворении металлического золота в цианистом калии образуется только одновалентный комплекс  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ . В случае приготовления из гремучего золота или  $\text{HAuCl}_4$ , как это в большинстве случаев производится на практике, помимо одновалентного комплекса может образоваться также и трехвалентный комплекс.

Таким образом, в обычных щелочных цианистых электролитах золото находится главным образом в одновалентном виде, хотя



не исключено присутствие некоторого количества и трехвалентного золота.

Несмотря на большое количество работ, посвященных технологии, механизм процессов, протекающих на катоде при электролитическом осаждении золота, до настоящего времени изучен весьма недостаточно. Так, кривые катодной поляризации, приведенные в отдельных работах, в некоторой степени объясняют

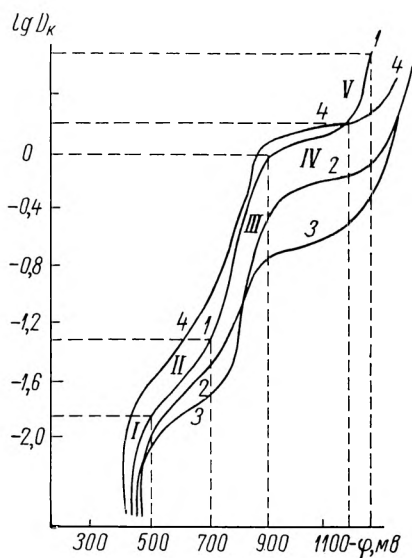


Рис. 24. Влияние разбавления электролита (в г/л) на катодную поляризацию:

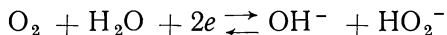
1 — основной раствор — 34 Au, 10 KCN, 34  $K_2CO_3$ ; 2 — двукратное разбавление; 3 — пятикратное разбавление; 4 — 30 Au, 4,3 KCN, 30  $K_2CO_3$ .

вопрос о совместном выделении золота с другими металлами (Cu, Co, Ni, Ag), но однако не дают исчерпывающей характеристики процессов, протекающих при катодном выделении золота [14, 72]. С этой точки зрения представляет интерес работа А. М. Молчадского и Р. М. Вишомирска [20], которая посвящена детальному исследованию катодной поляризации золота в цианистых растворах в зависимости от плотности тока, концентрации, температуры и интенсивности перемешивания электролита. Опыты производились в электролите, приготовленном анодным растворением, что исключало образование трехвалентного комплекса золота. Исходный раствор содержал: 60 г/л Au, 20 г/л свободного KCN и 30 г/л  $K_2CO_3$ .

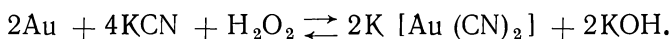
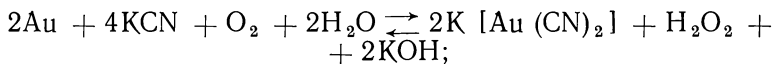
На рис. 24 показано влияние разбавления электролита на ход кривых поляризации. Кривые поляризации имеют пять участков: три вертикальных и два горизонтальных, причем с увеличением разбавления горизонтальные участки II и IV перемещаются в сторону более низких плотностей тока. Разбавление также приводит к сдвигу в сторону более отрицательных потенциалов III и V вертикальных участков кривой, в то время как вертикальный участок I сдвигается в положительную сторону. Уменьшение концентрации свободного цианида (кривая 4) сдвигает кривую в сторону более положительного потенциала, аналогично увеличению концентрации золота. Определение катодных выходов по току при постоянной величине потенциала на отдельных участках показало, что выход по току на I и II участке составляет 10—60%. После перехода на III участок кривой он заметно увели-

чивается, достигая 100%, на последнем участке, где наблюдается выделение водорода, снова падает, что вполне закономерно, так как часть тока затрачивается на выделение водорода. Разумеется, что снижение выходов по току на первых трех участках никак не может быть объяснено той же причиной, а должно быть связано с другими реакциями, идущими на катоде. Так как способ приготовления электролита исключал присутствие трехвалентного золота, то возможность его восстановления также исключалась.

Авторами также была отвергнута возможность снижения выхода по току за счет реакции ионизации кислорода у катода по реакции:



с образованием у поверхности электрода ионов гидроксила и перекиси водорода, так как расчет предельного диффузионного тока этой реакции показал очень малую величину, вследствие чего процесс этот не может существенно влиять на величину выходов по току. В связи с этим было предположено, что основным процессом, обуславливающим низкий выход по току, является реакция ионизации металла, согласно уравнениям:



Опытным путем было определено, что в растворе, содержащем 30 г/л Au и 4,3 г/л свободного KCN, в отсутствии поляризации золотой электрод растворяется со скоростью  $1,0 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>2</sup>, причем увеличение концентрации KCN до 66 г/л не влияет заметно на скорость ионизации. Следовательно, можно считать, что в разбавленных растворах цианистого калия скорость процесса растворения золота лимитируется лишь диффузией кислорода к поверхности электрода.

Если учесть величину скорости ионизации золота, не считая ее зависящей от катодной поляризации при потенциалах, соответствующих окончанию второй и началу третьей ветви кривой поляризации, то исправленный выход по току достигает 100%. Низкий выход по току на первых двух участках может быть объяснен, если допустить, что скорость процесса ионизации золота повышается при поляризации катода и тем в большей степени, чем меньше плотность поляризующего тока. Так как осаждение золота наблюдается на всех первых четырех участках кривой, авторами было сделано предположение, что горизонтальные участки II и IV соответствуют двум предельным токам процесса электроосаждения золота. Для выяснения природы обоих предельных токов было исследовано влияние на поляризацию скорости вращения катода (рис. 25).

С увеличением скорости вращения электрода, а следовательно, и скорости перемешивания электролита, кривые поляризации сдвигаются в сторону более положительных потенциалов, а обе площадки предельных токов сдвигаются в сторону более высоких плотностей тока. На основании полученных данных с учетом некоторых законов диффузионной кинетики, развитых Левичем, был сделан вывод, что оба предельных тока имеют диффузионный характер.

На рис. 26 показана зависимость катодной поляризации от температуры. С повышением температуры кривые поляризации

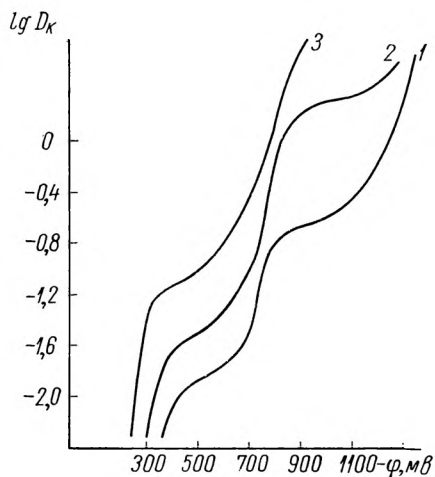


Рис. 25. Изменение катодной поляризации золота в электролите (в г/л) из 6,1 Au, 1,33 KCN (своб.) и 1,38  $K_2CO_3$  в зависимости от скорости вращения катода (в об/мин):

1 — 0; 2 — 682; 3 — 3960

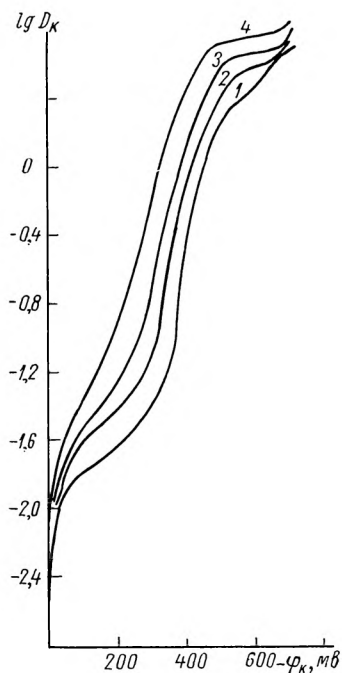


Рис. 26. Влияние температуры на катодную поляризацию в растворе из 60 г/л Au, 20 г/л KCN, 30 г/л  $K_2CO_3$ :

1 — 21° С; 2 — 34° С; 3 — 43° С; 4 — 51° С

сдвигаются в сторону более положительных значений, оба предельных тока увеличиваются. Кривые, показывающие зависимость скорости процесса от обратной температуры (рис. 27), имеют различный наклон в зависимости от величины потенциала, что говорит о сложном характере поляризации при осаждении золота. На основании этих кривых была вычислена величина эффективной энергии активации катодного процесса и построена кривая зависимости ее от потенциала (рис. 28). Были сделаны следующие предположения о характере поляризации на различных участках кривых поляризации. Малая величина энергии активации и незначительная ее зависимость от потенциала катода в области пер-

вого и второго предельных токов и четвертой ветви поляризационной кривой (данные по пятой ветви авторы не считают надежным из-за шероховатости поверхности катода) указывают на концентрационную природу поляризации в данном интервале потенциала и подтверждают вывод о диффузионной природе обоих предельных токов. Резкое изменение энергии активации между обоими предельными токами в области третьей ветви кривой свидетельствует о решающем значении химической поляризации в этой области потенциалов. Скачок энергии активации помимо этого может быть связан с затруднениями процесса

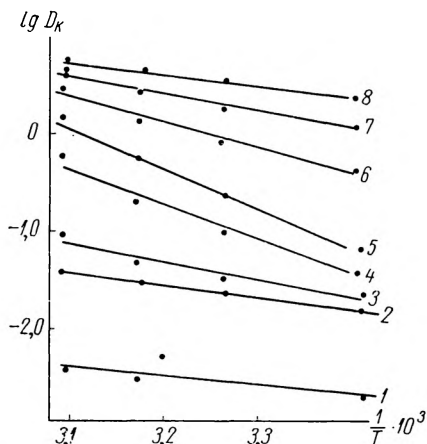


Рис. 27 Зависимость  $\lg D_K$  от  $\frac{1}{T}$  при  $\Delta E = \text{const}$ :

1 — 15 мв; 2 — 100 мв; 3 — 190 мв; 4 — 320 мв; 5 — 370 мв; 6 — 420 мв; 7 — 470 мв; 8 — 600 мв

потенциалов. Скачок энергии активации помимо этого может быть связан с затруднениями процесса

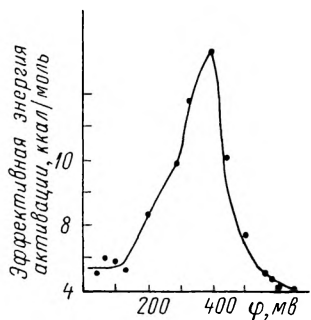
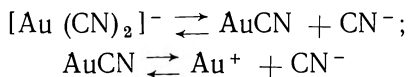


Рис. 28. Зависимость эффективной энергии активации от величины поляризации

электrokристаллизации на этом участке кривой. Это предположение авторы основывают на наблюдениях за внешним видом осадков золота. Так, на первых двух участках кривой покрытие желтое и полублестящее, при переходе на третью ветвь оно делается бархатистым с зеленым оттенком, а на пятой ветви коричневым и затем губчатым, что говорит о том, что процесс осаждения идет при плотности тока выше предельной. Учитывая диффузионную природу обоих предельных токов, авторы следующим образом характеризуют структуру соединений, диффузия которых к катоду обуславливает течение катодного процесса. Если принять, что второй предельный ток ограничен скоростью диффузии преобладающих в растворе анионов  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  к поверхности катода, то в таком случае первый предельный ток должен зависеть от концентрации ионов, содержащих меньшее число молекул адденда, на 1,5—2 порядка меньшей концентрации основных анионов. Такими анионами не может быть просто гидратированный ион  $\text{Au}^+$ , так как константа нестойкости аниона  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$   $K = 5 \cdot 10^{-39}$  и концентрация гидратированного иона очень мала ( $10^{-38}$ ). Поэтому

можно предположить, что первый предельный ток обусловлен скоростью диффузии частиц типа  $\text{AuCN}$  или  $\text{Au}_2(\text{CN})_2$ , концентрация которых в прикатодном слое в результате процесса ионизации золота должна быть больше, чем в основном растворе. Подтверждением этому могут служить результаты измерения стационарных потенциалов золотого электрода при различном содержании цианистого калия.

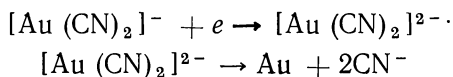
Считая, что реакция, определяющая потенциал электрода:



произвели расчет изменения потенциала в зависимости от изменения концентрации KCN. При этом оказалось, что экспериментальные величины потенциала тем ближе к расчетным, чем выше концентрация свободного KCN в растворе. При большой концентрации KCN (66 г/л) диссоциация иона  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  подавляется и потенциал электрода равен расчетному, соответственно концентрации ионов  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ .

При концентрациях KCN ниже 40 г/л экспериментальные данные находятся в области более положительных потенциалов по сравнению с расчетными, так как уменьшение концентрации приводит к сдвигу указанных выше реакций диссоциации  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  в правую сторону, вследствие чего повышается концентрация ионов с меньшим координационным числом и ионов свободного металла. В результате этого потенциал электрода смещается в положительную сторону. Процесс ионизации золота также способствует увеличению общей концентрации золота в прикатодном слое, тем самым увеличивая возможность образования частиц  $\text{AuCN}$ .

Таким образом, на основании проведенных исследований авторы следующим образом объясняют катодный процесс на различных участках поляризационной кривой: на первых двух участках кривой (рис. 24) при потенциале 0,4—0,6 в элементарном разряде участвуют соединения типа  $\text{AuCN}$  или  $\text{Au}_2(\text{CN})_2$ . На третьем и четвертом участках в пределах потенциала 0,7—0,9 в процесс осуществляется при разряде анионов  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ . На пятом участке протекает процесс выделения водорода и разряд  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  на предельном токе. В настоящее время более вероятным считается следующий механизм разряда из цианистых комплексов: под действием большого электрического поля в двойном слое у катода происходит адсорбция аниона  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ , ориентирующегося как диполь положительным концом к катоду, что и облегчает его разряд.



## Механизм осаждения из цианистого комплекса трехвалентного золота

В последнее время имеются патенты, дающие в составе электролитов, обычно кислых, цианистый комплекс трехвалентного золота. Сведений о свойствах этого комплекса и его поведении в электролитах до настоящего времени не было.

В своей работе [57] А. Кнодлер изучал поведение растворов тетрацианаурата в электролите, предложенном Морхеймом, содержащим комплекс трехвалентного золота. В табл. 10 показано влияние  $K_2CO_3$  на выход по току в цианистых электролитах, содержащих трехвалентный комплекс золота.

Таблица 10

**Выходы по току в цианистых электролитах, содержащих трехвалентный комплекс золота**

Температура электролита $t$ , °C	Плотность тока $D_K$ $a/\partial m^2$	рН электролита					
		без $K_2SO_3$			2 г/л $K_2SO_3$		
		11,9	11,9*	8,0	11,9	11,9*	8,0
20	0,2	68,6	257	67,3	83,2	230	116
	0,4	75,9	240	68,5	93,1	212	102
	0,6	83,2	155	77,8	90,2	146	107
	0,8	82,9	112	71,8	89,0	94,8	88,7
50	0,2	63,7	231	69,8	110	202	167
	0,4	79,0	267	79,5	127	238	145
	0,6	84,6	235	80,0	124	228	127
	0,8	86,6	171	83,2	121	166	121
70	0,2	121	258	67,3	195	189	191
	0,4	124	272	79,5	208	240	146
	0,6	121	200	81,6	190	231	126
	0,8	117	269	84,4	169	170	110

\* Электролит кипятился в течение 2 ч.

Авторы изучали катодные выходы по току в электролитах состава: 4 г/л  $NaAuCl_4 \cdot 2H_2O$ , 3 г/л  $KOH$ , 2,7 г/л  $KCN$  при рН 11,9 и 8 с добавкой и без добавки  $K_2SO_3$  и при различных плотностях тока; выходы по току рассчитывались на трехвалентное золото, т. е. электрохимический эквивалент для  $Au^{3+}$  был равен 2,451.

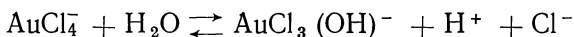
Высокие значения выходов по току (более 100%) показывают, что на катоде вместе с трехвалентным золотом разряжается и одновалентное. Нагревание в течение 2 ч (рН 11,9), а также электролиз при высокой температуре (70° С) способствуют восстановлению трехвалентного золота в одновалентное. Электролит при более низком рН = 8 (70° С) более устойчив к высокой температуре при отсутствии  $K_2SO_3$ , чем электролит при рН 11,9.

Трехвалентный комплекс золота, по-видимому, более устойчив при низких рН. Добавка  $K_2SO_3$  увеличивает количество одновалентного золота в электролите при рН 8, о чем свидетельствуют повышенные выходы по току (при 20, 50, 70° С).

Для выяснения характера процессов, идущих при электролизе в электролитах с комплексом трехвалентного золота, авторами было проведено исследование этого комплекса с применением потенциометрического метода титрования.

Были изучены кривые потенциометрического титрования раствора  $NaAuCl_4$  раствором  $KCN$  с индикаторным золотым электродом (рис. 29) и каломелевым электродом сравнения. При добавлении  $KCN$  к раствору  $NaAuCl_4$  лиганды хлорида вытесняются из комплекса, потому что тетрацианокомплекс  $[Au(CN)_4]^-$  более устойчив, чем хлорокомплекс. Конец перехода наблюдается по скачку потенциала золотого электрода, причем скачок этот происходит при добавлении эквивалентного количества  $KCN$ , соответствующего образованию  $[Au(CN)_4]^-$ .

Кривую изменения рН при титровании авторы объясняют следующим образом: раствор  $NaAuCl_4$  гидролизует, давая кислую реакцию в растворе



При титровании гидролизованной хлорокомплеск переходит в цианистый и в конечной точке наблюдается скачок рН при добавлении избытка  $KCN$ , имеющего щелочную реакцию.

Из растворов, содержащих только стехиометрические количества  $KAuCl_4$  и  $KCN$  соль  $K[Au(CN)_4] \cdot 15H_2O$  кристаллизуется в виде моноклинических бесцветных кристаллов. Эти кристаллы на воздухе постепенно теряют ассоциированную воду и становятся непрозрачными. В дальнейших исследованиях авторы использовали дважды перекристаллизованную соль, чтобы исключить присутствие хлоридов.

Комплекс  $[Au(CN)_4]^-$  очень устойчив, добавление сильных кислот не приводит к разложению. Так, 0,1 М раствор  $K[Au(CN)_4]$  в 1 н. растворе  $H_2SO_4$  начинает разлагаться с выделением желтого осадка  $AuCN$  только после восьми дней нагревания при 95° С. При кипячении с  $HCl$  происходит медленный переход в  $AuCl_4^-$ . Одновалентный комплекс золота  $[Au(CN)_2]^-$  значительно менее стоек и разлагается при рН 3,0 также с образованием желтого цианида золота.

Титрование щелочного раствора  $K[Au(CN)_4]$ , подкисленного избытком  $HCl$ , показало, что кислота  $H[Au(CN)_4]$  имеет константу диссоциации такую же, как и у  $HCl$ . Это согласуется с тем фактом, что раствор  $K[Au(CN)_4]$  показывает нейтральную реакцию.

Проведенное авторами потенциметрическое определение  $K[Au(CN)_4]$  и  $K[Au(CN)_2]$  отдельно и при совместном присутствии, с избытком  $KCN$  и без него дало возможность понять характер поведения  $[Au(CN)_4]^-$  в электролитах золочения. Метод титрования был основан на том, что серебро образует с  $[Au(CN)_4]^-$  и  $[Au(CN)_2]^-$  два комплекса, имеющие несколько различную растворимость. Потенциометрическое титрование производилось

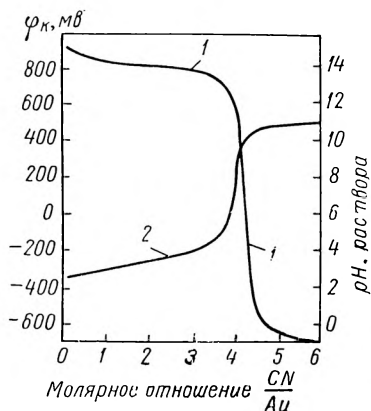


Рис. 29. Титрование раствора  $NaAuCl_4$  0,1  $M$  раствором  $KCN$  в атмосфере азота при  $25^\circ C$ :

1 — потенциал  $Au$ ; 2 —  $pH$  раствора

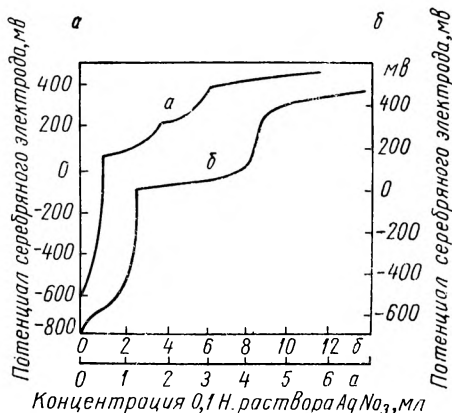


Рис. 30. Потенциометрическое титрование смесей:

$a$  — 0,0059 г  $KCN$ , 0,0288 г  $K[Au(CN)_2]$  и 0,0367 г  $K[Au(CN)_4]$ ;  $б$  — 0,0318 г  $KCN$  и 0,1087 г  $K[Au(CN)_2]$

0,1 н. раствором  $AgNO_3$ , с серебряным индикаторным электродом и каломелевым электродом сравнения.

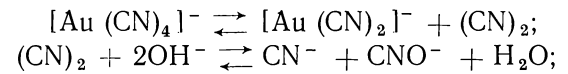
При потенциометрическом титровании раствора, содержащего  $KCN$  и  $K[Au(CN)_2]$ , получается кривая с двумя перегибами (рис. 30, кривая  $б$ ), соответствующая конечной точке титрования свободного цианида и затем двум конечным точкам совместного осаждения  $Ag[Ag(CN)_2]$  и  $Ag[Au(CN)_2]$ , произведения растворимости которых близки  $10^{-11,23}$  и  $10^{-10,34}$ .

Вычисление количества 0,1 н.  $AgNO_3$ , пошедшего на титрование  $K[Au(CN)_2]$ , может быть сделано вычитанием удвоенного количества раствора  $AgNO_3$  до первого скачка кривой из общего количества, пошедшего на титрование до второго скачка. При титровании смеси  $KCN$ ,  $K[Au(CN)_2]$  и  $K[Au(CN)_4]$  (кривая  $a$ ) имеет три скачка, соответствующих точкам титрования для  $KCN$ ,  $[Ag(CN)_2]^- + [Au(CN)_2]^-$  и  $[Au(CN)_4]^-$

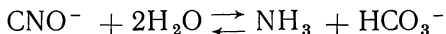


В присутствии хлоридов и фосфатов титрование не дает правильных результатов, так как произведения растворимости хлоридов и фосфатов серебра близки к произведению растворимости  $\text{Ag} [\text{Au} (\text{CN})_2]$  и  $\text{Ag} [\text{Au} (\text{CN})_4]$ .

Путем потенциометрического титрования раствором  $\text{AgNO}_3$  был исследован процесс разложения  $\text{K} [\text{Au} (\text{CN})_4]$  при нагревании до  $100^\circ \text{C}$ . При кипячении  $\text{K} [\text{Au} (\text{CN})_4]$  с водой должна протекать следующая реакция:



с образованием одновалентного комплекса золота и ионов цианида и цианата. Полученные при различном времени кипячения (от 0 до 29,5 ч) и pH 9,2 кривые титрования показывают, что содержание свободного цианида и одновалентного золота увеличиваются соответственно времени кипячения, причем к концу кипячения последний перегиб, соответствующий точке осаждения  $[\text{Au} (\text{CN})_4]^-$  делается мало заметным. Опыты показали, что сглаживание скачка потенциала может быть обусловлено накоплением в растворе цианата и аммиака, причем последний образуется по реакции



Был изучен также переход  $[\text{Au} (\text{CN})_4]^-$  в  $[\text{Au} (\text{CN})_2]^-$  при различных условиях (различных pH и температурах нагревания). Скорость разложения тетрацианаурата в сильной степени зависит от pH.

Согласно реакции разложения  $[\text{Au} (\text{CN})_4]^-$ , приведенной выше, скорость ее должна увеличиваться с увеличением концентрации ионов  $\text{OH}^-$ , т. е. в щелочной среде, что и наблюдалось в приведенных опытах. В нейтральных же и кислых растворах никакого восстановления трехвалентного золота не происходило даже после длительного нагревания.

В приведенной работе было изучено равновесие между металлическим золотом и трехвалентным комплексом  $[\text{Au} (\text{CN})_4]^-$  в присутствии свободного цианида. Взвешенная пластинка металлического золота площадью  $2 \text{ см}^2$  была помещена в 50 мл раствора, содержащего 0,01 М раствора  $\text{K} [\text{Au} (\text{CN})_4]$  и 0,04 М раствора KCN в запаянном сосуде, заполненном азотом. Для установления равновесия сосуд нагревался при  $50^\circ \text{C}$  в течение 48 дней. Результаты анализа раствора до и после выдерживания приведены в табл. 11.

В присутствии металлического золота и свободного цианида трехвалентный комплекс золота быстро разлагается с образованием одновалентного комплекса по реакции

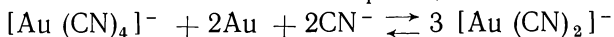


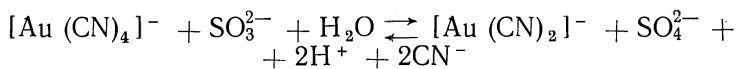
Таблица 11

Равновесные концентрации компонентов при взаимодействии золота и иона  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$

Компоненты	Количество компонентов, мл·моль		
	К началу опыта	К концу опыта	Изменение
$[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$	0,50	0	—0,50
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	0	1,42	+1,42
Au (растворившееся)	0	0,92	+0,92
$\text{CN}^-$	2,0	0,41	—1,59

Исходя из этого, в электролитах с трехвалентным комплексом золотые аноды применять не следует.

Как было выяснено авторами, восстановление трехвалентного золота при действии  $\text{K}_2\text{SO}_3$  может происходить в том случае, когда ионы  $\text{CN}^-$  уходят из реакции



В щелочных электролитах, содержащих свободный KCN, наличие иона  $\text{CN}^-$  сдвигает реакцию справа налево, т. е. практически восстановления не происходит. Это подтверждается данными табл. 10, если сравнить выходы по току с добавкой и без добавки  $\text{K}_2\text{SO}_3$ . Восстановление  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$  может происходить только в кислых или слабокислых растворах, где свободный цианид в небольшом количестве существует в виде мало диссоциированной HCN.

Были также сняты потенциостатические кривые потенциала — ток (рис. 31) в растворах  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$  и  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4]$  с добавкой свободного KCN и без него. Для измерений использовался платиновый катод.

Если судить по кривым с перемешиванием, то предельная плотность тока, при которой начинается выделение водорода для раствора трехвалентного золота, в три раза выше, чем у одновалентного. Из этого можно заключить, что  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$  и  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$

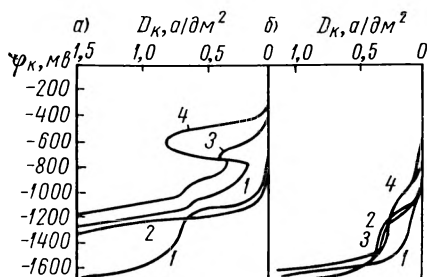


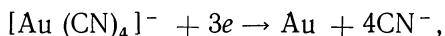
Рис. 31. Потенциостатические кривые ток — потенциал для растворов: а — с перемешиванием; б — без перемешивания.

1 — 0,02 М раствор  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$  и 0,02 М раствор KCN; 2 — 0,02 М раствор  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4]$  и 0,02 М KCN; 3 — 0,02 М  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4]$  без KCN; 4 — 0,02 М  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4]$  и фталат — буфер pH = 4,25

имеют почти одинаковые коэффициенты диффузии, так как теоретически на выделение золота из раствора  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$  должен пойти ток в три раза больший.

Точки на кривых рис. 31 указывают начало выделения золота. Ниже этих потенциалов золото не осаждается, а происходит восстановление трехвалентного золота в одновалентное, что особенно заметно на кривых с перемешиванием (кривые на рис. 31, а) для кислого (кривая 4) и нейтрального (кривая 3) растворов, не содержащих свободного цианида.

Кривые поляризации для кислого и нейтрального растворов  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$  находятся в области более положительных потенциалов по сравнению с кривыми для одновалентного комплекса (кривая 1). При этом на кривых для  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$  при возрастании отрицательного потенциала от 0 до 350 мВ происходит возрастание силы тока, который затрачивается на процесс восстановления  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$  до  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ . Затем при дальнейшем повышении отрицательного потенциала наблюдается начало выделения золота и резкое падение силы тока, что, по-видимому, связано с началом катодной реакции выделения золота из  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$



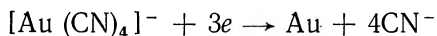
которая идет с большим перенапряжением, чем реакция катодного восстановления  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^- + 2e \rightarrow [\text{Au}(\text{CN})_2]^- + 2\text{CN}^-$

Кривые как для трехвалентного, так и одновалентного золота (при перемешивании), имеют три ветви. Для растворов трехвалентного золота первая ветвь кривой представляет собой кривую восстановления  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$  до  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ , вторая ветвь — кривую разряда трехвалентного золота из  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$  третья ветвь кривой представляет собой кривую совместного выделения водорода и золота. На кривой для одновалентного золота (рис. 31, а, кривая 1) первая ветвь кривой представляет собой процесс, идущий при более положительном потенциале с выделением золота, вторая ветвь — выделение золота из иона  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ , третья — совместного выделения золота и водорода.

Проведенное исследование позволило выяснить условия существования цианистых комплексов трех- и одновалентного золота, применяемых в настоящее время при электроосаждении золота. Комплекс трехвалентного золота образуется при медленном добавлении раствора цианистого калия к калиевой или натриевой соли хлорного золота. Комплекс этот очень устойчив в кислой среде даже при нагревании. Восстановление его до одновалентного происходит при высоких рН и нагревании. Добавки  $\text{K}_2\text{SO}_3$  в кислых и нейтральных электролитах также способствуют восстановлению.

В щелочных цианистых электролитах, работающих, как правило, при высоких температурах (60—70° С) и высоком рН (11—11,5) трехвалентное золото может присутствовать только в на-

чальный период их эксплуатации, в дальнейшем же происходит его восстановление. Необходимым условием при работе электролитов на основе  $K[Au(CN)_4]$  является применение высоких плотностей тока ( $1 \text{ а/дм}^2$  и выше), так как при более низких значениях  $D_k$  идет процесс восстановления  $[Au(CN)_4]^-$ , а осаждение золота происходит при более высоком потенциале по реакции



#### Составы электролитов и режимы электролиза

Как уже отмечалось, цианистые электролиты золочения в настоящее время разделяют на три группы: щелочные, нейтральные и кислые. Е. Паркер [68] дает следующую классификацию цианистых электролитов по кислотности (табл. 12).

Таблица 12

Основная классификация электролитов золочения по Е. Паркеру [68]

Составляющие электролита	Концентрация, г/л						
	Номера ванн золочения						
	1	2	3	4	5	6	7
Золото	2,0	1,0	8,0	4,0	22,0	8,0	15—30
KCN (свободный)	15,0	0,1—15	20	30	—	—	—
$K_2HPO_4$	15,0	15,0	20	30	—	30	—
$K_2CO_3$	—	—	20	30	—	—	—
$K_4[Fe(CN)_6]$	—	—	—	—	200	—	—
Цитрат аммония	—	—	—	—	—	—	25—50
pH	11—11,5	10—11,5	11—11,5	11—11,5	—	6,5—7,5	5—7

Ванны 1 и 2 являются типичными щелочными ваннами золочения, они могут применяться для получения подслоя под толстые покрытия или для осаждения декоративного золота. Ванна 2 с добавкой некоторого количества других металлов, таких как никель, кобальт, серебро, кадмий или медь, применяется для покрытий в ювелирной промышленности. Электролит 3 является типичным для толстослойного золочения (от 0,05 до 1 мм), в то время как электролит 4 предпочитается для ванн колокольного типа. Ванна 5 — железистосинеродистая ванна, применяется для скоростного золочения. Ванны 6 и 7 являются электролитами нейтрального и кислого золочения.

**Щелочные цианистые электролиты.** Основными составляющими щелочных электролитов являются: золото в виде одновалентного комплексного цианида  $K[Au(CN)_2]$  или  $Na[Au(CN)_2]$ , свободный цианистый калий и фосфаты, в основном двузамещенные. Помимо этого золотые электролиты содержат карбонат и иногда  $K_2SO_3$ . Последний вероятно добавляется как восстановитель трехвалентного золота, которое может присутствовать в свежеприготовленных электролитах. Карбонаты и фосфаты играют роль проводящих и отчасти буферных добавок. Как отмечает Б. Вулхорст [83], все указанные добавки вызывают повышение поляризации при осаждении золота и тем самым способствуют получению более мелкозернистых покрытий.

Щелочные ванны обычно работают при высоких температурах и с растворимыми анодами. Правда, в последнее время имеется тенденция во всех случаях заменять растворимые аноды нерастворимыми с постоянным корректированием электролита раствором одновалентного цианаурата. В связи с этим обсуждается вопрос о возможности применения при золочении натриевых солей, как цианида, так и проводящих добавок и золотых комплексов, которые, как известно, отрицательно влияют на растворимость золотых анодов, ввиду того что на анодах может образоваться пленка плохо растворимой соли  $Na[Au(CN)_2]$ . При работе с нерастворимыми анодами это затруднение отпадает, но тем не менее в концентрированных по золоту электролитах это обстоятельство нужно учитывать, так как растворимость натриевого и калиевого комплекса различна. Так, при  $20^\circ C$   $K[Au(CN)_2]$  имеет растворимость 150 г/л, при  $50^\circ C$  она составляет 385 г/л, тогда как для  $Na[Au(CN)_2]$  соответствующие величины растворимости равны 29,0 г/л и 63,0 г/л [83].

В присутствии свободного цианида, а также и при введении проводящих добавок растворимость золотых комплексов понижается. Так, в насыщенном растворе карбоната натрия концентрация золота уже не может быть выше 5—8 г/л. Таким образом, применение концентрированных по золоту электролитов вызывает необходимость использования калиевого цианистого комплекса и калиевых солей проводящих добавок, даже в случае работы с нерастворимыми анодами.

В зависимости от назначения щелочные ванны содержат от 0,5 до 15 г/л  $Au$  в виде  $K[Au(CN)_2]$  и 20—100 г/л проводящих добавок. Концентрация цианистого калия, по данным С. Л. Бауера [48], для получения гладких и мелкокристаллических осадков должна соответствовать соотношению концентрации золота и свободного цианида 1 : 20. Золочение в стационарных щелочных ваннах во избежание больших потерь золота обычно производится при сравнительно небольшом его содержании в электролите.

Обычно рекомендуется следующий состав электролита (в г/л) и режим процесса:

Золото	2—3
Цианистый калий (свободный) KCN	10—15
Поташ $K_2CO_3$	30—50
Плотность тока, $a/\partial m^2$ :	
$D_K$	0,13—0,14
$D_a$	0,2
Температура электролита, °C	60—70

Для получения покрытий большой толщины, например, при золочении зубных коронок [26] применение большого содержания свободного цианида, высокой температуры и энергичного перемешивания позволило повысить  $D_K$  до 10  $a/\partial m^2$ . При этом применяется следующий электролит (в  $g/l$ ) и режим процесса:

Дицианоаурат калия $K[Au(CN)_2]$	Не менее 5
Цианистый калий (свободный) KCN	70
Кислый сернистоокислый натрий $NaHSO_3$	35
Фосфорноокислый натрий $Na_3PO_4$	100
Температура электролита, °C	Близкая к кипению
Плотность тока $D_K$ , $a/\partial m^2$	До 10

В часовой промышленности для золочения деталей часовых механизмов используется следующий электролит ( $g/l$ ) и режим процесса:

Золото (в виде дицианоаурата калия) $K[Au(CN)_2]$	4—8
Калий цианистый (свободный) KCN	15—30
Фосфат натрия (двузамещенный) $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	25
Температура электролита, °C	50
Плотность тока $D_K$ , $a/\partial m^2$	0,1

Д. Фулк [53] приводит два состава электролитов, дающих мягкие матовые покрытия при толщине 10  $\mu m$ . Составы электролита ( $g/l$ ) и режимы процессов следующие.

1. Горячий электролит:
 

дицианоаурат калия $K[Au(CN)_2]$	6,0
цианистый калий (свободный)	15
температура электролита, °C	66
плотность тока $D_K$ , $a/\partial m^2$	0,2
2. Холодный электролит:
 

дицианоаурат калия $K[Au(CN)_2]$	12
цианистый калий (свободный) KCN	90
температура электролита, °C	25
плотность тока $D_K$ , $a/\partial m^2$	0,2

Другим автором [10] приводятся два электролита (в  $g/l$ ) и режимы для получения покрытий малой и большой толщины.

Электролит для получения тонких покрытий:	
дицианоаурат калия $K[Au(CN)_2]$	3—5
цианистый калий (свободный) KCN	3—6
плотность тока, $a/\partial m^2$ :	
$D_K$	0,2—0,3
$D_a$	0,2
Температура электролита, °C	60—70
Аноды	Золотые

## Электролит для получения покрытий большой толщины:

Электролит для получения покрытий большой тол- щины:	
дицианоаурат калия $K[Au(CN)_2]$	15—25
цианистый калий (свободный) $KCN$	8—10
поташ $K_2CO_3$	100
едкое кали $KOH$	1
плотность тока, $a/\partial m^2$ :	
$D_K$	2—4
$D_a$	1
Температура электролита, °C	55—60

Н. А. Смагунова [26] приводит следующие составы и режимы цианистых электролитов (в г/л) с органическими добавками для получения покрытий толщиной до 100—150 мкм:

1. Золото	18
Цианистый калий (свободный) $KCN$	120
Ванилин	0,3
Сернистокислый калий $K_2SO_3$	4
Углекислый калий $K_2CO_3$	25
Температура электролита, °C	80
Плотность тока $D_K$ , $a/\partial m^2$	0,5—2
Выход по току $\eta$ , %	100
Перемешивание	Механиче- ское или воздушное
2. Золото	20
Цианистый калий (свободный) $KCN$	70
Ализариновое масло, мл/л	0,5
Углекислый калий $K_2CO_3$	До 20
Температура электролита, °C	60—65
Плотность тока $D_K$ , $a/\partial m^2$	0,44—1,1
Выход по току $\eta$ , %	100

Технологические режимы золочения в щелочных цианистых электролитах очень ограничены по сравнению с кислыми и нейтральными электролитами. Катодная плотность тока находится в пределах 0,1—1  $a/\partial m^2$ , в зависимости от концентрации золота. Плотность тока, концентрация металла и интенсивность перемешивания подбираются таким образом, чтобы при заданной толщине получались гладкие плотные осадки с  $\eta = 95 \div 100\%$ . Температура электролита обычно поддерживается в пределах 55—70° C. Предпочитается механическое перемешивание, за исключением случаев, когда применяются низкие плотности тока (0,1  $a/\partial m^2$ ) или же осаждаются очень тонкие покрытия (0,5 мкм). Иногда применяется реверс, особенно при получении равномерных осадков большой толщины; обычно режим реверса

$$\frac{T_K}{T_a} = \frac{12}{1-2} \text{ сек.}$$

Приготовление щелочных электролитов в основном заключается в получении цианистого комплекса одновалентного золота. Последний можно готовить тремя способами: анодным растворе-

нием в цианистом калии [45], растворением гремучего золота в цианистом калии и непосредственным добавлением цианистого калия в хлорное золото.

*Анодное растворение металлического золота в цианистом калии* производится с применением пористых керамических сосудов — диафрагм для отделения катодного и анодного пространства. Пористые сосуды заполняют католитом — 3%-ным раствором КОН или 6—7%-ным раствором  $K_2CO_3$  и подвешивают на катодную штангу рабочей ванны. Катоды — стальные стержни — завешивают в католит.

В анодное пространство (рабочая ванна) наливается анолит — раствор с концентрацией 20—30 г/л цианистого калия. В качестве анодов применяется чистое золото (ГОСТ 6837—54) в виде пластин, завернутых в чехлы. Температура анолита должна составлять 70° С. Напряжение на ванне находится в пределах 2—8 в, в зависимости от сопротивления диафрагм. Анодная плотность тока поддерживается в пределах 1—1,5 а/дм<sup>2</sup>. При анодном растворении в KCN золото переходит в раствор в виде цианистого комплекса  $K[Au(CN)_2]$ .

*Другой способ* состоит в растворении гремучего золота в цианистом калии. Гремучее золото получается осаждением из раствора хлорного золота путем добавления аммиака.

Хлорное золото в случае отсутствия этого реактива может быть получено из металлического золота растворением последнего в царской водке (смесь концентрированных HCl и HNO<sub>3</sub> в соотношении 3 1). Для этого изрезанную на мелкие кусочки золотую фольгу в фарфоровой чашке растворяют в царской водке, взятой из расчета 10 мл на 1 г золота. Растворение и выпаривание ведут осторожно на водяной бане при температуре 70—80° С при постоянном помешивании до образования густой темно-желтой массы хлорного золота. Перегревание при этом недопустимо, так как может выпасть осадок нерастворимого AuCl. Полученное хлорное золото разбавляют пятикратным количеством воды и переводят в гремучее золото добавлением 25%-ного аммиака из расчета 10 мл NH<sub>4</sub>OH на 1 г Au, с последующим нагреванием для удаления избытка аммиака. Осадок гремучего золота (примерный состав  $Au(NH_3)_3(OH)_3$  отстаивают, отфильтровывают и промывают на фильтре горячей водой (осадок нельзя оставлять сухим, так как он взрывоопасен) и затем переносят с фильтра в раствор цианистого калия (15—20 г/л), в котором гремучее золото легко растворяется.

*Метод непосредственного получения комплекса из хлорного золота* заключается в следующем. Сиропообразную массу  $HAuCl_4$ , приготовленную из металлического золота, как описано выше, нейтрализуют раствором поташа до прекращения выделения пузырьков CO<sub>2</sub> и в нейтральный раствор добавляют раствор цианистого калия из расчета 3—4 г на 1 г золота.



Для приготовления комплекса рекомендуется использовать химически чистый цианистый калий. При отсутствии последнего можно применять технический KCN, но после предварительной обработки 40% его раствора кипячением в течение 1—2 ч с последующим фильтрованием. При очень загрязненном KCN рекомендуется также обработка активированным углем.

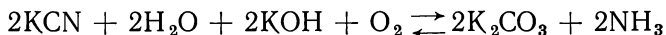
В случае применения технического цианистого калия помимо очистки рекомендуется [15] четырехкратная перекристаллизация полученного из гремучего золота цианистого комплекса золота, что особенно важно при осаждении блестящего золото-медного сплава.

Проводящие соли, такие как однозамещенные фосфаты, добавляются непосредственно в ванну растворенными в небольшом количестве воды.

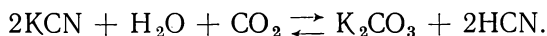
Корректирование щелочных цианистых электролитов благодаря тому, что они работают в большинстве с растворимыми анодами, не так затруднительно. Состав электролита в этом случае при правильно подобранном анодном режиме меняется в сторону некоторого увеличения концентрации золота, ввиду того, что анодный выход по току, составляющий обычно 100%, выше катодного, значения которого находятся в пределах 70—90%. При этом также уменьшается концентрация цианистого калия за счет превышения анодного выхода по току, а также в результате некоторого разложения, связанного с нагреванием. Поэтому обычно каждый день (после работы ванны в течение примерно 1 а·ч/л) производится корректирование электролита по золоту, т. е. разбавление его, если он обогащен золотом, или иногда добавление концентрата золота, если наблюдается истощение ванны. Корректирование по золоту можно исключить, если при работе завешивать наряду с растворимыми нерастворимые аноды (угольные или из нержавеющей стали), подобрав соотношение поверхностей таким образом, чтобы количество растворенного золота соответствовало количеству осажденного на деталях. Цианистый калий также добавляется ежедневно по результатам анализа.

Как уже отмечалось выше, свежеприготовленный электролит, как правило, разбавляется старым, так как в противном случае наблюдается сильное обогащение электролита золотом вследствие химического растворения анодов, сопутствующего электрохимическому процессу растворения.

В электролите золочения неизбежно накопление карбонатов, в результате разложения цианистого калия при высоких температурах, при действии углекислоты воздуха или кислорода:



при малом количестве щелочи в ванне идет реакция



Влияние высоких концентраций карбонатов (больше 100 г/л) является спорным. Многие электролиты для особых целей приготавливаются, как отмечает Е. Паркер [68], при содержании карбонатов 100—200 г/л. Было показано, что высокая концентрация карбонатов (150—200 г/л) изменяет кристаллическую структуру так, что осадок не может быть отполирован до высокого блеска.

Б. Остров и Ф. Нобель [64] показали, что добавка 60 г/л  $K_2CO_3$  понижает отражательную способность покрытий из цианистой ванны с добавкой кобальта почти до нуля. Другие авторы [68] нашли, что карбонаты в избытке 20 г/л дают грубые с измененной окраской покрытия при подвешивании в электролите под чистое золото. В таком электролите, если содержание  $K_2CO_3$  доходит до 50—75 г/л, концентрацию KCN нужно повысить до 10—20 г/л. Для удаления избытка карбонатов в качестве осаждающих агентов предлагается цианид бария и кислый фосфат кальция. Чтобы обеспечить хорошую фильтрацию, осаждение нужно производить из горячего раствора с медленным охлаждением. Вопрос о влиянии карбонатов на растворимость анодов является также спорным. Некоторые авторы отмечают [70], что в связи с накоплением карбонатов растворимость анодов уменьшается. Это, по-видимому, справедливо в том случае, если электролит, работающий при высокой температуре, приготовлен на цианистом натрии. В этом случае накопление карбонатов уменьшает растворимость  $Na[Au(CN)_2]$ , и пассивация анодов наступает уже при рабочих плотностях тока [83].

Другие авторы [11] в опытах на производственном электролите показали, что добавка карбоната калия до 90 г/л не влияет на анодный выход по току.

Более вероятно, что снижение растворимости анодов в отработанных электролитах связано с накоплением других продуктов окисления и разложения цианистого калия, таких как оксалата, формиата, цианата, мочевины, цианамиды и др., действие которых на катодный и анодный процесс пока не изучено.

Как отмечает Б. Вулхорст [83], если электролит приготовлен анодным растворением, то в нем не исключена примесь кремневой кислоты, выделяемая из диафрагмы. Накопление коллоидной взвеси кремневой кислоты вызывает пористость и образование дендритов. В этом случае, если электролит не очень старый, помогает обработка активированным углем.

Помимо случайных примесей металлов, появление которых связано с загрязнением применяемых солей, в электролите золочения неизбежно накопление примесей металлов, составляющих основу. Иногда эти примеси превышают концентрацию золота в электролите [11]. Особенно быстрое накопление металлов в электролите наблюдается при золочении деталей, имеющих внутренние полости или рельефную поверхность. В этом случае вследствие неравномерного распределения тока на поверхности

детали в первый момент электролиза сохраняются участки, еще не покрытые золотом и активно растворяющиеся в результате действия местных гальванических пар. Многие металлические примеси в малых количествах являются полезными, так как повышают твердость покрытий или их блеск. К таким металлам относятся Ni, Co, Cu, Sb, Sn, Zn и др. [69]. Однако количества большие, чем 1 г/л свинца, мышьяка или сурьмы уже будут способствовать образованию темных губчатых осадков.

Накопление меди в электролите приводит к соосаждению ее вместе с золотом, придающему покрытию розоватый оттенок. Осаждению меди с золотом способствуют [31, 36] высокая температура электролита, низкое содержание свободного цианида, повышенная плотность тока и низкая концентрация золота в электролите. Так, при содержании в электролите 2,5 г/л Au и 2,6 г/л Cu и 13 г/л KCN при  $D_k = 0,1 \text{ а/дм}^2$  осадки золота содержат 2% меди, а при  $D_k = 0,25 \text{ а/дм}^2$  — 9% меди. При том же составе электролита по золоту и меди понижение концентрации свободного цианистого калия от 16 до 7,8 г/л приводит к увеличению содержания меди в осадках от 9 до 17% (при  $D_k = 0,25 \text{ а/дм}^2$ ). При повышении температуры электролита от 40 до 70° С содержание меди в осадках увеличивается от 8 до 18% (при  $D_k = 0,5 \text{ а/дм}^2$ ).

При золочении серебряных или покрытых серебром предметов в электролите накапливается серебро, которое очень легко соосаждается с золотом, так как в цианистых растворах оно заметно более электроположительно, чем золото [32]. Даже при небольших содержаниях серебра в электролите (0,05—0,1 г/л) золотые покрытия содержат до 5% серебра. При этом цвет покрытия не меняется, но оно делается полублестящим и более твердым. При более высоких концентрациях серебра в электролите покрытия становятся светлее, приобретают зеленоватый оттенок. Серебро легко может быть удалено из ванны проработкой при  $D_k = 0,02$ — $0,05 \text{ а/дм}^2$  с энергичным перемешиванием.

Исследования, проведенные на стационарной производственной ванне [11], показали, что как анодный, так и катодный процесс зависят от продолжительности работы электролита. Так, в свежем электролите катодный выход  $\eta_k$  по току несколько падает с увеличением концентрации KCN, тогда как в отработанном он заметно возрастает (табл. 13).

Увеличение катодного выхода по току с ростом концентрации KCN в отработанном электролите связано с наличием примесей меди и цинка в электролите. Известно, что чем ниже концентрация свободного цианида, тем более возможно соосаждение с золотом других, присутствующих в электролите менее благородных металлов. И, наоборот, при высоких концентрациях цианида должно осаждаться чистое золото. Это заметно и по внешнему виду осадков, которые в отработанном электролите

имеют розовато-темный цвет при 10 г/л KCN, а при содержании его 20 г/л вид покрытий соответствует чистому золоту. Отсюда напрашивается вывод, что в отработанном электролите концентрация KCN не должна быть ниже 20 г/л.

Заметное влияние на катодный выход по току оказывает плотность тока. С увеличением  $D_k$  (от 0,14 до 0,2 а/дм<sup>2</sup>) катодный выход по току  $\eta_k$  падает с 90 до 74%, причем цвет покрытия делается более темным. Как отмечено, накопление карбонатов (до 90 г/л) незначительно влияет на выход по току, но отрицательно сказывается на качестве осадков, которые приобретают грязно-розовый оттенок.

Авторы показали, что анодный процесс также зависит от степени отработки электролита. Так, в свежем электролите пассивирование наблюдается только при низких температурах (50° С). В этом случае при концентрации 10 г/л KCN пассивирование наступает при всех исследованных плотностях тока.

Для этой же концентрации KCN в отработанном электролите пассивирование наступает при температурах 60 и 65° при  $D_a = 0,22$  а/дм<sup>2</sup>. При рабочих же температурах (60—70° С) в свежем электролите аноды растворяются без пассивирования при  $D_a = 0,2 \div 0,8$  а/дм<sup>2</sup>.

Наблюдаемое при этом обогащение электролита золотом связано с высоким анодным выходом по току, превышающим 100%, в результате побочного процесса химического растворения золота. На практике давно известно, что в свежеприготовленном электролите наблюдаются некоторые аномалии как в катодном, так и анодном процессах. Катодный выход по току в таком электролите заметно ниже, а анодный, наоборот, значительно превышает 100% (на 20 и даже 50%). Поэтому обычно свежий электролит разбавляют электролитом, уже работающим в течение некоторого времени. Отмеченные аномалии можно объяснить, если учесть, что при приготовлении золотого электролита, за исключением способа анодного растворения, всегда может образоваться некоторое количество комплекса трехвалентного золота —  $K[Au(CN)_4]$ . Катодный выход по току в этом случае и должен быть ниже, так как часть тока расходуется на восстановление трехвалентного золота, ввиду того, что рабочие плотности тока при щелочном золочении не достигают тех значений (1 а/дм<sup>2</sup>), при которых уже идет разряд

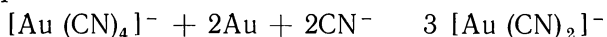
Таблица 13

**Влияние концентрации KCN на выход по току в свежем (3 г/л Au) и отработанном электролите (3 г/л Au, 2,34 г/л Cu, 2,46 г/л Zn, 0,25 г/л Fe, 58 г/л K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)**

Электролиты	Выход по току при концентрации KCN, г/л			Температура, °С	Плотность тока, а/дм <sup>2</sup>	
	10	15	20		$D_k$	$D_a$
Свежий	97,1	97,8	94,6	70	0,14	0,22
Отработанный	90,5	97,5	100	70	0,14	0,22

$[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$  до металлического золота [51]. В том случае, если этот разряд и протекает, выход по току при расчете на одновалентное золото будет в три раза ниже.

Высокие значения анодных выходов по току также связаны с присутствием трехвалентного золота, так как в этом случае на аноде может протекать реакция химического взаимодействия  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$  с металлическим золотом [57]



результатом которой является химическое растворение анода.

По мере отработки электролита трехвалентное золото восстанавливается и процессы на катоде и аноде стабилизируются.

В связи с неизбежностью накопления в процессе золочения примесей неблагородных металлов, авторы рекомендуют в стационарной ванне золочения повышенную концентрацию цианистого калия (не ниже 20 г/л). В этом случае исключается возможность соосаждения других металлов, отрицательно влияющих как на выход по току, так и на качество покрытия. Повышенная концентрация цианистого калия положительно влияет и на растворимость анодов, что особенно заметно в отработанном электролите. При этом также увеличивается срок службы электролита.

Рекомендуется следующий оптимальный состав (в г/л) и режим для золочения в стационарных ваннах:

Золото в виде $\text{K} [\text{Au}(\text{CN})_2]$ . . .	3—4
Цианистый калий (свободный) $\text{KCN}$	20—22
Температура электролита, °C	65—70
Плотность тока, $\text{a}/\text{дм}^2$ :	
$D_K$	0,13—0,20
$D_a$	0,2—0,25

В свежем электролите  $D_a$  может быть повышена до 0,8  $\text{a}/\text{дм}^2$ . При высокой растворимости анодов, в результате чего электролит обогащается, наряду с золотыми анодами рекомендуется завешивать угольные аноды или аноды из нержавеющей стали.

Золочение в барабанных и колокольных ваннах, как известно, занимает не малый удельный объем в общем процессе золочения, особенно при покрытии деталей электронной промышленности. В связи с этим в литературе опубликованы некоторые исследования. Так, Ф. Нобель, Б. Остров [65] исследовали факторы, влияющие на распределение металла при гальваническом золочении в барабанах. Исследовались электролиты различного состава: кислые, нейтральные и щелочные на основе  $\text{K} [\text{Au}(\text{CN})_4]$  — тетрацианаурата калия. Опыты проводились в горизонтальном шестигранном барабане размером 10×6,3 см с перфорацией «в елочку» со скоростью вращения 10 об/мин. Загружались 2300 стержней из никеля диаметром 0,71 мм и высотой 13 мм. Толщину покрытия измеряли с применением метода обратного рассеяния β-лучей. Для полной характеристики процесса опреде-

ляли также среднеквадратичное отклонение. Рассеивающая способность электролита определялась в ячейке Херинга.

Таблица 14

**Влияние рН электролита и толщины покрытия на равномерность распределения металла в барабанной ванне**

Тип электролита	pH	Темпера- тура, °С	Плотность тока $D_K$ , $a/dm^2$	Катод- ный вы- ход по ходу по току, η		Продолжи- тельность процесса, мин	Средняя толщина осадка, мкм	Среднеква- дратичное отклонение, δ
				%				
Кислый раствор	3,7	49	0,11	63,0	52,5	40	1,12	1,5
						60	1,22	2,9
						90	1,60	2,5
						120	2,96	2,5
Нейтральный слег- ка подкисленный рас- твор	6,0	60	0,11	84,2	78,5	25	0,96	7,0
						40	2,45	13,3
			0,43	85,9		60	2,57	11,5
						85	3,04	13,9
Нейтральный рас- твор	7,0	60	0,11	96,0	81,5	40	2,41	10,1
						10	2,47	17,5
Щелочно-цианистый раствор	10,8	60	0,11	65,8	54,0	60	2,38	13,6

Из полученных данных видно (табл. 14), что для кислых и нейтральных электролитов характерно возрастание неравномерности распределения металла с увеличением толщины покрытия. С повышением рН равномерность покрытия уменьшается, поэтому авторы считают, что наиболее целесообразно применять в барабанах кислые электролиты с рН = 3,7. Катодный выход по току, рассеивающая способность электролита и применяемая плотность тока непосредственного влияния на распределение металла не оказывают.

Золочение в колокольных ваннах производят как с растворимыми, так и с нерастворимыми анодами. В первом случае аноды завешиваются в ванну вне колокола. Благодаря перемешиванию аноды интенсивно растворяются, концентрация золота в электролите возрастает. Это влечет за собой необходимость частого корректирования электролита или изменение режимов покрытия, что в условиях производства затруднительно.

В случае золочения с нерастворимыми анодами, которые помещаются внутри колокола, электролит после каждой загрузки должен корректироваться добавкой золотого концентрата, в количестве, соответствующем затраченному на покрытие. На практике процесс этот весьма неустойчив, состав электролита после золочения колеблется по золоту в пределах 1—7 г/л вместо полагающихся 4 г/л, что несомненно связано с большими колебаниями расхода золота на детали. Такая неустойчивость процесса может быть вызвана присутствием в золотом концентрате трехвалентного комплекса золота и конечно примесей других металлов в самом электролите.

Для устранения указанных недостатков Я. Л. Зельцером<sup>[11]</sup> разработан и внедрен способ золочения мелких деталей в колокольной ванне, заключающийся в отработывании электролита до полного истощения. Состав электролита (в г/л) и режим золочения следующие:

Золото	4
Цианистый калий (свободный) KCN	20—25
Начальная катодная плотность тока	0,25—0,4
Температура электролита, °C	60—70
Средний катодный выход по току $\eta_k$ , %	60—75
Среднее время золочения	1 мкм за 10 мин
Материал анода	Угольная пластина
Рабочий объем ванны, л	6

Процесс золочения производится следующим образом. Перед каждой загрузкой в электролит добавляется в виде концентрата золото, необходимое для покрытия заданной поверхности деталей. Добавка производится в один или два приема таким образом, чтобы начальная концентрация золота в электролите была не более 4 г/л. При этом вторая порция концентрата вводится по истечении половины времени, потребного на золочение.

Содержание золота в концентрате составляет 65—70 г/л. После добавления всего золота электролиз ведут до начала вспенивания электролита, затем плотность тока снижают до 0,03—0,05 а/дм<sup>2</sup>, что обеспечивает полноту осаждения всего золота на деталях. Практически, после окончания процесса золочения концентрация золота в электролите равна нулю. Эта технология исключает перерасход золота на покрытие деталей, причем отклонения от заданной толщины не выходят за пределы допуска в  $\pm 10\%$ . Последующей обкаткой деталей в барабане стальными шариками в растворе мыльного корня покрытие уплотняется и имеет полублестящий вид. Метод золочения до полного истощения успешно применяется для регенерации золота из отработанных электролитов, тем самым просто разрешается вопрос утилизации использованных электролитов.

**Кислые и нейтральные электролиты.** Кислые электролиты в большинстве случаев помимо основного компонента — комплексного цианида золота — содержат органические кислоты и их соли, а также добавки других металлов, таких как Ni, Co, Cu, Zn, Cd, Sn, Ag и др. Кислые электролиты без добавок легирующих металлов встречаются редко.

Так, в литературе [13] приводится электролит, содержащий добавки фосфатов и аммония, дающий беспористые осадки с низким контактным сопротивлением. Состав электролита (в г/л) и режим процесса следующие:

Дицианоаурат калия $K[Au(CN)_2]$	1—100
Вторичный фосфат аммония $(NH_4)_2HPO_4$	5—500
Вторичный фосфат калия $K_2HPO_4$	5—500
pH	5,2—5,8
Температура электролита, °C	70—75

При содержании 7 г/л Au и соответственно 35 г/л фосфатов, pH = 5,2÷5,8, температуре 70—75° С при перемешивании  $D_k = 0,9 \text{ а/дм}^2$ . Аноды нерастворимые — платина или платинированный титан. Величина pH влияет на качество осадков. При pH больше 5,8 покрытия матовые, при pH ниже 4 покрытия делаются пористыми вследствие разложения комплекса золота и выпадения осадка  $AuCN$  в электролите. Допустимая плотность тока, позволяющая работать с высоким выходом по току, зависит от температуры и концентрации золота в электролите (рис. 32). Чем выше температура и концентрация золота, тем выше допустимая плотность тока. Так, при содержании 13,7 г/л Au и температуре 90° С плотность тока может быть увеличена до 2—3  $\text{а/дм}^2$ .

Е. Ринкер и Р. Дува [73] рекомендуют следующий электролит кислого золочения (в г/л) и режим процесса:

Дицианоаурат калия $K[Au(CN)_2]$	8,0
Цитрат натрия + лимонная кислота	80
pH	3,6
Температура электролита, °C	20
Плотность тока $D_k, \text{ а/дм}^2$	1

Кислотность электролита pH поддерживается добавкой лимонной кислоты.

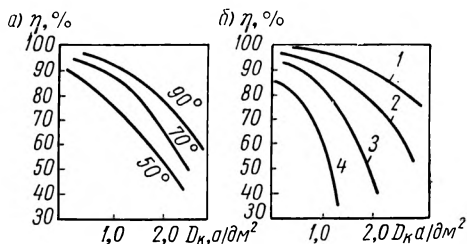


Рис. 32. Влияние плотности тока на выход золота по току при различной температуре и содержании 6,8 г/л Au, pH 5,5 и перемешивании электролита (а) и при  $t = 90^\circ \text{C}$ , pH 5,5, перемешивании и различной концентрации Au в г/л (б):

1 — 13,7; 2 — 6,8; 3 — 3,42; 4 — 1,71



Р. Дува [51] также предлагает кислый электролит с блескообразующими добавками со следующим составом (в г/л) и режимом процесса:

Дицианоаурат калия $K[Au(CN)_2]$	16,0
Лимонная кислота	55,0
Цитрат калия	135
Диметилгидразин	5
pH	4,2
Температура электролита, °C	70
Плотность тока $D_k$ , а/дм <sup>2</sup>	0,2

Г. П. Дезидерьев и Л. А. Таран [9] исследовали внутренние напряжения в осадках золота из кислого электролита, содержащего 8 г/л Au, 80 г/л лимонной кислоты (pH = 3—5) при различных режимах электролиза. По мере смещения потенциала в область более отрицательных значений внутренние напряжения в осадках возрастают, а в момент резкого изменения потенциала в области предельной плотности тока наступает и резкое изменение напряженности. С повышением температуры внутренние напряжения уменьшаются.

Приготовление кислых и нейтральных электролитов имеет свои особенности. Так, В. В. Саламандра [27] описывает способ приготовления электролита состава (в г/л):

Золото	2,5—3,5
Никель	3,0—3,5
Цинк	0,2—0,3
Лимонная кислота	80—100
pH	4,0—5,0

Комплексный цианид золота, необходимый для приготовления кислых и нейтральных электролитов, получается путем растворения гремучего золота в цианистом калии.

Избыток свободного цианида в полученном комплексе не должен быть выше 0,3 г/л, так как в противном случае наблюдается повышенная напряженность в осадках золота (трещины, шелушение). Отдельно готовится раствор органической кислоты (в данном случае лимонной) и нейтрализуется 10 %-ным раствором NaOH или KOH до нужного pH (по универсальной индикаторной бумаге). Соли никеля, цинка или другого металла, простые или комплексные (как указано в рецепте электролита) отдельно растворяются в воде и добавляются в нейтрализованный раствор лимонной кислоты, затем вводится приготовленный комплексный цианид золота. Следует отметить, особенно для электролитов с низким pH, необходимость обязательной нейтрализации органической кислоты перед сливанием всех растворов, так как иначе возможно разложение комплекса одновалентного золота, вследствие высокой кислотности. Последний, как отмечалось выше, стоек только при pH не ниже 3,0. Если полученный электролит

имеет рН выше требуемого, то снижение кислотности производится добавкой лимонной кислоты.

Так как электролит работает с нерастворимыми анодами, то концентрация золота в нем падает, причем нормальная работа ванны, как отмечает автор, возможна при снижении содержания золота до 1,0—1,5 г/л, после чего осадки делаются белыми и матовыми. После добавления концентрата до содержания золота 2,5—3,5 г/л цианистого золота электролит начинает работать нормально. При высокой концентрации золота в электролите (5 г/л и выше) получаются напряженные растрескивающиеся осадки.

Содержание никеля и цинка в растворе меняется мало. Концентрация лимонной кислоты определялась измерением рН электролита; при повышении рН до 5,5 добавляют лимонную кислоту в виде концентрированного раствора до рН = 4,0—4,5.

После корректировки ванны качество осадков улучшается.

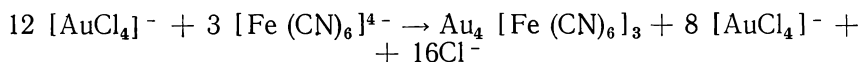
## 11. Электролитическое осаждение золота из нецианистых электролитов

### Железистосинеродистые электролиты золочения

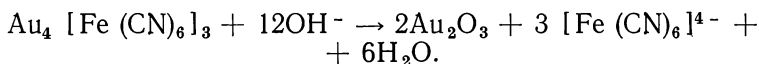
Железистосинеродистые электролиты золочения готовятся из хлорного золота,  $K_4 [Fe (CN)_6]$  и  $Na_2CO_3$  при кипячении. Большинство авторов считает, что золото в этом электролите присутствует в виде цианистого комплекса, но вопрос о валентности золота в комплексе до сих пор остается спорным. Так, например, Х. Павек и Р. Вайнер [70], В. И. Лайнер и Н. Т. Кудрявцев [17] считают, что большая часть золота в электролите находится в трехвалентной форме. Ж. Биллиер [5] придерживается противоположного мнения. А. Морхейм [60] исследовал процесс приготовления электролита при кипячении  $HAuCl_4$  с  $K_4 [Fe (CN)_6]$  без добавки соды, при рН < 6. Он предложил механизм реакций, происходящих при приготовлении электролита, и считает, что в железистосинеродистом электролите золото находится в виде трехвалентного цианида и восстанавливается электрохимически, проходя ряд промежуточных, далеко не идентичных стадий.

Роль  $K_4 [Fe (CN)_6]$  при приготовлении заключается в том, чтобы перевести железистосинеродистый, менее устойчивый комплекс золота, в форму трехвалентного цианистого комплекса. При этом  $K_4 [Fe (CN)_6]$  дает  $Fe^{2+}$ , которое постепенно освобождается при приготовлении электролита, образуя нерастворимые осадки; состав и цвет осадков зависят от соотношения количества реагентов ( $HAuCl_4$  и  $K_4 [Fe (CN)_6]$ ), валентности железа и рН. В зависимости от соотношения реагентов получаются растворы различного цвета: желтый, коричневый, зеленый или синий.

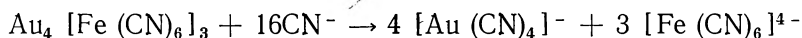
Если добавлено менее  $1/3$  эквимольного количества  $K_4 \times [Fe (CN)_6]$ , то при кипячении выпадает желтый осадок,  $Au_4 [Fe(CN)_6]_3$ , нерастворимый в воде и концентрированных кислотах:



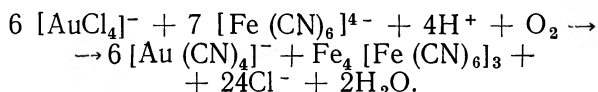
Желтый осадок темнеет, образуя предположительно при добавлении КОН окись золота



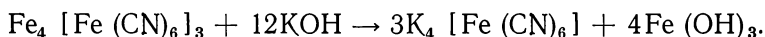
Желтый осадок растворяется также в KCN, образуя



Когда  $\text{HAuCl}_4$  кипятят с более чем эквимольным количеством  $\text{K}_4 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , то быстро образуется синий осадок, который выпадает в почти бесцветном растворе:



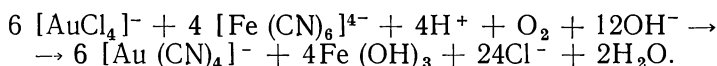
Последнее уравнение описывает переход  $\text{HAuCl}_4$  в трехвалентный цианидный комплекс, в виде которого золото присутствует в железистосинеродистом электролите. Когда добавляют КОН, синий осадок распадается, выпадает гидроокись железа и образуется  $\text{K}_4 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$ :



Таким образом, автор считает, что ион  $\text{Fe}^{2+}$  вследствие его неустойчивости медленно окисляется до  $\text{Fe}^{3+}$ , окисление ускоряется кипячением раствора. В зависимости от pH имеет место та или иная реакция:

1) если  $\text{pH} < 6$ , то при избытке  $\text{K}_4 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$  вновь образовавшиеся ионы  $\text{Fe}^{3+}$  будут реагировать, давая берлинскую лазурь;

2) если  $\text{pH} > 6$ , из берлинской лазури образуется  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Суммируя равенства при приготовлении электролита при  $\text{pH} > 6$ , предлагается следующая реакция:



Как видно из реакции, на каждый моль золота требуется только  $\frac{2}{3}$  моля  $\text{K}_4 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Авторы считают, что избыток  $\text{K}_4 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$  необходим только при работе с растворимыми анодами и при высоких плотностях тока, хотя он оказывает благоприятное действие и на внешний вид осадков. Вначале ванна не содержит цианида, но при работе с нерастворимыми анодами он накапливается, вследствие осаждения золота, причем на каждый моль последнего выделяется 4 моля KCN. При низкой концентрации золота в электролите (1 г/л), даже если разложится все золото, цианида будет

только 0,5 г/л. Этот электролит при добавлении буфера и проводящих солей использовался для осаждения золота.

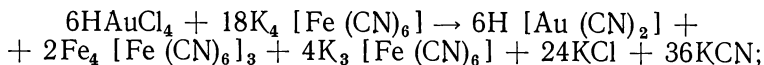
Предложенный механизм реакций не может вызвать возражений, если учитывать, что все они протекают при низком pH (<6,0). В этом случае существование комплекса трехвалентного золота вполне обосновано, так как последний очень устойчив в кислой среде, даже при длительном кипячении. Кипячение же после подщелачивания может вызвать восстановление золота в комплексе до одновалентного [60]. Электрохимическое восстановление при электролизе, как отмечает и сам автор, также приводит постепенно к переходу  $K[Au(CN)_4]$  в  $K[Au(CN)_2]$ .

В. Л. Хейфец и Э. И. Антоновская [44] придерживаются совершенно другой точки зрения на механизм реакций, происходящих при приготовлении электролита. Механизм, предложенный ими, иной, так как условие приготовления по их методике предусматривает длительное кипячение в щелочной среде, где трехвалентный комплекс существовать не может.

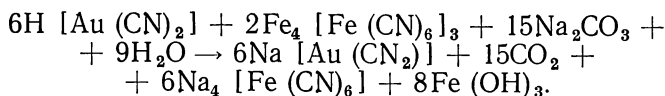
Исходя из величин окислительно-восстановительных потенциалов реакций  $Au^{3+} + 2e \rightarrow Au^{1+}$  и  $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$  и результатов как прямого, так и обратного потенциометрического титрования раствора  $HAuCl_4$  раствором  $K_4[Fe(CN)_6]$  в закрытом сосуде при отсутствии кислорода воздуха, авторы показали, что эквивалентная точка отвечает отношению  $K_4[Fe(CN)_6] : HAuCl_4 = 3 : 1$ , в то время как реакция  $Au^{3+} + 2Fe^{3+} \rightleftharpoons Au^{+} + 2Fe^{2+}$  требует соотношения 2 : 1.

Вероятно, что  $K_4[Fe(CN)_6]$  затрачивается еще на образование берлинской лазури, что подтверждается как окраской раствора при титровании (наличие ионов  $Fe^{3+}$ , не связанных в комплекс с  $CN^-$ ), так и выделением  $Fe(OH)_3$  при добавке щелочи.

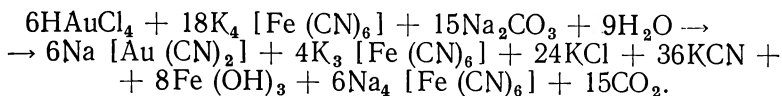
Авторы предлагают следующую схему реакции:



при добавлении соды



Суммарная реакция:



Исходя из приведенной схемы реакции, отношение  $K_4[Fe(CN)_6] : HAuCl_4$  составляет 3 : 1, или, если это перевести на граммы: на 1 г Au 6,5 г  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ , при этом на 1 г Au

образуется 1,3 г  $K_3 [Fe (CN)_6]$ . Последнее соотношение хорошо подтверждается анализами, проведенными авторами. Анализом подтверждается и наличие KCN в электролите. Исходя из состава электролита, авторы предполагают протекание в электролите следующих реакций на катоде:

- 1)  $[Fe(CN)_6]^{3-} + e \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-} + 0,36 \text{ в};$
- 2)  $[Au(CN)_2]^- + e \rightarrow Au + 2CN^- - 0,6 \text{ в};$
- 3)  $H_2O + e \rightarrow \frac{1}{2} H_2 + OH^- \text{ при } pH = 14 - 0,826 \text{ в.}$

Путем снятия кривых поляризации (рис. 33, 34), авторы установили наличие двух площадок предельного тока, соответствующих первым реакциям.

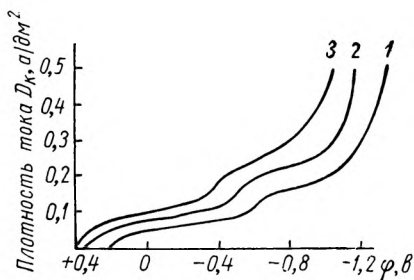


Рис. 33. Кривые катодной поляризации в железистосинеродистых электролитах золочения при различных температурах (в °C):

1 — 18; 2 — 50; 3 — 70

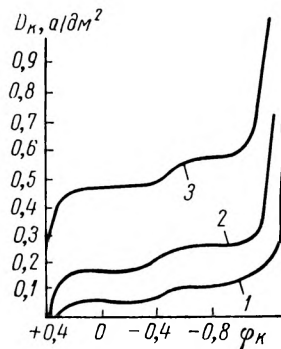


Рис. 34. Кривые катодной поляризации в железистосинеродистых электролитах золочения при различной концентрации  $K_4 [Fe (CN)_6]$  в г/л:

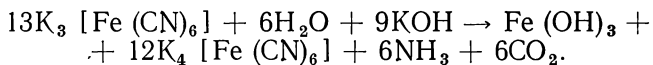
1 — 1,7; 2 — 5,0; 3 — 15,0

При комнатной температуре восстановление  $[Fe (CN)_6]^{3-}$  начинается при потенциале  $+0,2 \text{ в}$ , а при  $50$  и  $70^\circ \text{ C}$  — при потенциале  $+0,4 \text{ в}$ , причем с повышением температуры растет скорость восстановления, вследствие увеличения скорости диффузии. Аналогичное явление — увеличение высоты подъема первого участка кривой (восстановление  $K_3 [Fe (CN)_6]$ ) — происходит при увеличении концентрации  $K_3 [Fe (CN)_6]$  в растворе. Второй участок кривой поляризации соответствует восстановлению  $[Au (CN)_2]^-$ , которое при  $18^\circ \text{ C}$  начинается при потенциале  $-0,6 \text{ в}$ , при  $50^\circ \text{ C}$   $-0,5 \text{ в}$  и при  $70^\circ \text{ C}$   $-0,35 \text{ в}$  (рис. 33). Выделение водорода наступает в зависимости от температуры при  $(-0,7) \div (-1,0) \text{ в}$ .

Авторы показали (рис. 35), что кривая выхода по току в обычном электролите имеет максимум при  $0,15\text{--}0,18 \text{ а/дм}^2$ , т. е. при потенциалах второго подъема кривой до достижения предельного тока по золоту. После достижения площадки предельного тока по золоту выход по току падает, вследствие увеличения скорости выделения водорода.

Таким образом, судя по приведенным данным присутствие  $K_3 [Fe (CN)_6]$  в электролите неизбежно, причем низкие выходы по току, по-видимому, могут быть связаны именно с восстановлением его у катода, которое происходит при более положительном потенциале.

После кипячения электролита в течение 4 ч выход золота по току достигает максимального значения, что объясняется уменьшением концентрации  $K_3 [Fe (CN)_6]$ . Было показано, что в щелочных растворах при температуре  $70^\circ C$  происходит разложение  $K_3 [Fe (CN)_6]$  по схеме:



Другие авторы [78] исследовали влияние переменного и реверсивного тока на осаждение золота из железистосинеродистого электролита состава (в г/л):  $2,65 NaAuCl_4$ ;  $15 K_4 [Fe (CN)_6]$ ;  $15 Na_2CO_3$ ; pH не ниже 10. При осаждении из такого электролита при температуре  $50-70^\circ C$  на постоянном токе высококачественные осадки получались при  $D_k$  от  $0,24$  до  $0,8 \text{ а/дм}^2$ . Выходы по току находились в пределах 35—40%. Максимальный блеск покрытий получался при  $D_k 0,32 \text{ а/дм}^2$  и соответствовал примерно 60% зеркальной отражательной способности. По коррозионной устойчивости, твердости и другим свойствам осадки были близки к осадкам из цианистых электролитов.

Применение реверсивного тока с отношением катодного и анодного периода равным  $13 \text{ сек} : 1 \text{ сек}$  позволило увеличить  $D_k$  до  $1,6 \text{ а/дм}^2$ . Полученные осадки были более мелкокристаллическими и имели повышенную твердость и отражательную способность. Положительное влияние реверсивного тока объясняется тем, что в анодный период происходит частичное растворение осажденного металла на электрополировочном режиме, что способствует получению более мелкокристаллических и гладких осадков.

Применение асимметричного тока, который получался наложением переменного тока с частотой  $50 \text{ гц}$  на постоянный при отношении плотностей тока 1 : 4, также позволило повысить  $D_k$  до  $1,3 \text{ а/дм}^2$ , причем твердость осадков, отражательная способность и выходы по току увеличились, но пористость осадков не изменилась.

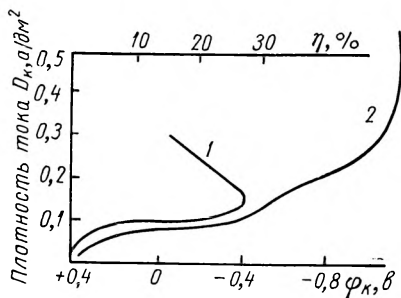


Рис. 35. Кривые катодной поляризации (2) и зависимости выхода по току от плотности тока (1) в железистосинеродистом электролите золочения

На основании изучения кривых поляризации, снятых в данном электролите, авторы показали, что механизм реакций, идущих на катоде, полностью согласуется с положениями, выдвинутыми В. Л. Хейфецем и Э. И. Антоновской.

Железистосинеродистые электролиты, применяемые в промышленности, имеют различные составы в зависимости от концентрации золота в них. Так, имеются электролиты с концентрацией хлорного золота от 2,65 г/л до 50 г/л.

Как правило, железистосинеродистые электролиты работают с нерастворимыми анодами. Но Х. Павек и Р. Вайнер [70], исследуя анодный процесс (рис. 36) в электролитах с различной концентрацией золота, показали, что при низком содержании золота и  $K_4[Fe(CN)_6]$  растворение золота происходит с значительно большей анодной поляризацией, чем в электролите с концентрацией  $HAuCl_4$  — 50 г/л.

В ванне с низкой концентрацией золота при повышении и плотности тока наблюдается быстрый рост потенциала до значений, соответствующих потенциалу выделения кислорода, т. е. анод ведет себя как нерастворимый. С другой стороны, в электролите с большой концентрацией  $HAuCl_4$  (50 г/л) потенциал анода почти не меняется до значений  $D_k = 10 \text{ а/дм}^2$  и находится в области менее положительных значений (0,4 в). Поэтому в таких ваннах допускается работа с растворимыми анодами. Для активирования анодов в настоящее время рекомендуется добавка в железистосинеродистые электролиты золочения роданистого калия и иногда сегнетовой соли (при работе с реверсированием тока).

Ниже приведены составы (в г/л) и режимы работы железистосинеродистых электролитов, рекомендуемых для осаждения золотых покрытий:

Хлорное золото $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$	2,65
Железистосинеродистый калий $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$	15
Углекислый натрий $Na_2CO_3$	15
Температура электролита °C	18—25
Плотность тока $D_k, \text{а/дм}^2$	0,1
Аноды	Нерастворимые, платиновые.

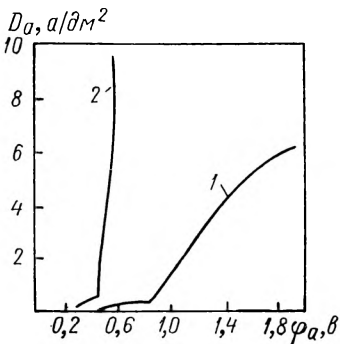


Рис. 36. Анодная поляризация при золочении из электролита различной концентрации золота и  $K_4[Fe(CN)_6]$  (в г/л):

1 — 2,65  $HAuCl_4$  и 15  $K_4[Fe(CN)_6]$ ;  
2 — 50  $HAuCl_4$  и 200  $K_4[Fe(CN)_6]$

# Электролит, предложенный Х. Павеком:

Хлорное золото $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	50
Железистосинеродистый калий $\text{K}_4 [\text{Fe} (\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	200
Углекислый натрий $\text{Na}_2\text{CO}_3$	50
Температура электролита, °C	70
Плотность тока, $\text{a}/\text{дм}^2$ :	
$D_{\kappa}$	4—6
$D_a$	1—1,5
Аноды	Раствори- мые

При охлаждении ванны выпадают кристаллы солей, которые растворяются при нагревании. Так как анодный выход по току  $\eta_a$  меньше  $\eta_{\kappa}$ , электролит обедняется золотом. Корректирование производится периодической добавкой золотосодержащей соли, которая готовится следующим образом: в 1 л кипящей воды растворяют 500 г  $\text{K}_4 [\text{Fe} (\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и добавляют хлорное золото до тех пор, пока не прекратится выпадение берлинской лазури. Для разложения последней добавляют примерно 40 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , при этом вся берлинская лазурь разлагается с выделением  $\text{Fe} (\text{OH})_3$ , который после отстаивания на горячей плитке быстро отфильтровывают. После охлаждения в растворе выпадает белый осадок, содержащий примерно 52—55% золота. В. А. Ильным [12] предложен другой состав электролита (в г/л):

Золото металлическое в виде $\text{HAuCl}_4$ . . . . .	4,0
Железистосинеродистый калий $\text{K}_4 [\text{Fe} (\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	200
Углекислый натрий $\text{Na}_2\text{CO}_3$	65
Роданистый калий $\text{KCNS}$	100
или	
Сегнетова соль $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	60—70

## Режим процесса:

Температура электролита, °C	50—60
Плотность тока, $\text{a}/\text{дм}^2$ :	
$D_{\kappa}$	0,2—0,3
$D_a$	0,1—0,15
Реверсирование тока $T_{\kappa}$ $T_a$	10 1

Железистосинеродистые электролиты обычно готовятся следующим образом: отдельно растворяют  $\text{K}_4 [\text{Fe} (\text{CN})_6]$  и соду, затем сливают растворы вместе, доводят до кипения и добавляют подогретый раствор хлорного золота.

Для разложения образовавшегося при приготовлении  $\text{K}_3 [\text{Fe} (\text{CN})_6]$  и улучшения качества покрытий приготовленный электролит кипятят 4—6 ч. При этом в результате уменьшения концентрации  $\text{K}_3 [\text{Fe} (\text{CN})_6]$  выходы по току повышаются.

Корректирование электролитов при работе заключается в добавлении концентрата, приготовленного из золотосодержащей соли, как описано выше.



## Нецианистый этилендиаминовый электролит золочения

Этилендиаминовый электролит золочения был исследован и опробован И. П. Гавриловой и А. К. Юдиной [8].

Авторами рекомендован для осаждения следующий состав электролита (в г/л):

Золото (в виде сульфитного комплекса)	3—5
Этилендиамин (20%-ный раствор), мл/л	30—90
Аммоний сернокислый $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	10
Натрий сернокислый $\text{Na}_2\text{SO}_4$	10
Плотность тока, $\text{a}/\text{дм}^2$ :	
$D_K$	0,8
$D_a$	0,5
Температура электролита, °С	40
Скорость вращения катода, об/мин	40

Сульфитный комплекс золота готовится растворением гремучего золота в насыщенном растворе сульфита натрия с нагреванием в течение 6—8 ч при 80° С. Раствор комплекса должен быть бесцветным. Для повышения устойчивости комплекса (он быстро разлагается при нагревании) были опробованы некоторые добавки. Было установлено, что при добавлении этилендиамина устойчивость электролита значительно повысилась, а введение сернокислых солей аммония и натрия заметно улучшило равномерность покрытия и устранило дендритообразование.

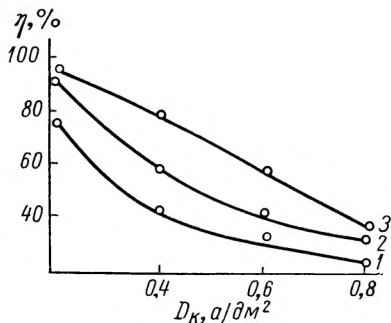


Рис. 37. Зависимость выхода по току от плотности тока и температуры электролита (4 г/л Au, 10 г/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$ ; 10 г/л  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ):

1 — 20° С; 2 — 40° С; 3 — 60° С

Авторами исследована зависимость катодного выхода по току от концентрации золота и этилендиамина в электролите от плотности тока и температуры.

С уменьшением концентрации золота в электролите от 8,0 до 1,5 г/л выход по току  $D_K = 0,8 \text{ a}/\text{дм}^2$

снижается с 76 до 17%. С понижением плотности тока и повышением температуры выход по току увеличивается (рис. 37). Максимальный блеск покрытия наблюдается при концентрации золота 3—4 г/л. С увеличением концентрации этилендиамина в электролите катодный выход по току падает, но качество покрытий улучшается.

На основании проведенного исследования оптимальная концентрация этилендиамина в электролите принята равной 70 мл/л, температура электролита 40° С,  $D_K = 0,4 \div 0,8 \text{ a}/\text{дм}^2$ .

При работе с этилендиаминовым электролитом применяются нерастворимые аноды, причем во избежание разложения этилендиамина на аноде анодная плотность тока не должна превышать  $0,5 \text{ а/дм}^2$ .

Покрyтия из этилендиаминового электролита более блестящие, чем из цианистого, но при толщине  $1 \text{ мкм}$  они более пористые. Пористость покрытия уменьшается с уменьшением содержания золота в электролите и рабочей плотности тока. Твердость покрытий из этилендиаминового электролита составляет  $110\text{—}120 \text{ кг/мм}^2$ . Покрытие хорошо сцепляется с основой и при толщине  $25 \text{ мкм}$  блестящее.

## 12. Технологические особенности золочения

### Подготовка поверхности

При осаждении золотых покрытий качество сцепления зависит от материала основы и способа ее подготовки. Так, С. И. Березина и С. А. Горбачук [4] исследовали влияние катодного водорода на структуру и свойства золотых гальванических покрытий.

Авторы утверждают, что структура и свойства золотых покрытий зависят от состояния основы. Водород, адсорбированный основой, регулирует процесс осаждения металла: если осаждение ведется на основу, уже поглотившую водород, то происходит своеобразное его дозирование, которое может осуществляться двумя путями:

- 1) продвижением адсорбированного основной водорода через растущий осадок к поверхности электрода;
- 2) торможением проникновения водорода, разряжающегося совместно с металлом в основу.

Характер распределения водорода, разряжающегося совместно с металлом оказывает влияние на структуру и его физико-химические свойства. Так, например, осадок на латуни получился более мелкокристаллическим после того, как ее подвергли катодной обработке в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Аналогичную картину авторы наблюдали раньше при осаждении никеля на платину.

При введении в электролит золочения цианистых комплексов Ni разряд водорода на катоде облегчается: так, при  $D_k = 2 \text{ ма/см}^2$  в электролите без Ni  $\eta = 100\%$ , а с Ni  $\eta = 97\%$ . Наличие ионов  $\text{Ni}^{++}$  в двойном слое снижает энергию активации  $\text{H}_2$ ; это проявляется в сдвиге потенциала в положительную сторону. Цианистый комплекс Ni содержит во внутренних сферах координированные молекулы воды, а поляризация этих молекул центральными атомами Ni ослабляет связь O—H, что и облегчает разряд  $\text{H}_2$ .

Водород, выделяющийся одновременно с Au в присутствии ионов Ni, прочнее связывается с металлом; по-видимому, в этом случае происходит быстрое поглощение  $\text{H}_2$  глубинными слоями металла и уменьшение его содержания на поверхности. Авторы

считают, что значительное повышение поверхностной микротвердости золотых осадков, полученных в присутствии  $H_2$  и ионов  $Ni$ , является не следствием образования сплава золото—никель, так как никель в осадке практически не обнаружен, а является следствием влияния адсорбированного  $H_2$ .

Золото дает хорошее сцепление с основой из меди, латуни и серебра. При осаждении же на более электроотрицательные металлы, такие как никель и его сплавы — ковар, пермаллой, нержавеющие стали, требуется специальная подготовка. Обычно на эти материалы наносится подслои из медной цианистой ванны. В. И. Лайнер [18] показал, что в этом случае подслои бронзы из цианистой ванны дает лучшие результаты, так как осадки золота получаются менее пористыми.

Е. Паркер отмечает [68], что золото можно осаждать на свежее никелевое покрытие только с предварительным активированием в 25%-ном растворе  $HCl$  (по объему). Полированный же никель и его сплавы (ковар, монель, инкопель, алюмель и хромель) требуют кислого травления и обработки в растворе  $NiCl_2$ . В кислых электролитах обработка в растворе  $NiCl_2$  обычно не нужна. Как отмечает автор, модифицированные сплавы меди, содержащие бериллий или теллур, и свинцовистые латуни очень чувствительны к горячему щелочному обезжириванию. Чтобы повысить сцепление с покрытием, обезжиривание нужно производить при более низких температурах, щелочности, концентрации компонентов раствора и плотности тока, чем для обычной меди и латуни. Непосредственно после обезжиривания деталь должна быть хорошо промыта и затем погружена в кислый раствор, дающий легко растворимые соли с компонентами обезжиривающего раствора. После тщательной промывки наносят подслои из медной цианистой ванны с добавкой сегнетовой соли, содержащей менее 8 г/л свободного цианида и 20—30 г/л меди. Кислотность электролита не выше 11,5, и температура не больше 55° С.

Золото является катодным покрытием, т. е. оно более электроположительно, чем основа и поэтому коррозия при наличии пор в покрытии будет происходить за счет металла основы. Таким образом, защитная способность золотых покрытий зависит от их пористости. Ввиду этого особое значение приобретает также качество механической подготовки поверхности покрываемого материала. К причинам, вызывающим пористость золотых покрытий, относятся дефекты, связанные с природой самого материала, его физическими свойствами, или дефекты, получаемые при механической обработке — штамповке, прокате и т. п. Эти дефекты не только увеличивают пористость покрытия, но и способствуют отслаиванию покрытий. Детали, которые проходят термическую обработку до нанесения покрытия, должны быть перед нагреванием тщательно очищены как от неорганических, так и от органических пленок.

**Электролитические способы.** Золото из отработанного электролита выделяют осаждением его на вращающемся катоде [15] из нержавеющей стали марки 1Х18Н9 или на неподвижном катоде при перемешивании. Плотность тока при выделении составляет  $0,1\text{--}0,3\text{ а/дм}^2$  при температуре электролита  $70\text{--}80^\circ\text{С}$ . После осаждения электролит пропускают через ионообменную колонку для извлечения остатков золота. Катодный осадок золота снимают с катода, затем растворяют в царской водке, выпаривают, осаждают аммиаком в виде гремучего золота, которое затем после отфильтровывания и промывки горячей водой растворяется в KCN: полученный комплексный цианид золота используется для приготовления или корректирования электролита.

Имеется другой способ утилизации золота из отработанного электролита, предложенный Я. Л. Зельцером [11], заключающийся в переработке электролита в колокольной ванне, работающей по методу полного истощения. Подлежащий утилизации отработанный электролит разбавляется свежим и затем после анализа на содержание золота корректируется концентратом таким образом, чтобы общее содержание золота в ванне составляло количество, требуемое для покрытия деталей. Электролиз ведется при рабочих плотностях тока, указанных по технологии до начала выделения пузырьков водорода, после чего  $D_k$  снижается до  $0,05\text{--}0,03\text{ а/дм}^2$  и через  $5\text{--}10\text{ мин}$  осаждение заканчивается; в электролите содержание золота при этом практически равно нулю.

**Химические способы.** Имеется три способа химического восстановления золота из отработанных электролитов [45]. Метод осаждения цинковой пылью или стружкой, который заключается в следующем: в отфильтрованный электролит, содержащий не менее  $2\text{ г/л}$  свободного цианистого калия, помещают освинцованную цинковую стружку шириной  $2\text{--}3\text{ мм}$  и толщиной  $40\text{--}50\text{ мкм}$  в количестве  $8\text{--}10\text{ г/л}$ . Свинцевание стружки производится контактным способом, погружением на  $1\text{--}2\text{ мин}$  в раствор, содержащий  $100\text{ г/л}$  уксуснокислого свинца. Осаждение золота на освинцованной стружке длится  $10\text{--}15$  суток при комнатной температуре с перемешиванием раствора один раз в двое суток. Если в электролите содержатся примеси других металлов (Cu, Ag), стружку добавляют через каждые  $4\text{--}5$  суток.

При контактном осаждении золота газовыделения не происходит. Проверка на полноту осаждения золота производится путем введения в раствор на  $5\text{--}7\text{ мин}$  порции блестящей неосвинцованной цинковой стружки, которая не потемнеет, если процесс восстановления закончен.

Отработанный раствор фильтруют, а осадок с остатками стружки промывают, переносят в фарфоровую чашку и сушат. Далее осадок обрабатывают соляной кислотой (уд. вес 1,19),

тщательно промывают, а затем обрабатывают азотной кислотой (уд. вес 1,4) с подогреванием, при этом осадок приобретает цвет металлического золота.

Для ускорения осаждения золота электролит разрушают серной кислотой, которую вводят с большим избытком, постепенно, небольшими порциями. Работу производят в закрытом вытяжном шкафу. Затем в подкисленном растворе производят восстановление золота цинковой стружкой, как описано выше.

По методу Таллинской ювелирной фабрики в электролит вводят 10%-ный раствор NaOH, раствор подогревают до 50—60° С и золото осаждают контактным путем, постепенно вводя полоски листового алюминия толщиной 1 мм. Полноту осаждения проверяют по свежей алюминиевой полоске, которая не должна темнеть. Осадок сплавляют с бурой.

Улавливание золота из промывных вод может производиться посредством ионообменных смол. Содержание золота в ваннах первой, второй и третьей промывки колеблется от 250 до 1 мг/л. Количество металлических частиц золота в промывных водах после галтовки, крацевания и полирования может составлять 6—130 мг/л. Для этого случая предложен метод извлечения благородных металлов при помощи анионитов [45]. Используются синтетические мало набухающие и высокопористые анионитные смолы марки Н—О, а также смолы МН, ЭДЭ-10 П, АН-1 и др. Процесс поглощения производится следующим образом: промывные воды нейтрализуют до нейтральной или слабокислой реакции и затем вводят пылевидные отходы указанных смол в количестве 0,5—1% от количества обрабатываемого раствора. Процесс адсорбции ведут при интенсивном воздушном перемешивании в течение 2—4 ч, после чего осадок смолы отфильтровывают на фильтре, высушивают и сжигают. Оставшееся в осадке после сжигания смолы золото отделяют от золы химическим путем — растворением в царской водке.

При большом объеме производства улавливание можно производить непрерывным способом с применением адсорбционной колонки, наполненной анионитной смолой. Промывные воды пропускают с удельной скоростью фильтрования около 40 мл/мин на 1 см<sup>2</sup> площади сечения. Адсорбция драгоценных металлов из солей происходит с частичным восстановлением их до металла. Анионитные смолы способны поглощать до 100% металла от веса сухой смолы, но практически коэффициент их использования сравнительно невысок.

#### Снятие золота с изделий

Электрохимические методы снятия позолоты заключаются в анодном растворении в 4%-ном растворе цианистого калия при комнатной температуре и  $D_a = 0,5 \div 0,9$  а/дм<sup>2</sup>. При этом про-

изводится периодическое корректирование раствора цианистым калием.

С латуни и меди золотые покрытия могут быть сняты анодно в концентрированной серной кислоте (уд. вес 1,84) при 20—30° С, причем конец растворения замечается по падению силы тока.

Химический метод снятия золота с никеля заключается в обработке при 20—30° С в 5 %-ном растворе KCN, к которому осторожно добавляется 30 %-ный раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  до начала растворения [68]. Тонкие покрытия снимаются в несколько минут. Если в растворе образуется большое количество пузырьков, вызывающее сильное помутнение раствора, то во избежание взрыва раствор нужно немедленно разбавить водой. Другой химический метод заключается в обработке в растворе следующего состава: 1000 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (уд. вес 1,84) и 250 мл HCl (уд. вес 1,19). Перед погружением деталей смесь нагревают до 60—70° С, погрузив детали в смесь, добавляют небольшое количество азотной кислоты для образования царской водки, которая и является растворителем золота.

#### **Учет и контроль расхода золота**

К технологическим особенностям процесса золочения относится необходимость строгого ежедневного учета расхода анодов и расхода золота на покрытие деталей, а также сохранение и утилизация промывных вод, отработанных электролитов, остатков анодов и бракованных деталей [11]. При этом для каждой ванны ежедневно составляется баланс расхода золота на покрытие с учетом концентрации золота и электролита и убыли веса анодов. Для этого производится ежедневный анализ электролита и взвешивание анодов. Это значительно усложняет работу на ваннах и требует квалифицированного обслуживания. Контроль расхода золота на детали для каждой ванны производится ежедневно, путем определения толщины покрытия: взвешиванием всех деталей до и после загрузки или путем выборочного растворения нескольких деталей в азотной кислоте (1—4) при нагревании. При этом основа растворяется, а золотое покрытие, остающееся в виде тонкой пленки, промывается и после высушивания взвешивается.

Толщина покрытия может быть определена оптическим методом на микрошлифе, а также более современными методами с применением  $\beta$ -излучения.

#### **Определение пористости золотых покрытий**

Одним из наиболее ранних методов испытания золотых покрытий на пористость является метод, основанный на действии  $\text{HNO}_3$ , которая, как известно, золото не растворяет, но растворяет основу через поры. Выделение газа на образце, покрытом золотом с подслоем серебра после погружения в  $\text{HNO}_3$  на 1 мин, указывает на наличие пористости. Латунь, покрытая золотом, испытывается

в закрытом сосуде с парами  $\text{HNO}_3$  в течение трех часов. В месте пор образуется налет продуктов растворения основы.

Другой метод испытания — сульфидный — применяется для покрытий по серебру. Он может быть ускоренным — погружение на 2 мин в сульфидный раствор, затем высушивание и выдерживание на воздухе в течение минуты. В месте пор наблюдаются темные точки. Более медленный способ заключается в испытании в атмосфере  $\text{H}_2\text{S}$  в течение часа.

Таблица 15

Состав растворов для испытания пористости золотых покрытий

Подслой	Электролит	Индикатор	Цвет продуктов в порах	Примечание
Медь	4% $\text{Na}_2\text{CO}_3$ + +1% $\text{NaNO}_3$	Насыщенный раствор рубановой кислоты в этаноле 7,5%-ный водный раствор $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Темный оливково-зеленый  Коричневый	Также обнаруживается никель  —
Никель	5% $\text{NH}_4\text{OH}$  4% $\text{Na}_2\text{CO}_3$ + +1% $\text{NaNO}_3$	Насыщенный раствор диметилглиоксима в этаноле  Насыщенный раствор рубановой кислоты в этаноле	Розовый  Голубой, сине-фиолетовый	—  Также обнаруживается медь
Серебро	0,2 М раствор $\text{HNO}_3$	1%-ный раствор ледяной уксусной кислоты + 5%-ный раствор $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Насыщенный раствор роданина в этаноле	Красный  Красный, красно-фиолетовый	Раствор не должен содержать хлориды

В настоящее время применяется электрографический метод определения пористости золотых покрытий, который заключается в следующем: поверхность образца, покрытая пористой прокладкой, смоченной электролитом с добавкой индикатора, служит анодом. При пропускании тока основной металл в порах покрытий растворяется, его ионы проникают в прокладку и реагируют с ней, образуя цветные продукты реакции. Источник питания обеспечивает силу тока 3 а и напряжение 15 в. В качестве прокладок была выбрана фотобумага (для плоских образцов), гипс или желатина для деталей сложной конфигурации. Плоские образцы зажимались под давлением 35—70 кг/см<sup>2</sup> между электродами. Ток пропускаться в течение 1 мин. Плотность тока для фотобумаги 7,5 ма/см<sup>2</sup>, а для желатиновых форм 1,5—3,0 ма/см<sup>2</sup>. В качестве

катода применялась алюминиевая пластина. Вместо бумажной прокладки для электрографического метода рекомендуется нанесение смеси трех растворов: коллоидного, индикаторного и электролита. Этот метод позволяет обнаруживать большее число пор, чем на фотобумаге, поэтому он является более точным. При этом не требуются специальные приспособления и зажимы для получения определенного давления на бумагу. Определение можно производить на образцах любой конфигурации с высокой точностью при меньшей силе тока, что исключает образование новых пор.

Раствор для испытания состоит из 94,6% раствора желатины, 3,4% электролита и 2% индикаторного раствора, которые вводят при перемешивании в раствор желатины. Приготовленный раствор может храниться в холодильнике в течение нескольких недель. Испытание проводится следующим образом: нагретый до 57° С раствор помещают в стеклянную ванну. Анодом служит деталь, подвешенная на платиновой проволоке, катодом — платиновая проволока.

Электролиз проводят при катодной плотности тока 3,8  $\text{ма/см}^2$  в течение 15—20 сек. В табл. 15 приведены составы растворов для испытаний.

### **13. Специальное применение гальванических покрытий на основе золота**

#### **Декоративное золочение**

Для получения декоративного вида в ювелирной промышленности используются различные тона золота от ярко-желтой до почти белой никелевой окраски. Декоративные покрытия обычно очень тонкие (0,5—3  $\text{мкм}$ ) и почти все являются сплавами золота. Электролиты декоративного золочения содержат кроме золота добавки других металлов, таких как Ni, Co, Ag, Cu и Zn. Введение добавки помимо изменения окраски значительно улучшает физико-химические свойства золотых осадков, сообщая им более высокую износостойкость, твердость и меньшую пористость. Для получения декоративных покрытий в настоящее время используются как щелочные, так и нейтральные и кислые электролиты.

*Щелочные электролиты* для получения декоративных покрытий [18] имеют низкую концентрацию золота (0,8—2  $\text{г/л}$ ), содержание свободного цианида варьируют от 0,3 до 40  $\text{г/л}$ , температура осаждения 55—80° С. Большинство металлов, образующих с золотом сплав, добавляются в виде двойных цианидов.

Электролиты для колокольных ванн имеют еще более низкую концентрацию золота (0,2—0,4  $\text{г/л}$ ) и более высокую концентрацию легирующих металлов, например Ni — 1  $\text{г/л}$ , Cu — 10  $\text{г/л}$ , Ag — 0,1  $\text{г/л}$ , для получения нужной окраски.



Таблица 16

Состав электролитов для получения золота различных оттенков

Цвет покрытия	Концентрация, г/л			
	K [Au (CN) <sub>2</sub> ]	K <sub>2</sub> [Ni (CN) <sub>4</sub> ]	K <sub>2</sub> [Cu (CN) <sub>3</sub> ]	K [Ag (CN) <sub>2</sub> ]
Желтое	1,1	0,3	0,1	—
Золото Гамильтона	1,1	0,3	0,9	—
Зеленое	1,9	—	—	0,2
Белое	0,55	0,9	—	—
Розовое	0,75	0,18	2,4	—

Содержание свободного цианида поддерживается высоким (15—30 г/л), чтобы повысить расщепляющую способность электролита. В табл. 16, 17 приведены составы электролитов для получения золота различных оттенков [13].

Для декоративных целей используются также нейтральные и кислые электролиты, применяемые при золочении в часовой промышленности.

Для получения розового золота в литературе приводятся нейтральные электролиты, содержащие медь в виде пиррофосфатного комплекса или комплекса с этилендиаминтетраук-

Таблица 17

Электролиты для декоративного розового золочения [18]

Состав электролита, г/л					Плотность тока $D_K$ а/дм <sup>2</sup>	Температура °C	Содержание золота в осадке %
Золото Au	Медь Cu	Никель Ni	Цианистый калий свободный KCN	Фосфат натрия $Na_2HPO_4 \times 12H_2O$			
0,82	1,3—1,6	0,1—0,25	5—7	10—15	2,2—4,3	54—66	80
1,6—1,9	3,4—4,4	—	7—9	—	0,5—1	45—50	79—80
2,3—2,8	2,5—3,5	—	11—14	—	0,25—1,0	45—50	90
1,25	2,2	0,2	4,0	15	3,2	60	54—60

сусной кислотой. Рекомендуемые составы электролитов (в г/л) и режимы процессов следующие:

1. Дицианоаурат калия K [Au (CN)<sub>2</sub>] 0,3—20  
 Пиррофосфатный комплекс меди  $K_6 [Cu (P_2O_7)_2]$  0,1—20  
 Пиррофосфат калия  $K_4P_2O_7$  до 200  
 рН 7,9  
 Плотность тока  $D_K$ , а/дм<sup>2</sup> 0,2—2
2. Золото 1,2  
 Медь в виде соли этилендиаминтетрауксусной кислоты 2,5  
 рН 8,0  
 Температура, °C 60  
 Плотность тока  $D_K$ , а/дм<sup>2</sup> 1,1

В производстве предметов широкого потребления немалый объем занимает производство авторучек и автокарандашей, часть

которых имеет декоративную отделку золотом. Золотые покрытия деталей авторучек имеют самый различный оттенок — от светло-желтого до ярко-розового. Н. П. Федотьев и др. [31] изучали процесс осаждения сплава золото—медь с целью получения износостойких покрытий, содержащих 60, 85 и 90 % Au с декоративным видом под 583 пробу, применительно к производству авторучек. Помимо этого, осаждение низкопробного золота (60 % Au) предусматривалось также в целях экономии драгоценного металла.

Авторы исследовали щелочной цианистый электролит с суммарной концентрацией металлов 5—6 г/л для сплава, содержащего 85—90 % Au и 6—20 г/л для 60 % Au.

Было установлено, что состав осадков зависит от изменения концентрации золота и меди в электролитах. Так, состав покрытий меняется в пределах 2—6 % по золоту при изменении концентрации золота на 0,2 г/л и в пределах 3—4 % при изменении концентрации меди на 1 г/л. Изменение катодной плотности тока в пределах 0,25—1 а/дм<sup>2</sup> практически не влияет на состав осадков, но выход по току падает. При увеличении концентрации KCN содержание золота в покрытиях повышается, с повышением же температуры увеличивается содержание меди.

Был исследован также анодный процесс на сплавах соответствующего состава; показано, что растворимость анодов зависит от концентрации цианистого калия в электролите и плотности тока. Изучение кривых анодной поляризации и зависимости анодных выходов по току от плотности тока и концентрации цианистого калия позволило построить зависимость допустимой анодной плотности тока от концентрации KCN в электролите (рис. 38). График дает возможность правильно подобрать анодный режим и избежать пассивации анодов.

Физико-механические свойства сплавов Au—Cu зависят от состава сплава. Твердость покрытий Au—Cu при содержании меди в сплаве равном 10 % увеличивается в два раза по сравнению с чистым золотом, для сплава же, содержащего 40 % Cu — в три раза. Испытания на износостойкость при истирании по сукну показали, что добавка 10 % меди уже повышает износостойкость покрытий в 1,4—1,5 раза и в 3—4 раза для покрытий, содержащих 40 % Cu. Внутренние напряжения золото-медных сплавов изучались методом гибкого катода. Для сплавов, содержащих

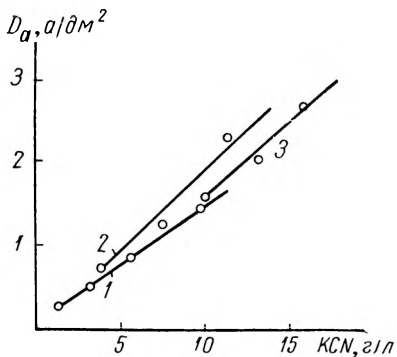


Рис. 38. Зависимость допустимой анодной плотности тока от концентрации KCN в электролите. Содержание Au и Cu в аноде (в %):

1 — 60 Au и 40 Cu; 2 — 85 Au и 15 Cu;  
3 — 91 Au и 9 Cu

85—90% Au, характерны довольно большие напряжения сжатия, составляющие 10,5—12,0 кг/мм<sup>2</sup>. С увеличением содержания меди в сплаве они уменьшаются, переходя для чистой меди в напряжения растяжения. Для сплава, содержащего 60% Au, напряжения сжатия ниже и составляют уже 6,6 кг/мм<sup>2</sup>.

Коррозионная стойкость сплавов Au—Cu зависит от содержания золота. Так, при испытании в 3%-ном растворе NaCl стойкими к коррозии оказались сплавы, содержащие выше 50% золота. Но в среде сероводорода (в атмосфере H<sub>2</sub>S — 7 мг/л), более агрессивной для меди, стойкими оказались сплавы, содержащие не менее 85% золота. Следует отметить, что защитная способность покрытий при толщине 3 мкм недостаточна ввиду коррозии основного металла в условиях испытания.

Таблица 18

Состав электролитов для получения осадков золота с добавкой меди

Содержание золота в сплаве %	Состав электролита, г/л			Плотность тока $D_K$ а/дм <sup>2</sup>	Выход по току %	Плотность тока $D_a$ а/дм <sup>2</sup>
	Au	Cu	KCN			
55—65	1,2—1,4	5—6	6—8	0,25—1,0	65—70	0,9—1,2
	2,8—3,0	15—18	10—12	0,5—1,0	65—70	1,4—1,6
75—80	1,7—1,9	3,4—4,4	7—9	0,25—1,0	50—55	1,3—1,6
88—92	2,3—2,8	2,5—3,5	11—14	0,25—1,0	45—50	1,7—2,3

В табл. 18 даны составы электролитов для осаждения сплава различного состава, которые были опробованы на деталях авторучек. Большие количества комплектов (до 2000) были покрыты сплавами, содержащими 60, 80 и 90% Au. Толщина покрытия составляла 3 мкм. Покрытие производилось в стационарной ванне при температуре 45—55° С. По внешнему виду осадки были матовыми и требовали глянцовки, где это было необходимо. Покрытия с низким содержанием золота (60%) имели подцветку под чистое золото. Подцветка производилась в той же ванне при снижении плотности тока до 0,1 а/дм<sup>2</sup>. В дальнейшем при эксплуатации чистое золото диффундировало или, как говорят, «втиралось» в покрытие, которое приобретало вид 583 пробы и оказалось очень износостойким. Поэтому замена чистого золота декоративным покрытием сплавом, содержащим 60% Au с подцветкой, может быть очень перспективной, так как дает большую экономию золота.

С целью выяснения возможности получения блестящих покрытий золото-медным сплавом на деталях авторучек был проверен электролит с низким содержанием KCN на круглой ванне с вращающимся катодом (12 об/мин), применяемой для покрытия кор-

пусов часов [15]. Ванна при этом работает с нерастворимыми анодами, с корректированием ее состава путем периодического введения концентратов золота и меди. Постоянство состава сплава в сильной степени зависит от чистоты цианистого калия, поэтому в случае использования технического KCN требуется трехкратная перекристаллизация комплексного цианида золота. Для покрытия деталей авторучек, имеющих небольшую толщину, электролит с низким содержанием KCN был проверен при работе с растворимыми анодами из соответствующего сплава, с применением технического цианистого калия.

Ввиду повышенной растворимости анодов вследствие перемешивания при вращении подвески наряду с золотыми анодами из сплава завешивались нерастворимые угольные аноды. Соотношение поверхностей анодов подбирались так, чтобы количество растворенного металла соответствовало осажденному на детали. Были исследованы четыре электролита, приведенные в табл. 19.

Таблица 19

Состав электролитов с низким содержанием KCN для получения осадков золота с добавкой меди

№ электролитов	Состав электролита, г/л			Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Температура °С	Плотность тока $D_K$ а/дм <sup>2</sup>
	Аи	Си	KCN			
1	2,4—2,8	5,0—5,4	4,3—5,3	20	65—70	0,7—0,85
2	2,0—2,5	4,5—4,8	2,0—3,0			0,2—0,25
3	4,8—5,0	9,7—9,8	2,8—3,2			0,25
4	1,5—1,8	5,0—5,2	4,0—5,0			0,6—0,65

В электролите № 1 получались неравномерные покрытия. Электролит № 2, содержащий малую концентрацию KCN, оказался очень неустойчивым в работе, так как не давал воспроизводимых по составу осадков; он оказался очень чувствительным к изменению концентрации цианистого калия и плотности тока. Так, при изменении содержания KCN от 2 до 3 г/л состав осадков менялся по золоту от 46 до 86,7% (при  $D_K = 0,25$  а/дм<sup>2</sup>). С другой стороны, при увеличении  $D_K$  от 0,19 до 0,25 а/дм<sup>2</sup> значительно уменьшалось содержание золота (от 96,3 до 46%). Аналогичные результаты наблюдались и для электролита № 3. Более устойчивым оказался электролит № 4. Покрытия получались полублестящими и более равномерными по оттенку, так как электролит допускает более значительные колебания по плотности тока. Например, при снижении плотности тока вдвое состав осадков увеличивался по золоту лишь на 5%. Электролит работал с растворимыми анодами

из сплава в комбинации с угольными анодами при  $D_a = 0,4—0,5 \text{ дм}^2$ , причем соотношение поверхностей золотых и угольных анодов составляло 1:2—3:4. В процессе работы ванны содержание цианистого калия примерно за  $2 \text{ а} \cdot \text{ч/л}$  работы электролита уменьшается с 5 до 4 г/л, поэтому требуется ежедневная корректировка его добавлением KCN по результатам анализа. Электролит № 4 оказался очень устойчивым при длительной эксплуатации, поэтому приведенный ниже состав может быть рекомендован для получения розовых покрытий золотом под 583 пробу для деталей авторучек. Состав электролита (в г/л) и режим процесса следующие:

Золото .	1,5—1,8
Медь .	5—5,2
Цианистый калий (свободный) KCN .	5—4
Фосфат натрия $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ (двузамещенный) .	20
Температура, °C .	65—70
Плотность тока, а/дм <sup>2</sup> :	
$D_k$	0,6—0,65
$D_a$	0,4—0,5

Для покрытия оправ очков в медицинской промышленности применяется износостойкое покрытие золотом с добавкой до 3—5% сурьмы. Сурьма добавлялась в электролит в виде сурьмяновиннокислого калия, но электролит не был стабилен в работе и качество осадков со временем ухудшалось, хотя вначале они имели блестящий вид. Г. С. Васильева и В. В. Федуркин [6] установили, что качество осадков ухудшается вследствие накопления продуктов разложения добавки и показали, что при специальной обработке работоспособность электролита можно восстановить. Авторы также выбрали соединения сурьмы, обеспечивающие стабильность электролита в работе. Ими дается такой состав электролита (в г/л) и режим процесса:

Золото	4,5—6,5
Сурьма	0,25—0,45
Цианистый калий (свободный) KCN	10—15
Углекислый калий $\text{K}_2\text{CO}_3$	15
Температура электролита, °C	25—30
Плотность тока $D_k$ , а/дм <sup>2</sup> :	
при механическом перемешивании	0,25—0,3
без перемешивания	0,15—0,18
Аноды	Комбинированные (золото и нержавеющая сталь)

Осадки, полученные при перемешивании, содержат 3—4% Sb, без перемешивания — 1,5—2%, причем блеск покрытий сохраняется при содержании сурьмы до 5%. При концентрации сурьмы в электролите выше 0,3 г/л получаются матовые осадки, причем чем выше содержание золота, тем область получения блестящих осадков сдвигается в сторону более высоких концентраций сурьмы. Так, при концентрации 4 г/л Au блестящие осадки получаются

при содержании сурьмы в электролите 0,1—0,3 г/л, при концентрации 6 г/л Au — 0,2—0,5 г/л Sb. Износостойкость покрытий при содержании 4—5% сурьмы в 6—8 раз выше износостойкости золотых покрытий, микротвердость в 2—3 раза выше твердости чистого золота.

Для получения нужного декоративного вида покрытие подвергается термической обработке при 180—200° С в течение 10—15 мин, так как непосредственно из ванны покрытия имеют серый оттенок; обработка способствует получению однородной структуры.

По патентным данным в щелочной цианистый электролит, содержащий сурьму в виде сурьмяновиннокислого калия, рекомендуется вводить добавку глицерола (80 мл/л) или диэтиленгликоля и сульфированного касторового масла (10 мл/л). В этом электролите получают зеркальные блестящие палево-желтые покрытия.

### **Покрытие электрических контактов**

Для того чтобы выбрать материал, из которого можно изготовить контакт, необходимо знать условия, которые могут встретиться в работе. Электрический контакт должен сохранить достаточно низкое переходное сопротивление, а для этого поверхность контакта должна быть свободна от окислов и других продуктов коррозии. Во многих случаях необходимы такие контакты, которые бы сопротивлялись дугообразованию и свариваемости. Принимая во внимание все эти факторы, становится ясно, что в качестве контактного материала необходимо применять благородные металлы и их сплавы. Применение покрытий благородными металлами для создания контактирующих поверхностей имеет большие преимущества, так как часто экономит дорогостоящие благородные металлы.

Применение золотого покрытия для создания контактирующих поверхностей занимает не последнее место среди всех покрытий, так как золото обладает высокой химической стойкостью, что очень важно в слаботочных цепях.

Золотые покрытия могут применяться в нормально разомкнутых реле для очень малых токов, а также в высокочастотных переключателях при низком уровне. Электро- и теплопроводность золота стоит в ряду благородных металлов за серебром, но она лучше серебра, так как на его поверхности не образуется с течением времени никаких окисных пленок, но золото очень мягко и имеет тенденцию свариваться уже в холодном состоянии, и поэтому во многих случаях требуется улучшить свойства золотых покрытий, применяемых в качестве контактного покрытия. Механические свойства золота можно улучшить, если в качестве контактного материала использовать сплавы золота, которые обладают более высокой твердостью и износостойкостью. В качестве легирующих добавок для покрытия контактов лучше всего использовать

серебро, никель, кобальт, железо, сурьму, медь, кадмий и их сочетания.

Наиболее перспективным, как нам кажется, для контактов реле следует считать легирование золота металлами группы железа.

Металлургический сплав золота с 5% Ni известен в слаботочной технике уже давно, так как помимо высокой твердости он стоек к свариванию и мостиковому переносу. По некоторым данным еще больший интерес как контактный материал может представлять сплав, содержащий 16% никеля, у которого перенос практически не зависит от индуктивности [43].

Н. П. Федотьев, П. М. Вячеславов и Н. М. Остроумова [37], чтобы улучшить механические свойства золота, вводили в цианистый электролит добавки никелевых солей. Как отмечают авторы, уже при содержании в электролите 2 г/л никеля и 4 г/л золота при  $D_k = 2 \text{ а/дм}^2$  микротвердость осадков примерно в 1,6 раза больше микротвердости чистого золота, осажденного при  $D_k = 0,3 \text{ а/дм}^2$  и температуре 70°С; покрытия в этих условиях получаются гладкие и не отличаются по цвету от чисто золотых покрытий. Испытания на износостойчивость покрытий, полученных из этого электролита, показали, что они также в 1,6 раза больше сопротивляются износу, чем чистые золотые покрытия.

После изучения поляризационных кривых становится видно, что добавка никеля в электролит сдвигает потенциал в область более отрицательных значений, что позволяет вести процесс осаждения металла в более широком интервале плотностей тока. Выход по току в золото-никелевых ваннах не превышает 30%. Наиболее сильно сказывается на выходе по току изменение концентрации Au и KCN. С увеличением концентрации свободного KCN и уменьшением концентрации Au выход по току падает. Влияние поташа на выход по току сказывается только в области концентраций  $K_2CO_3$  выше 100 г/л. Несмотря на то, что выход по току в золото-никелевой ванне примерно в 3 раза ниже, чем в золотой ванне без добавок никеля, необходимо отметить, что допустимая плотность тока в ванне с добавкой никеля примерно в 6 раз выше и, следовательно, скорость наращивания металла в 2 раза больше, чем в обычной ванне.

Н. Ф. Попова [23] проверяла износостойкость покрытий золотом с добавкой никеля в условиях, близких к эксплуатационным на деталях токосъемных контактов потенциометров. Покрывались токосъемные кольца из бронзы. Перед покрытием наносился слой меди толщиной 2—3 мкм в ванне цианистого меднения. Толщина покрытия золотом с добавкой никеля составляла 10—15 мкм. Покрытие производилось в электролите следующего состава (в г/л):

Золото в виде $K[Au(CN)_2]$	4
Никель в виде $K_2[Ni(CN)_4]$ . . .	2
Цианистый калий (свободный) KCN	16

## Режим процесса:

Температура электролита, °C

70

Плотность тока  $D_k$ ,  $a/dm^2$

2

Аноды

Платиновые

Микротвердость покрытий составляла  $145 \text{ кг/мм}^2$ . Кольца с гальваническим покрытием подвергались испытанию на истирание путем скольжения по ним щеток с контактами из тройного сплава 72 % Au, 4,5 % Pt, 23,5 % Ag. За время испытания производилось 50 000 оборотов со скоростью 5—6 об/мин, с переключением направления вращения через 7—8 ч работы. Перед испытанием и после проводилось измерение толщины колец, переходного сопротивления щетка—кольцо и контактного давления щеток. Испытания показали, что износ гальванического сплава золото—никель не превышал 15—20 %, переходное сопротивление не изменилось во времени. Было установлено, что покрытие сплавом золото—никель полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к данному виду контактам, и рекомендуется автором для промышленного использования.

Н. Т. Кудрявцев и А. Г. Атанасьянц [1], исследуя цианистый электролит золочения с добавкой никеля, отмечают, что значительное повышение твердости наступает при содержании никеля в осадке около 1,5 %. Ими был исследован электролит следующего состава:  $Au + Ni = 5 \text{ г/л}$ ,  $KCN = 15 \text{ г/л}$  при  $t = 60^\circ \text{C}$  и  $D_k = 0,2 \text{ а/дм}^2$ . При увеличении плотности тока до  $0,6 \text{ а/дм}^2$  содержание Ni в осадке и микротвердость возрастают, но по структуре осадки получаются неравномерными.

При изучении катодной поляризации авторы отмечают, что при плотности тока  $0,65 \text{ а/дм}^2$  поляризационные кривые никеля и золота пересекаются, но при такой плотности тока золото выделяется в виде губки (осаждается на предельном токе). Авторы также отмечают низкий выход металла по току, который объясняется низким перенапряжением водорода на никеле. Так, при  $D_k = 0,2 \text{ а/дм}^2$  потенциал выделения  $H_2 = 0,97 \text{ в}$ , а никеля —  $1,4 \text{ в}$ .

При исследовании истирания сплава Au—Ni было определено, что износостойкость сплава в 4 раза выше, чем у чистого золота. Однако из цианистого электролита не удастся получить сплав золота с содержанием никеля больше 2 %. Сблизить потенциалы выделения никеля и золота можно введением в цианистый электролит пиррофосфата калия, который и с никелем, и с золотом образует сложные комплексы. Исследования по электроосаждению золота с никелем из пиррофосфатноцианистого нейтрального электролита приведены в работе [38].

Осаждение сплава золота—никель производилось из электролита следующего состава (в г/л):



Золото в виде $K[Au(CN)_2]$	0,2—4,0
Никель в виде $K_2[Ni(P_2O_7)_2]$	4,0—0,2
Сегнетова соль $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	50,0
Пирофосфат калия $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$	50,0

### Режим электролиза:

Температура электролита, °C	50—60
pH	7—8
Плотность тока $D_K, a/\partial M^2$	0,25—0,5
Аноды	Нерастворимые

При исследовании условий осаждения сплава золото—никель и режима электролиза было выяснено, что наибольшее влияние на состав катодного осадка оказывает соотношение металлов

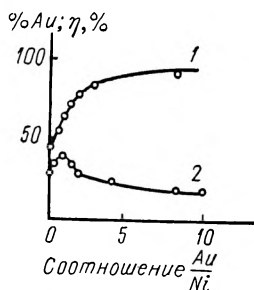


Рис. 39. Зависимость состава осадков Au—Ni (кривая 1) и выходов по току (кривая 2) от соотношения металлов в электролите при суммарной концентрации металлов 3,0 г/л

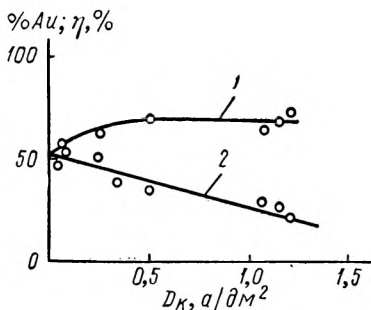


Рис. 40. Зависимость состава осадков Au—Ni (кривая 1) и выходов по току (кривая 2) от плотности тока при отношении  $\frac{Au}{Ni} = 1$  и суммарной концентрации металлов 3,4 г/л

(рис. 39) в электролите. Изменение концентрации сегнетовой соли и пирофосфата калия не влияют на состав осадка, но заметно влияют на стабильность электролита; недостаток этих солей вызывает выпадение осадков (основных солей никеля) и изменение значения pH электролита. Как подтверждает кривая зависимости состава сплава от плотности тока (рис. 40), состав сплава практически не зависит от плотности тока. Физико-химические свойства сплава золото—никель представлены в табл. 20.

Добавление никеля к золотому электролиту приводит к уменьшению величины зерна, пористости, увеличению твердости, блеска и улучшению коррозионных свойств.

В. В. Саламандра [27] исследовала процесс получения осадков твердого золота из кислого лимоннокислого электролита с целью выяснения возможности применения его для покрытия контактов. Осаждение производилось на образцы из латуни ЛС-59

Таблица 20

## Физико-химические свойства покрытий золотом с добавкой никеля

Состав сплава, %		Микро- твердость $\text{кг/мм}^2$	Электро- сопротивле- ние $\rho$ $\frac{\text{ом} \cdot \text{мм}^2}{\text{м}}$	Переходное сопротивле- ние (в ом) при $P = 20 \text{ Г}$ и $I = 50 \text{ ма}$	Износо- стойкость по сравнению с чистым золотом
Au	Ni				
100	0	104,6	0,034	0,0031	1
97	5	190	0,15	0,0041	5—7
90	10	220	0,22	0,0017	7
85	15	250	0,4	0,010	10

и бронзы Бр.Б-2. Коррозионные испытания проводились в камере, имитирующей тропический климат с относительной влажностью 96—98 % и  $t = 30\text{—}40^\circ \text{C}$ . Износ и переходное сопротивление твердого золота оценивалось при работе контактов в изделиях.

Автор приводит оптимальный состав электролита (в г/л) и режим процесса:

Золото в виде $\text{K} [\text{Au} (\text{CN})_2]$	2,5—3,5
Никель в виде $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3,0—3,5
Цинк в виде $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,2—0,3
Лимонная кислота	80—100
pH	4,5
Температура электролита, $^\circ\text{C}$	20—50
Плотность тока $D_k$ , $\text{а/дм}^2$	0,5—10
Аноды	Платиновые

Электролит обладает хорошей рассеивающей способностью, например, прокрываются глухие отверстия диаметром 1,5 мм, глубиной 6 мм. Скорость осаждения покрытия при  $D_k = 1 \text{ а/дм}^2$  6 мкм/ч. Золотые покрытия получаются блестящими, твердость колеблется в пределах 140—180  $\text{кг/мм}^2$  в зависимости от концентрации компонентов ванны и их соотношения. Состав получаемых осадков следующий: 92—97 % Au, 3—5 % Ni, 1—3 % Zn. Коррозионная стойкость покрытий такая же, как и у чистых золотых покрытий.

Испытания на износ и проверка электрических свойств производились на производственной партии контактов двух типов — разрывных и скользящих. При нагрузках 100 и 200 Г после 500 сочленений контакты с толщиной покрытия 5—6 мкм не давали полного износа.

Сплавы золото—никель могут быть получены из щелочных и кислых электролитов. При чем из кислого электролита можно получать сплавы с большим содержанием никеля; при содержании

никеля около 20 % покрытие имеет белый цвет. Состав электролита (в г/л) и режим процесса следующие:

Золото	4
Никель	55
pH	3—3,5
Температура электролита, °C	20—60
Плотность тока $D_k$ , а/дм <sup>2</sup>	1—1,5
Аноды	Платинированный титан или графит

Как отмечают авторы, содержание золота в осадках будет увеличиваться с уменьшением плотности тока, с повышением температуры и с перемешиванием. Увеличению золота в покрытии также способствует уменьшение суммарной концентрации металлов и уменьшение содержания проводящих солей. Твердость покрытий 400—450 кг/мм<sup>2</sup>.

Несмотря на большое содержание никеля осадки показали хорошие результаты при высокотемпературных испытаниях (250—500° C). Эти сплавы рекомендуются для покрытия головок транзисторов, а также в случаях, где требуется стойкость к высоким температурам.

Кобальт, также как никель, улучшает механические свойства золота.

Н. П. Федотьев и др. изучали влияние кобальта на микротвердость и износоустойчивость золотого покрытия из цианистой ванны. При введении в электролит для золочения состава 4 г/л Au, 16 г/л KCN (общ.) добавки кобальта в количестве 10—12 г/л микротвердость золота, осажденного при  $D_k = 2$  а/дм<sup>2</sup> в 1,8 раза больше, чем микротвердость его из обычной цианистой ванны, а износоустойчивость возрастает в 2,9 раза. Подобное увеличение микротвердости и износоустойчивости не может быть объяснено образование твердого раствора кобальта в золоте, так как химический анализ показал отсутствие кобальта в осадке.

Увеличение твердости и износоустойчивости в данном случае объясняется уменьшением величины зерен золота в осадке, что было подтверждено рентгеноструктурным анализом. Правда, по данным Е. Рауба [76], из цианистого электролита были получены осадки, содержащие 0,4—0,8 % веса кобальта. По патентным данным имеется возможность осаждения золото-кобальтовых сплавов с большим содержанием кобальта из смешанного цианистопирофосфатного электролита. Подробное исследование технологии осаждения золото-кобальтовых сплавов из этого электролита было проведено в работе [40].

Авторами был исследован нейтральный электролит следующего состава (в г/л):

Золото в виде $K[Au(CN)_2]$	0,01—4,0
Кобальт в виде $K_6[Co(P_2O_7)_2]$	4,0—1,3
Сегнетова соль $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	50
Пирофосфат калия $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$	100
pH	7—8

Электролиз проводился с нерастворимыми платиновыми анодами. Как было определено авторами, суммарная концентрация металлов в электролите мало влияет на состав катодного осадка; при увеличении суммарной концентрации (выше 4 г/л) увеличивается выход по току, но ухудшается внешний вид покрытий. Наибольшее влияние на состав сплава оказывает соотношение металлов в электролите. Причем при соотношении  $\frac{Au}{Co} > 2$  получаются осадки по составу близкие к золоту. Большое влияние на состав сплава Au—Co оказывает также изменение плотности тока; с увеличением ее растет содержание кобальта. Повышение температуры электролита от 20 до 70° С увеличивает содержание золота от 76 до 85% и выход металла по току от 17 до 27%. Изменение концентрации свободного пирофосфата калия (в пределах 100—200 г/л) и сегнетовой соли мало сказывается на составе осадка, но недостаток этих солей вызывает выпадение осадка основных солей кобальта уже при незначительном изменении значения pH раствора.

Авторы подробно изучили физико-химические свойства сплавов золото—кобальт, некоторые из них приведены в табл. 21.

Таблица 21

Физико-химические свойства покрытий золотом с добавкой кобальта

Состав сплава % вес.		Микро- твердость кг/мм <sup>2</sup>	Удельное электро- сопротив- ление $\rho$ , $\frac{\text{ом} \cdot \text{мм}^2}{\text{м}}$	Переходное сопротивление в точечном контакте (в ом) при $I = 50$ ма и нагрузке (в Г)		Износостойкость по сравнению с чистым золотом
Au	Co			20	50	
100	0	105	0,034	0,0041	0,0031	1
99	1,0	285	0,04	—	—	—
95	5	292	0,14	0,0062	0,0041	10
89,9	10,1	300	1,15	0,013	0,007	15
83	17	299	1,15	0,013	0,0076	—

Из таблицы видно, что уже небольшие количества кобальта в осадке намного улучшают свойства золотых покрытий.

Имеются патентные данные о золочении в кислых электролитах с добавкой этилендиаминовых комплексов никеля и кобальта для получения твердого и износоустойчивого покрытия.

А. Паркером рекомендуются следующие электролиты с добавкой кобальта (в г/л) и режимы процессов:

- |   |     |
|---|-----|
| 1. Золото в виде $K[Au(CN)_2]$                                | 12  |
| Лимонная кислота .  | 105 |
| Кобальт в виде комплекса с этилендиаминтетрауксусной кислотой | 1   |

Едкое кали KOH	56
pH	3—4,5
Температура электролита, °C	30—50
Плотность тока $D_K$ , $a/\partial m^2$	До 1
Аноды	Нерастворимые
2. Золото в виде $K[Au(CN)_2]$	6
Кобальт в виде комплекса с этилендиаминтетрауксусной кислотой	1
Ледяная уксусная кислота	28
Ацетат калия	40
pH	3—4,5
Плотность тока $D_K$ , $a/\partial m^2$	До 1

Этот же автор приводит электролиты, позволяющие с добавкой никеля получать желтое золото, твердое и не тускнеющее при нагревании до 300—500° C.

Состав электролита (в г/л) и режим процесса:

1. Золото в виде $K[Au(CN)_2]$	8
Фосфат калия однозамещенный $KH_2PO_4$	30
Цитрат калия	35
Лимонная кислота	25
Никель в виде комплекса этилендиаминаацетата	3,0
pH	3,2—4,4 (поддерживается добавкой $H_3PO_4$ )
Температура электролита, °C	40—65
Плотность тока $D_K$ , $a/\partial m^2$	1—3
2. Золото в виде $K[Au(CN)_2]$	12
Уксусная кислота и ацетат калия	60
Фосфат калия однозамещенный $KH_2PO_4$	30
Никель в виде комплекса нитрилотриацетата	3,0
pH	3—5
Плотность тока $D_K$ , $a/\partial m^2$	До 6

Осадки содержат 0,18% Ni.

По электроосаждению сплавов золота с железом в литературе имеется очень мало указаний. По данным З. А. Соловьевой и А. Е. Лапшиной [28, 30] сплав Au—Fe можно осаждать из цианистолимоннокислого электролита с добавкой аммиака.

Из этого электролита авторы получали сплавы с различным содержанием золота. З. А. Соловьева и Н. А. Шишаков [29] исследовали свойства и структуру электролитических сплавов Au—Fe из цианистолимоннокислого электролита и обнаружили, что электролитический сплав имеет однофазную структуру.

На кафедре электрохимии ЛТИ им. Ленсовета [19] было исследовано осаждение сплава золото—железо из тартратноцианистого электролита. Было определено, что добавка железа даже в небольших количествах увеличивает твердость осадков золота, но наряду с этим увеличивается и удельное, и переходное сопротивления.

Для практического использования можно предложить сплав Au—Fe, содержащий 3—5 % вес. Fe. Для осаждения этого состава можно рекомендовать следующий электролит (в г/л) и режим процесса:

Золото в виде $K[Au(CN)_2]$	2,1—2,0
Железо в виде $KFe(C_4H_4O_6)_3$	1,0—0,9
Сегнетова соль $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	200
Борная кислота $H_3BO_3$	30
pH	6,5—7
Плотность тока $D_k, a/\partial m^2$	0,5
Температура электролита, °C	50
Аноды	Платиновые

Некоторые физико-химические свойства сплавов Au—Fe представлены в табл. 22.

Таблица 22

Физико-химические свойства покрытий золотом с добавкой железа

Состав сплава % вес.		Микро- твердость $кг/мм^2$	Удельное электро- сопротив- ление $\rho$ $\frac{ом \cdot мм^2}{м}$	Переходное сопротивление в точечном контакте (в ом) при $I = 50$ ма и нагрузке (в Г)		Износо- стойкость по сравне- нию с чистым золотом
Au	Fe			20	50	
100	0	146	0,03	0,0061	0,0045	1
99	1	260	0,48	—	—	—
97,8	2,2	351,1	1,40	0,0144	0,0115	6
90	10	363,8	0,80	0,0450	0,0270	10

Сплав Au—Ag давно применяется в декоративных целях в ювелирном производстве для получения покрытий зеленого цвета [46]. В настоящее время эти сплавы нашли применение при производстве печатных схем и для покрытия электрических контактов. Осаждение производится только из цианистого электролита, причем сплавы Au—Ag, полученные гальваническим путем, представляют собой твердые растворы и ничем не отличаются от литых сплавов. Для покрытия электрических контактов обычно применяется сплав Au—Ag, содержащий серебра 5—8%, такой сплав имеет большую сопротивляемость истиранию. Подробно технология осаждения и свойство сплава золото—серебро были исследованы в работах [7, 32, 41]. С увеличением суммарной концентрации золота и серебра в электролите содержание золота в осадках падает, что особенно заметно в области высоких конструкций (выше 9 г/л). Наибольшее влияние на состав осадка имеет соотношение металлов в электролите, что особенно заметно в пределах изменений Au Ag от 0,3 до 5,0. Изменение концентрации цианистого калия и карбонатов практически не влияют на состав покрытия.

При исследовании режима электролиза было выяснено, что увеличение плотности тока до  $0,4 \text{ а/дм}^2$  приводит к увеличению золота в осадках, дальнейшее повышение плотности тока почти не влияет на состав покрытия. Выход по току с увеличением плотности тока падает. Перемешивание оказывает заметное влияние на состав покрытия; оно способствует увеличению в осадке количества серебра, аналогичное влияние на состав сплава оказывает повышение температуры. Это указывает на концентрационный характер поляризации при осаждении серебра в сплав.

Авторами были исследованы физико-химические свойства сплава золото—серебро с различным содержанием компонентов. Данные приведены в табл. 23.

Таблица 23

Физико-химические свойства покрытий золотом с добавкой серебра

Состав сплава % вес.		Микро- твердость $\text{кг/мм}^2$	Удельное электро- сопротив- ление $\frac{\text{ом} \cdot \text{мм}^2}{\text{м}}$	Переходное сопротивление в точечном контакте (в ом) при $I = 50 \text{ ма}$ и нагрузке (в Г)		Износостойкость по сравнению с чистым золотом
Au	Ag			20	50	
100	0	100	0,05	0,0017	0,0014	1
95,2	4,8	140	0,09	0,0039	0,0022	4
90	10	165	0,08	0,0033	0,0022	—
84	16	184	0,12	0,0033	0,0012	—
69	31	185	0,125	0,0040	0,0026	9

Авторы также исследовали коррозионную стойкость сплава золото—серебро в среде сероводорода. Лучшим по защитной способности оказался сплав, содержащий 70—75% золота, так как в чистом золоте коррозия шла через поры. Устойчивость к коррозии самого сплава была также достаточно хорошей.

На основании физико-химических свойств можно сделать вывод о возможности замены в электрических контактах золотого покрытия сплавом золото—серебро, содержащим 65—75% золота. Для осаждения этого сплава рекомендуется следующий состав электролита (в г/л) и режим процесса:

Золото	7—8
Серебро	1,5—2,0
Кианистый калпий (свободный)	
KCN	10—15
Плотность тока $D_K, \text{а/дм}^2$	0,5
Температура электролита, °C	50—60
Аноды	Из сплава, содержащего 70% Au и 30% Ag

Г. А. Волянюк [7] изучала процесс получения сплава Au—Ag, содержащего 30% Ag, в колокольной ванне на контактах из латуни, покрытых подслоем серебра, 13—15 *мкм*. Толщина покрытий находилась в пределах 4,5—5,5 *мкм*. В качестве анодов был взят сплав соответствующего состава. Для поддержания постоянства состава электролита вместе с золотыми анодами завешивались аноды из нержавеющей стали. Авторы установили, что оптимальной катодной плотностью тока следует считать 0,5—0,6 *а/дм<sup>2</sup>*. При увеличении плотности тока содержание золота в покрытии растет примерно на 4—5% при изменении плотности тока от 0,5 до 1 *а/дм<sup>2</sup>*. Повышение температуры улучшает качество осадков, но при этом содержание серебра в сплаве несколько увеличивается. Изменение скорости вращения от 15 до 30 *об/мин* не влияет на состав осадков, но качество покрытий с увеличением скорости вращения улучшается. Устойчивые по составу покрытия получаются при соотношении металлов Au Ag = 7 — 10 и содержании золота 4—5,5 *г/л*.

Для осаждения сплава в колокольной ванне предложен следующий состав электролита (в *г/л*) и режим процесса:

Золото	4—5,5
Серебро	0,5—0,7
Цианистый калий (свободный) KCN	10—12
Катодная плотность тока $D_k$ , <i>а/дм<sup>2</sup></i>	0,5
Температура электролита, °C	55
Выход по току $\eta_k$ , %	80—95
Время покрытия	1 <i>мкм</i> за 4 <i>мин</i>
Скорость вращения колокола, <i>об/мин</i>	25—30

Аноды из сплава золота с 30% серебра комбинируются с анодами из нержавеющей стали при соотношении поверхностей 1 : 1.

Для получения блестящего покрытия сплавом серебро—золото рекомендуется в электролит вводить соли титана или селена.

З. П. Попцова [22] для осаждения золота с добавкой 8% серебра предлагает цианистый электролит следующего состава (в *г/л*):

Золото	8
Серебро	0,64
Цианистый калий (свободный) KCN	26

Режим покрытия:

Температура электролита, °C	70—80
Плотность тока $D_k$ , <i>а/дм<sup>2</sup></i>	1—3

Этот сплав имеет повышенную коррозионную стойкость вследствие его более мелкокристаллической структуры и меньшей пористости. Поэтому покрытие сплавом толщиной 3 *мкм* эквивалентно по защитным свойствам золотому покрытию толщиной 5 *мкм*.



З. Н. Марахтанова [21] описывает электролит для получения сплава Au—Ag, содержащего 10—12% серебра, отличающийся тем, что осаждение производится при температуре 18—25° С. Состав электролита при перемешивании (в г/л) и режим процесса следующие:

Золото в виде $K[Au(CN)_2]$	7—8
Серебро в виде $K[Ag(CN)_2]$	0,7—0,1
Цианистый калий (свободный) KCN	100—150
Температура электролита, °С	18—25
Плотность тока $D_k$ , а/дм <sup>2</sup>	0,4—0,6

Последнее время золото все большее место занимает в качестве покрытия в транзисторах. При покрытии транзисторов в ванне золочения обычно используются добавки металлов 4-й группы (Sb, As, Ge).

Е. Паркер [69] предлагает следующий состав ванны золочения (в г/л) и режим процесса для покрытия транзисторов:

Золото в виде $K[Au(CN)_2]$	8,1
Цианистый калий (свободный) KCN	30
Углекислый калий $K_2CO_3$	30
Фосфат калия (двузамещенный) $K_2HPO_4$	30
Сурьма Sb, мг/л	8—16
Температура электролита, °С	70—80
Плотность тока $D_k$ , а/дм <sup>2</sup>	0,1—1,0
Выход по току $\eta_k$ , %	70—90

Осадки получаются блестящие; количество сурьмы в осадке составляет 0,5%.

Сплав золото—сурьма пригоден для покрытия электрических контактов с небольшим количеством сурьмы (не выше 3%), так как присутствие в золоте больших количеств сурьмы сильно влияет на физико-механические свойства: увеличивается хрупкость и уменьшается электропроводность.

Детальное изучение условий осаждения сплава золото—сурьма было выполнено в [42]. Было установлено, что изменение суммарной концентрации металлов в электролите практически не влияет на состав осадка. Плотные блестящие осадки были получены из электролита при суммарной концентрации металлов не ниже 7—8 г/л.

Большое влияние на состав осадков сплава оказывает изменение соотношения Au Sb. При значениях соотношения 0,01—2 содержание золота в покрытии резко возрастает и только при соотношении выше 3 состав осадков почти не изменяется. Изменение концентрации цианистого калия почти не влияет на состав покрытия. Однако при концентрации сурьмы в электролите более 4 г/л присутствие цианистого калия вызывает выпадение белого осадка солей сурьмы.

Сегнетова соль, вводимая для повышения устойчивости сурьмяных комплексов, на состав покрытия не влияет. С повышением

температуры и плотности тока содержание сурьмы в осадке растет; осадки хорошего качества получаются при температуре не ниже  $50^{\circ}\text{C}$  и  $D_k = 0,25 \text{ а/дм}^2$ .

При изучении физико-химических свойств сплава золото—сурьма было выяснено (табл. 24), что при увеличении количества сурьмы в сплаве сильно возрастают микротвердость, износостойкость, удельное и переходное электросопротивление сплавов.

Таблица 24

Физико-химические свойства покрытий золотом с добавкой сурьмы

Состав сплава % вес.		Микро- твердость $\text{кг/мм}^2$	Удельное электро- сопротив- ление $\rho$ $\frac{\text{ом} \cdot \text{мм}^2}{\text{м}}$	Переходное сопротивление в точечном контакте (в ом) при $I = 50 \text{ ма}$ и нагрузке (в Г)		Износос- тойкость по сравне- нию с чистым золотом
Аи	Сb			20	50	
100	0	100	0,030	0,0014	0,0012	1
95	5	210	—	—	—	—
90	10	235	0,38	—	—	—
98	2	203	0,0878	—	0,0050	15
85	15	260	0,52	—	—	—

Для покрытия электрических контактов можно рекомендовать сплав золото—сурьма с содержанием 1—2% сурьмы. Такой сплав можно получить из электролита следующего состава (в г/л):

Золото в виде $\text{K} [\text{Au} (\text{CN})_2]$	6—8
Сурьма в виде $\text{K} (\text{SbO}) \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	0,3—1
Сегнетова соль $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	20—40
Цианистый калий (свободный) $\text{KCN}$	8—10

Режим электролиза:

Температура электролита, $^{\circ}\text{C}$	50
Плотность тока $D_k$ , $\text{а/дм}^2$	0,25
Аноды	Платиновые или золотые

Р. Эдвин и др. [68] отмечают хорошие контактные свойства сплава золото—сурьма, так как применение этого сплава увеличивает срок службы контактных поверхностей.

Электролитический сплав Аи—Си применяется для декоративной отделки изделий, но также с успехом может быть использован для покрытия электрических контактов.

Гальванические сплавы Аи—Си заменяют золотые покрытия, значительно превосходят их по износостойкости и твердости. Применение сплава Аи—Си вместо золотых покрытий сокращает расход золота и удлинняет срок службы покрытий.

Н. П. Федотьевым с сотрудниками [2, 31] была проведена работа по изучению осаждения сплава золото—медь и исследованы свойства этого сплава. Физико-химические свойства сплава золото—медь некоторых составов представлены в табл. 25.

Наиболее приемлемым для осаждения на контакты можно считать сплав, содержащий не более 10% Cu, так как добавка меди значительно увеличивает сопротивление и ухудшает коррозионную стойкость осадков. Состав электролита (в г/л) и режим процесса следующие:

Таблица 25

**Физико-химические свойства покрытий золотом с добавкой меди**

Состав сплава % вес.		Микротвердость, кг/мм <sup>2</sup>	Удельное электросопротивление $\rho$ , ом·мм <sup>2</sup> /м	Износостойкость по сравнению с чистым золотом
Au	Cu			
100	0	106	0,050	1
90	10	195	0,085	1,4
85	15	242	0,130	2,5
80	20	210	0,160	2,6

Золото 2,3—2,8  
Медь 2,5—3,5  
Цианистый калий (свободный) KCN 11—14  
Плотность тока, а/дм<sup>2</sup>:

$D_K$  0,25—1  
 $D_a$  1,7—2,3

Выход по току  $\eta_K$ , % 45—50  
Температура электролита, °C 55—60

В последнее время появился ряд работ по осаждению тройных сплавов золота, например Au—Ag—Sb, Au—Ag—Ni, Au—Ag—Pt, которые также могут найти применение в качестве контактных материалов. Так, например, сплав Au—Ag—Sb, содержащий 28% Ag и 2% Sb по износостойкости в 35—40 раз превышает износостойкость чистого золота [41].

### Толстослойное золочение

Золочение в часовой промышленности относится к типу специальных покрытий, так как помимо декоративного назначения оно имеет целью получение износостойких и устойчивых к коррозии покрытий, имеющих также хорошую защитную способность. Золочение корпусов часов относится к разряду толстослойного золочения, так как ввиду особых требований, предъявляемых к покрытиям, толщина их обычно составляет 20—25 мкм. Декоративный вид в этом случае бывает различным. Так, отечественное золото розовое, под 583 пробу, в других странах это покрытие от лимонно-желтого цвета до розового. Покрытия эти обычно являются сплавами золота с медью (15% Cu), серебром (5—8% Ag) или никелем (2—3% Ni). Добавка других металлов сообщает золоту более высокую твердость и износоустойчивость. Возрастает и защитная способность покрытий, так как покрытия сплавами, как правило, более мелкокристалличны и вследствие этого менее пористы.

Щелочной цианистый электролит не может быть применен для покрытия корпусов часов, так как осаждать покрытия толщиной более 2—3 *мкм* в нем невозможно. При большей толщине они получаются рыхлыми и шероховатыми.

Н. А. Смагуновой [24] в результате проведенных исследований разработан нейтральный электролит, позволяющий получать блестящие золото-медные покрытия толщиной 10—20 *мкм*. Авторами установлено, что наибольшее влияние на состав покрытия оказывает плотность тока, изменение же концентрации меди в электролите сказывается в меньшей степени. Поэтому можно получать покрытия, содержащие 80—90% золота при соотношениях золота и меди в электролитах от 2 : 1 до 1 : 2. При повышении температуры электролита увеличивается содержание золота в покрытии, что особенно заметно при более высоких плотностях тока. Вращение подвески с деталями позволяет значительно повысить плотность тока без увеличения содержания меди в осадках.

Блестящие покрытия большой толщины можно получить из нейтрального электролита, не содержащего избыток свободного цианида. Введение в электролит сульфата натрия также увеличивает блеск покрытий. Ввиду отсутствия свободного цианистого калия применение растворимых анодов невозможно.

В результате произведенного опробования был предложен электролит следующего состава (в *г/л*):

Золото	3—4
Медь	6—9
Цианистый калий (свободный) KCN	0,5—1
Сернистоокислый натрий Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	10
pH	6,8—7,2

#### Режим электролиза:

Температура электролита, °C	75—72
Скорость вращения подвески, об/мин	12—20
Аноды	Нержавеющая сталь

Кислотность регулируется добавкой фосфорной кислоты.

Для нанесения сплава, содержащего 85% Au,  $D_k$  поддерживается в пределах 0,1—0,25 *а/дм<sup>2</sup>*. Цвет и проба золотого покрытия регулируется плотностью тока [15]. Если покрытие имеет низкую пробу, силу тока понижают и наоборот.

В процессе покрытия производится непрерывное корректирование электролита концентратом, соответственно расходу металлов на детали. Твердость осадков золото-медного сплава увеличивается с повышением содержания меди, однако покрытия с содержанием меди выше 15% не рекомендуется осаждать, так как в противном случае в осадках может появиться свободная медь, присутствие которой вызывает потускнение покрытий и частичную растворимость их в азотной кислоте [75]. Поэтому для покрытия корпусов

часов принят сплав, содержащий 85% Au, так как считается, что при таком содержании золота и выше свободная медь в осадках отсутствует.

Следует отметить, что используемый электролит не очень стабилен в работе, что становится заметным по мере отработки электролита, вследствие чего приходится снижать рабочую плотность тока до  $0,1 \text{ а/дм}^2$ . Н. А. Смагунова и И. П. Гаврилова [25] показали, что нестабильность электролита связана с накоплением в нем общего количества KCN и фосфатов, в результате постоянного корректирования электролита в процессе покрытия добавкой комплексных цианидов золота и меди и фосфорной кислоты, так как электролит при работе подщелачивается. Как было выяснено, общее количество KCN значительно влияет на состав сплава. Увеличение общего содержания KCN вызывает уменьшение содержания меди в осадках. При малых количествах общего цианида получают крупнозернистые осадки.

Влияние фосфатов на состав сплава, по-видимому, связано с повышением вязкости электролита при увеличении в электролите концентрации  $\text{PO}_4^{3-}$ . Так как золото осаждается на предельном токе, то скорость диффузии  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  к катоду при этом уменьшается, а следовательно, и падает содержание золота в сплаве. Очевидно, этим же объясняется снижение допустимой плотности тока в процессе длительной эксплуатации электролита.

В часовой промышленности для покрытия корпусов часов используют также сплав Au—Ag, который осаждается из электролита с высоким содержанием цианистого калия при комнатной температуре [21]. Так как серебро в цианистых электролитах имеет более положительный потенциал, чем золото, содержание его должно быть значительно меньше. Поэтому состав осадков в значительной степени зависит от соотношения золота и серебра в электролите. Содержание серебра в осадках увеличивается с уменьшением плотности тока, повышением температуры и при перемешивании. Осадки, содержащие 10—12% Ag, имеют повышенную по сравнению с чистым золотом твердость и износостойчивость. Для покрытия корпусов часов рекомендуется следующий состав электролита (в г/л) и режим процесса:

Золото	8
Серебро	0,7—1,0
Цианистый калий (свободный) KCN	100—150
Плотность тока $D_k$ , а/дм <sup>2</sup>	0,4—0,6
Температура электролита, °С	18—25
Скорость перемешивания, об/мин	25

При осаждении на латунь осадки вследствие контактного выделения металла имеют плохое сцепление с основой. Поэтому рекомендуется нанесение подслоя серебра, золота или сплава Au—Cu [61]. Для получения блестящих покрытий корпусов часов и изделий ювелирной промышленности предлагаются элек-

тролиты, содержащие наряду с цианидом золота пиррофосфаты кобальта, никеля или палладия и пиррофосфаты калия, натрия или аммония. Из таких электролитов получают блестящие покрытия различного оттенка — от желтого до светло-желтого, в зависимости от концентрации добавляемых металлов. Твердость покрытий около  $200 \text{ кг/мм}^2$ .

Состав покрытия почти не изменяется с изменением плотности тока, а зависит от концентрации легирующих добавок. Электролиты стабильны и позволяют работать при  $\text{pH} = 7,5 \div 11$ .

На часовых заводах ГДР для золочения корпусов часов используется электролит с добавкой  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$  и  $\text{Ag}$ . Рекомендуются следующий состав (в г/л) и режим процесса:

Золото	2,5
Медь	3—4
Никель	0,5—0,8
Серебро	0,3—0,5
Цианистый калий (свободный) KCN	1—1,5
Плотность тока $D_k$ , $\text{а/дм}^2$	0,4—0,5
Температура электролита, °C	70—75

Из электролита получают покрытия с высокими декоративными качествами, с повышенной твердостью и износостойкостью.

По патенту США для получения блестящих покрытий толщиной 25—50  $\text{мкм}$ , содержащих 96%  $\text{Au}$ , предлагается применять кислые электролиты при следующем составе (в г/л) и режиме:

Золото в виде $\text{K} [\text{Au} (\text{CN})_2]$	8
Никель в виде сульфамината	3
Цинк в виде ацетата	0,5
Лимонная кислота или цитрат натрия	80
pH	4—5
Температура электролита, °C	25
Плотность тока $D_k$ , $\text{а/дм}^2$	1

#### Покрывтия с высокой химической стойкостью

Химически стойкие покрытия золотом применяются для защиты от действия агрессивных сред, например кислот и других химических реагентов, жидких или газообразных. Являясь катодным покрытием, золото при наличии пор в покрытии, наоборот, ускоряет коррозию основного металла. Поэтому к химически стойким покрытиям предъявляются особые требования. Они должны иметь толщину, обеспечивающую беспористость. В особых случаях эта толщина может достигать 500—700  $\text{мкм}$ . Кроме того, такие покрытия должны допускать механическую обработку, быть эластичными. Наличие больших внутренних напряжений при большой толщине может привести к образованию внутренних трещин, которые в результате усиления коррозии могут значительно понизить химическую стойкость покрытия. Существенное

значение для покрытий большой толщины имеет отношение величины внутренних напряжений к их эластичности [18]. Так, для нейтральных электролитов это отношение равно 10, а для кислых — 800, поэтому для получения осадков большой толщины не все кислые электролиты могут рекомендоваться. Химически стойкие золотые покрытия должны иметь высокую чистоту, так как наличие других металлов делает золото менее благородным, способным реагировать с агрессивной средой.

Р. Сигмиллер [78] для золочения ядерных реакторов рекомендует следующий электролит (в г/л) и режим процесса:

Дицианоаурат калия $K[Au(CN)_2]$	30
Цианистый калий (свободный) $KCN$	70
Ализариновое масло, мл/л	0,5
Температура электролита, °C	60—65
Плотность тока $D_k$ , а/дм <sup>2</sup>	0,44—1,1
Толщина покрытия, мкм	500—700

В другой работе [52] отмечается, что в нейтральной ванне с добавками органических кислот и высокой концентрации Au — 20—30 г/л, температуре 40—60° C, перемешивании и  $D_k = 1$  а/дм<sup>2</sup> можно получить покрытие золотом толщиной 250 мкм за 6 ч.

По патентным данным для получения гладких покрытий толщиной 250—500 мкм с высокой эластичностью, тепло- и электропроводностью, допускающих механическую обработку, предлагают электролит следующего состава (в г/л):

Золото в виде $K[Au(CN)_2]$	8
Лимонная кислота или цитрат натрия	80
pH	3—6
Температура электролита, °C	21
Плотность тока $D_k$ , а/дм <sup>2</sup>	1

В качестве органических кислот могут быть использованы и другие монокарбоновые кислоты.

#### Осаждение золота на молибдене

Молибден, покрытый золотом, по английским патентным данным может использоваться для замены германия в транзисторах, так как последний не выдерживает температурных перепадов.

Подготовка поверхности под покрытие заключается в обезжиривании в парах трихлорэтилена, прогревании в атмосфере водорода в течение часа при 800—900° C и анодном травлении в 70 %-ной  $H_2SO_4$  в течение 5—10 мин при 6—9 в. Золочение производят в цианистом электролите при 70° C и  $D_k = 0,4$  а/дм<sup>2</sup> в течение 2 мин и 10-минутном промежуточном прогреве в атмосфере  $H_2$  (при 850—900°); затем следует холодная прокатка.

Патент ФРГ (1961 г.) предлагает следующую технологию покрытия золотом молибденовой жести: жесь обезжиривается при 80° C в 20—25 %-ном щелочном растворе, в который добавлена

перекись водорода, затем наносится слой никеля при  $35^{\circ}\text{C}$  и напряжении 2 в, нагревается в атмосфере водорода сначала 3 мин при  $200^{\circ}\text{C}$ , затем за три минуты температура повышается до  $950^{\circ}\text{C}$  и медленно охлаждается. После обезжиривания наносится второй слой никеля при  $35\text{--}40^{\circ}\text{C}$  в течение 15 сек с движущимися катодами. Затем наносят золотое покрытие толщиной 2—3 мкм при  $40\text{--}50^{\circ}\text{C}$  и перемешивании. Далее жёст подвергают повторному нагреву в течение 3 мин при  $200^{\circ}\text{C}$ , затем температуру быстро повышают до  $870\text{--}900^{\circ}\text{C}$  (за 10 мин) и медленно охлаждают в струе водорода. Качество покрытия золотом улучшается, если его наносят в два приема.

Согласно французскому патенту (1963 г.), покрытие молибдена производится по следующей технологии: подготовка поверхности заключается в нагревании в течение 30 мин в атмосфере сухого водорода при  $850^{\circ}\text{C}$ , затем в анодной обработке в серной кислоте при  $70^{\circ}\text{C}$  в течение 10 мин при определенном значении потенциала. После этого наносят первый слой золота и после нагревания в восстановительной атмосфере и диффузии молибдена в золото наносят второй слой золота.

### Термодиффузионное золочение

Термодиффузионное золочение имеет целью получения сплавов золота с помощью диффузии последнего в основу. Процесс диффузии происходит при достаточно высоких температурах, допускающих обмен атомами в кристаллических решетках с образованием сплава. Образование сплава при термодиффузии в основном может быть в том случае, если металлы образуют твердые растворы или интерметаллические соединения. В ювелирной промышленности термодиффузионное золочение применяется для изделий из латуни и альпака. В последнее время метод термодиффузионного золочения используется в электронной технике для получения твердого золотого покрытия с определенными электрическими характеристиками на контактах коммутирующих устройств. Материалом для таких контактов могут служить различные сплавы никеля — пермаллой, ковар и др. Толщина золотого покрытия достаточно большая — до 10 мкм, поэтому иногда требуется промежуточное крацевание, которое, как правило, желательно исключить или проводить не более одного раза. При диффузионном золочении к основе и к покрытию предъявляются особые требования: поверхность основы должна быть тщательно обработана перед покрытием и иметь мелкокристаллическую структуру, чтобы диффузия золота в основу была более равномерной. Кроме того, на поверхности покрываемого металла не должно быть окисных или каких-либо других пленок. Поэтому помимо обезжиривания перед покрытием необходимо включить еще операцию травления, режим которого подбирается для каждого отдельного случая.



Золотое покрытие должно иметь тонкодисперсную структуру, быть гладким и равномерно распределяется по поверхности. Шероховатости и подгорание не допускаются.

Электролит, предназначенный для диффузионного золочения, не должен содержать примесей других металлов и особенно коллоидных частиц, таких как  $\text{SiO}_2$  и др., способствующих образованию крупнокристаллических осадков. Концентрация золота в электролите должна быть достаточно высокой, чтобы обеспечить 100%-ный выход по току даже при длительном электролизе. Выделение водорода особенно нежелательно в первый момент электролиза, так как при термодиффузии адсорбированный водород ухудшает сцепление покрытия с основой. Как известно, получению мелкокристаллических осадков способствуют: низкая температура электролиза и высокие плотности тока, поэтому при подборе режима электролиза следует руководствоваться именно этими факторами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Атанасянц А. Г., Кудрявцев Н. Т., Каратаев В. М. Твердое золочение. — ЖПХ, 1957, 30, № 6.
2. Андреева Г. П., Федотьев Н. П., Вячеславов П. М. Физико-химические свойства и структура электролитического сплава  $\text{Au}-\text{Cu}$ . — ЖПХ, 1964, 37.
3. Бесидовский Е. Я. Адгезионное золочение. — «Часы и часовые механизмы». 1965, вып. 3 (150).
4. Березина С. И., Горбачук С. А. Влияние катодного водорода на структуру и свойства золотых гальванических покрытий. — «Защита металлов». 1966, 2, 6.
5. Биллитер Ж. М. Основы гальванотехники. М. — Л., Металлургиздат, 1937.
6. Васильева Г. С. Электрохимическое осаждение золотого покрытия повышенной износостойкости «Медицинская промышленность», 1959, 5.
7. Волянюк Г. А., Федотьев Н. П., Круглова Е. Г., Вячеславов П. М. Технология осаждения золото-серебряных сплавов. — Гальванические покрытия контактов. ЛДНТП, 1963, 1.
8. Гаврилова И. П., Юдина А. К. Золочение из этилендиаминового электролита. — Покрытия драгоценными и редкими металлами. МДНТП, 1968.
9. Дезидерьев Г. П., Таран Л. А. О золочении из нецианистого электролита. — Некоторые вопросы теории и практики использования в гальванотехнике неядовитых электролитов. Казань, Химико-технологический институт, 1964.
10. Дидюков З. С. Покрытия благородными и другими редкими металлами. Киев, изд-во «Техника», 1962.
11. Зельцер Я. Л., Круглова Е. Г. Производственный опыт золочения деталей в стационарных и колокольных ваннах. ЛДНТП, 1966.
12. Ильин В. А., Носкова И. Н. Осаждение меди, серебра и золота в железистосинеродистых электролитах. — Новые достижения отечественной гальванотехники. ЛДНТП, 1967. Ч. 2.
13. Каданер Л. И. Электроосаждение благородных и редких металлов. М., ГосИНТИ, 1962.
14. Красилов Б. С., Грин Ю. Д. Получение блестящих покрытий при электроосаждении сплавов золото—медь. — ЖПХ, 1959, 32.

15. Караванченко В. И. Толстослойное блестящее золочение. ЛДНТП, 1962.
16. Круглова Е. Г., Вячеславов П. М. Контроль электролитов и качества покрытий. М.—Л., Машгиз, 1962.
17. Лайнер В. И., Кудрявцев Н. Т. Основы гальваностегии. Ч. 2. М., Металлургиздат, 1957.
18. Лайнер В. И. Золочение в электронной промышленности. — Покрытия драгоценными и редкими металлами. МДНТП, 1968.
19. Локшанова О. Г., Вячеславов П. М., Федотьев Н. П. Электроосаждение сплава золото—железо. — Покрытия драгоценными и редкими металлами. МДНТП, 1968.
20. Молчадский А. М., Вишомирский Р. М. Катодная поляризация золота в цианистом электролите. Труды АН ЛитССР. Сер. Б, 4, 1964.
21. Марахтанова З. Н. Повышение твердости покрытий сплавом золото—серебро. — Покрытия драгоценными и редкими металлами. МДНТП, 1968.
22. Попцова З. П. Гальваническое покрытие золото—серебряным сплавом. Труды Казанского химико-технологического института. Вып. 33, 1964.
23. Попова Н. Ф. О возможности замены биметалла бронза — тройной сплав (золото—серебро—платина) покрытием драгоценными металлами. — Гальванические покрытия электрических контактов. ЛДНТП. Вып. 1, 1963.
24. Смагунова Н. А. Толстослойное золочение. — «Приборостроение», 1961, № 5.
25. Смагунова Н. А., Гаврилова И. П. Исследование причин нестабильности электроосаждения сплава золото—медь из нейтрального цианистого электролита. — «Защита металлов», 1965, 1, № 5.
26. Смагунова Н. А. Современное состояние процессов электроосаждения золота. — Покрытия драгоценными и редкими металлами. МДНТП, 1968.
27. Саламандра В. В. Твердое золочение. — Гальванические покрытия электрических контактов. ЛДНТП. Вып. 1, 1963.
28. Соловьева З. А. О получении электролитическим способом сплавов железа с золотом. — Защитные металлические и оксидные покрытия, коррозия металлов и исследования в области электрохимии. АН СССР, 1965.
29. Соловьева З. А., Шишаков М. А. О структуре электролитических сплавов железа с золотом. — Защитные металлические и оксидные покрытия, коррозия металлов и исследования в области электрохимии. АН СССР, 1965.
30. Соловьева З. А., Лапшина А. Е. Влияние аммиака на соосаждение железа с золотом. — «Электрохимия». 1967. Т. 3, № 9.
31. Федотьев Н. П., Круглова Е. Г., Вячеславов П. М. Электрохимическое осаждение золото—медных сплавов. — ЖПХ, 1959, 32.
32. Федотьев Н. П., Вячеславов П. М., Андреева Г. П. и др. Электролитическое осаждение сплавов Au—Ag и их свойства. — Защитные металлические и оксидные покрытия, коррозия металлов и исследования в области электрохимии. АН СССР, 1966.
33. Федотьев Н. П., Вячеславов П. М., Круглова Е. Г. Сравнительная характеристика электролитических сплавов серебра и золота, применяемых для покрытий электрических контактов. — Гальванические покрытия электрических контактов. ЛДНТП. Вып. 1, 1963.
34. Федотьев Н. П., Вячеславов П. М., Локшанова О. Г. и др. Электрические и механические характеристики золотых покрытий, легированных Ni и Co. — Новые достижения отечественной гальванотехники. Ч. 2, ЛДНТП, 1967.
35. Федотьев Н. П., Алабышев А. Ф., Ротинян А. Л. и др. Прикладная электрохимия. Л., изд-во «Химия», 1967.
36. Федотьев Н. П., Бибииков Н. Н., Вячеславов П. М., Грилихес С. Я. Электролитические сплавы. М.—Л., Машгиз, 1962.

37. Федотьев Н. П., Вячеславов П. М., Остроумова Н. М. Электрохимическое осаждение золотых покрытий повышенной твердости.—ЖПХ, 1954, 27, 1.
38. Федотьев Н. П., Вячеславов П. М., Локштанова О. Г. Технология электроосаждения и физико-химические свойства сплава Au—Ni.—ЖПХ, 1967, 27, 1.
39. Федотьев Н. П., Остроумова Н. М., Вячеславов П. М. Твердое золочение.—ЖПХ, 1956, 29, 2.
40. Федотьев Н. П., Вячеславов П. М., Локштанова О. Г. Технология электроосаждения и физико-химические свойства сплава Au—Co.—ЖПХ, 1968, 41, 2.
41. Федотьев Н. П., Вячеславов П. М., Круглова Е. Г., Волянюк Г. А. Покрытие электрических контактов сплавами золота с серебром и сурьмой.—Новые достижения отечественной гальванотехники. Ч. 2 ЛДНТП, 1967.
42. Федотьев Н. П., Вячеславов П. М., Волянюк Г. А. Технология осаждения и физико-химические свойства электролитического сплава золото—сурьма.—ЖПХ, 1967, 40, 8.
43. Усов В. В. Металловедение электрических контактов. Госэнергоиздат, 1963.
44. Хейфец В. Л., Антоновская Э. И. Железистосинеродистые электролиты для золочения.—ЖПХ, 1956. Т. 29, № 4.
45. Ямпольский А. М. Покрытия благородными металлами. М.—Л., Машгиз, 1961 (Библиотечка гальванотехника, вып. 7).
46. Brenner A. «Electrodeposition of Alloys», New York—London, v. 2, 1963.
47. Bedetti F. «Plating», 1966, v. 53, 3.
48. Bauer C. «Plating», 1952, v. 39, 1.
49. Danemark M. «Galvano», 1966, v. 35, 348.
50. Danemark M. «Galvano», 1966, v. 35, 349.
51. Duwa R., Foulke D. Пат. США, № 3156634.
52. Ehrhardt R. «Proc. Am. Electroplaters Soc.» 1960, v. 47, 78.
53. Foulke D. «Plating», 1963, v. 50, N 1.
54. Firoik M. «Metallurgia», Bucuresti, XVIII, № 9, 1966.
55. Jelik R., David H. «J. Electrochem. Soc.», 1957, N 105.
56. Kushner I. «Prod Finishing», 1940, 5; 1942, 7.
57. Knoedler A., Raub E., Pfeiffer W. «Plating», 1966, v. 53, 6.
58. Kawai A. Япон. пат., 1958, 3110—33—7514.
59. Krusenstjer A. «Galvanotechnik» 1967, 58, 8.
60. Mohrheim A. «Plating», 1960, v. 47, N 7.
61. Mermillod J. Швейц. пат. 3546436, 15. 07. 61.
62. Noonan H. «Plating», 1966, v. 53, N 4.
63. Noonan H. «Metal Finish», 1966, v. 64, N 6.
64. Ostrow B., Nobel F. «Proc. Am. Electroplaters Soc.», 1960, v. 47, N 68.
65. Nobel F., Ostrow B., Kessler R., Thomson D. «Plating», 1966, v. 53, 9.
66. Marlow E. Англ. пат. 913356, 19. 12. 62.
67. Parker E. «Electrochem. Soc.», 1961, 8.
68. Parker E. «Modern Electroplating», London—New York, 1963.
69. Parker E. «Plating», 1958, v. 45, N 6.
70. Pavek H., Weiner R. «Z. Electroch. u. angew. Ch.», 1930, 36, 12.
71. Rinker E. «Gold plating», 1952, 19-th ed.
72. Raub E., Sautter F. «Metalloberfläche», 1956, 10, 65.
73. Rinker E. Duwa R. Англ. пат. № 897463, 30.05.62.
74. Rinker E. Duwa R. Пат. США № 2905601, 22.09.59.
75. Raub E., Sautter F. «Metalloberfläche», 1958, 5.

76. Raub E., Bihlmeier K. Mitt. Forschungsinst. Edelmetalle Staatl. höher Fachschule Schwäb. Gmünd, 1937, 11, 59.

77. Shenoï B., Gowri S., Indira K., «Metal Finish», 1966, v. 64, N 5.

78. Seegmiller R., Gore I. «Tech. Proc». 176 b. annual convent, Los-Angelles Calif, 1960.

79. Schpringer M. «Metalloberfläche», 1953, 7, N 4.

80. Tadeusz Zak «Galvanotechnik und Oberflächenschutz», 1964, 5, N 4.

81. Vrobel L. «Trans. Inst. Metal Finish», 1966, v. 44, 4.

82. Wullhorst B. «Metalloberfläche», 1953, 7, N 4.

83. Williams D. «Metal Finishing», 1965, 7, N 121.

Из шести металлов платиновой группы — платины, палладия, родия, рутения, иридия, осмия в гальванотехнике долгое время применялась только платина. С развитием таких отраслей промышленности, как радиоэлектроника, приборостроение, оптическая и ряда специальных производств, с повышением требований к условиям эксплуатации изделий возрастали требования к гальваническим покрытиям. Выявилась необходимость применять покрытия, стойкие в сильно агрессивных средах, при повышенных температурах, в условиях механического и эрозионного износа. Золото и серебро не всегда удовлетворяют этим требованиям. Золото, как известно, весьма мягкий металл, температура его плавления сравнительно невысокая. Серебро весьма чувствительно к действию сернистых газов и других коррозионных агентов. Эти обстоятельства, а также возросшая добыча металлов платиновой группы, привели к расширению использования их в гальванотехнике.

В настоящее время весьма широко применяются покрытия родием и палладием. Разработаны электролиты для осаждения рутения и иридия. Не имеется лишь сведений о работах по электролитическому выделению осмия. Практическое применение этого металла в гальванотехнике осложняется из-за большой летучести и токсичности его окислов.

Все металлы платиновой группы характеризуются высокой химической стойкостью. На воздухе они покрываются тонкой окисной пленкой и длительное время сохраняют первоначальный внешний вид. В табл. 26 приведена характеристика основных свойств платиновых металлов.

#### 14. Электролитическое осаждение платины

Платиновые покрытия стойки в химически агрессивных средах и не окисляются при нагревании до температуры 1100° С. Осадки толщиной от 2 до 20 мкм и более используются для покрытия деталей приборов, работающих при высокой температуре или в сильно коррозионной атмосфере. Тонкие покрытия толщиной 0,1—0,5 мкм применяются для изготовления отражателей. Коэффициент отражения платины в видимой части спектра составляет 70 %, в инфракрасной части — до 96 % [45].

По сравнению с палладием и родием платина значительно меньше используется в промышленности. Это связано с ее высокой стоимостью и дефицитностью, а также с трудностью получения

беспористых платиновых покрытий.

За последнее десятилетие процесс платинирования начал применяться в новой области — при изготовлении инертных титановых анодов [51].

Как известно, титан характеризуется высокой степенью пассивности, которая определяет его высокую стойкость против коррозии. При анодной поляризации на поверхности титана образуется тонкий окисный слой с высоким электросопротивлением, препятствующий прохождению тока. Покрытие титана слоем платины обеспечивает проводимость металла и сохранение высокой химической стойкости платины. Платинированные титановые электроды используются в качестве нерастворимых анодов при электрохимической защите судов и морских сооружений, а также в ряде химических и электрохимических производств.

На платиновой основе могут быть получены электролитические сплавы, отличающиеся большой стойкостью в условиях механического и эрозийного износа и пригодные для покрытия электрических контактов.

Примером этого является сплав платина — родий [25], платина — палладий [48].

Таблица 26  
Физико-химические и механические свойства металлов платиновой группы

Металлы	Атомный вес	Плотность при 20°	Температура °С		Удельное электро-сопротивление при 0° мком·см	Темперопроводность от 0 до 100° С, $\text{кал/см·сек·град}$	Отражательная способность, %	Предел прочности при растяжении, $\text{кг/мм}^2$	Твердость $\text{кг/мм}^2$	
			плавления	кипения					отожженного металла	электролитических осадков
Рутений	101,7	12,4	2250	4900	7,1—7,6	—	63	—	240—450	900—1000
Родий	102,91	12,44	1960	4500	4,7	0,36	80	48	140	800—900
Палладий	106,7	12,02	1552	3980	10,0	0,17	62	18,5	37—40	200—400
Осмий	190,2	22,5	3000	5500	9,5	—	—	—	330—760	—
Иридий	193,1	22,42	2410	5300	5,3	0,35	70	23	200—240	900
Платина	195,23	21,45	1769	4530	9,81	0,17	67	14,3	37—42	200—400

Электроосаждение платины происходит как в кислой, так и в щелочной среде, причем в большинстве случаев процесс идет с применением нерастворимых анодов. Исходным продуктом для приготовления электролитов является хлорная платина  $\text{PtCl}_4$  или хлороплатинат натрия  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Один из наиболее часто и давно применяемых электролитов — фосфатный, имеет следующий состав (в г/л):

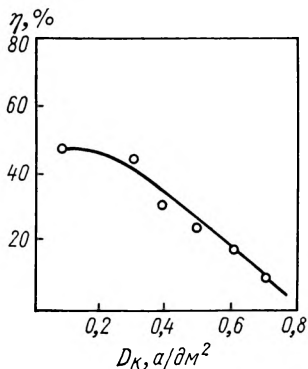
Платинохлористоводородная кислота $\text{H}_2\text{PtCl}_6$	24
Натрий фосфорнокислый двузамещенный $\text{Na}_2\text{HPO}_4$	120
Аммоний фосфорнокислый двузамещенный $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	20

При  $D_K = 0,1 \div 0,5 \text{ а/дм}^2$  и температуре электролита  $20\text{—}50^\circ \text{С}$  получаются блестящие осадки толщиной  $0,1\text{—}0,5 \text{ мкм}$ . С увеличением толщины покрытия блеск значительно уменьшается. Выход металла по току составляет около 60%.

С целью уменьшения потерь платины с промывными водами может использоваться фосфатный электролит аналогичного состава, в котором концентрация хлороплатината уменьшена до  $4\text{—}8 \text{ г/л}$ . Верхний предел допустимой плотности тока при этом несколько понижается.

Осадки платины из фосфатного электролита пористы, и уменьшение пористости не всегда достигается увеличением толщины покрытия. Даже при толщине около  $15 \text{ мкм}$  на платиновых покрытиях из фосфатного электролита отмечена значительная пористость [31].

Рис. 41. Влияние плотности тока на выход платины по току в фосфатном электролите



Если проводить электролиз с перерывом тока через каждые  $20 \text{ мин}$  на  $1\text{—}2 \text{ мин}$ , то при комнатной температуре и  $D_K = 0,1 \div 0,2 \text{ а/дм}^2$  получаются плотные осадки толщиной до  $20 \text{ мкм}$  [17]. С повышением температуры выход по току растет, но качество осадков ухудшается. Повышение плотности тока приводит к снижению выхода по току (рис. 41).

Учитывая большую растворимость хлороплатината аммония в присутствии однозамещенного фосфата натрия, был предложен [17] электролит, содержащий  $24 \text{ г/л}$   $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  и  $120 \text{ г/л}$   $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . После предварительной проработки в этом растворе при  $D_K = 0,3 \div 0,4 \text{ а/дм}^2$  получали покрытия толщиной до нескольких десятков микрон. При длительном электролизе на катоде образуется губчатый осадок, который нужно периодически удалять. Под губчатым слоем продолжается рост плотного металлического осадка. Применяя перемешивание и непрерывную циркуляцию электролита, можно повысить рабочую плотность тока

до 0,4—0,5  $a/dm^2$  и при 60° С получить платиновые покрытия толщиной до 100  $\mu m$ .

Электролит, вытекающий из ванны, корректируют концентратом, с тем чтобы содержание платины в нем составляло около 8  $г/л$ . Для повышения эластичности покрытий применяют отжиг при 1300° С.

Интенсификация процесса платирования достигается с помощью ультразвука [28]. Плотность тока при этом может быть повышена в 2—5 раз, покрытия получаются блестящие, качественная проба показывает отсутствие пор при толщине осадка 5—10  $\mu m$ . Применение ультразвуковых ванн в производстве требует предварительного уточнения ряда вопросов, связанных с обеспечением равномерного распределения ультразвукового поля в ванне и по профилю деталей. В случае образования стоячих волн на осадках появляются темные полосы.

Для получения блестящих платиновых осадков предложен фосфатный электролит с добавкой хлористого натрия и буры [2].

Для приготовления электролита, содержащего фосфорнокислые соли натрия и аммония, каждый компонент растворяют в небольшом количестве воды. Раствор хлорной платины или хлороплатината натрия вливают в раствор фосфорнокислого аммония. Выпавший осадок хлороплатината аммония отфильтровывают и обрабатывают раствором фосфорнокислого натрия. Фосфатный электролит может быть приготовлен также растворением всех его компонентов в воде с последующим кипячением в течение 5—6 ч. Готовый электролит имеет светло-желтый цвет; работает с нерастворимыми анодами. При неоднократном корректировании фосфатного электролита концентратом платиновой соли в растворе накапливаются ионы хлора, снижающие стабильность работы ванны.

Платиновые покрытия хорошего качества получают из аминоклоридных соединений платины. Составы ванн, рекомендуемые различными авторами, отличаются концентрацией компонентов, что не оказывает существенного влияния на результат электролиза.

Диаминонитритный электролит имеет следующий состав (в  $г/л$ ) и режим процесса:

Диаминонитрит платины $(NH_3)_2 Pt (NO_2)_2 \cdot 2H_2O$	10
Аммоний азотнокислый $NH_4NO_3$	100
Натрий азотистокислый $NaNO_2$	10
Аммиак $NH_4OH$	50
Плотность тока $D_k, a/dm^2$	6—12
Температура электролита, °С	95

Для приготовления аминонитритного электролита раствор хлороплатината нагревают до 80—90° и добавляют к нему десятикратное количество азотистокислого натрия. Результатом реакции является восстановление четырехвалентной платины до двухвалентной с образованием тетранитроплатата натрия



$\text{Na}_2 [\text{Pt} (\text{NO}_2)_4]$ . Растворимость этого соединения в воде очень мала, но она сильно возрастает в аммиачной среде. При добавлении к раствору при комнатной температуре 5%-ного аммиака на дно ванны выпадает кристаллический осадок динитроаминоплатины  $\text{Pt} (\text{NH}_3)_2 (\text{NO}_2)_2$ , который затем очищают многократной перекристаллизацией.

По сравнению с фосфатными электролитами аминонитритный электролит позволяет работать при более высоких плотностях тока и получать менее пористые покрытия.

К недостаткам аминонитритных электролитов следует отнести высокую рабочую температуру, что приводит к удалению аммиака и необходимости частого корректирования.

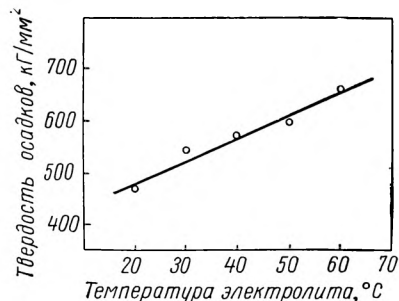


Рис. 42. Влияние температуры фосфорнокислого электролита на микротвердость платиновых покрытий

Следует учитывать и большую химическую активность раствора, оказывающего сильное травящее действие на многие металлы. Поэтому детали из цветных металлов необходимо предварительно серебрить.

На основе динитродиаминоплатины предложены электролиты с добавкой серной и фосфорной кислот, в которых получают блестящие покрытия толщиной 2—5 мкм. Электролит такого типа содержит 8—10 г/л платины [в

виде  $\text{Pt} (\text{NH}_3)_2 (\text{NO}_2)_2$ , 100—200 мл/л концентрированной серной кислоты и 100—200 мл/л концентрированной фосфорной кислоты.  $D_k = 0,7 \text{ а/дм}^2$ . При длительной работе ванны наблюдается ухудшение качества покрытий.

Более стабильные результаты были получены с электролитом, содержащим динитродиаминоплатину и фосфорную кислоту, следующего состава [45]:

Платина [в виде $\text{Pt} (\text{NH}_3)_2 (\text{NO}_2)_2$ ], г/л	8—10
Фосфорная кислота $\text{H}_3\text{PO}_4$ (уд. вес 1,6—1,7), мл/л	100—120
pH	0,8—1,0

При плотности тока 0,5—0,6 а/дм², температуре электролита 20—70° и качании катодных штанг могут быть получены покрытия толщиной до 15 мкм. Они характеризуются хорошими защитными свойствами. Микротвердость осадков увеличивается с температурой электролита (рис. 42) и при 50° достигает 600 кг/мм².

В указанном растворе могут быть получены также тонкие покрытия с высокой отражательной способностью.

Для приготовления фосфорнокислого электролита динитродиаминоплатину растворяют в фосфорной кислоте при кипячении

в течение 50—80 мин. Повышение температуры электролита, а также концентрации платины и фосфорной кислоты приводит к повышению выхода металла по току, который с увеличением плотности тока понижается.

В щелочных электролитах можно проводить осаждение платины на латунь, медь и другие металлы без промежуточного подслоя.

Щелочной электролит платинирования готовят, смешивая растворы  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaOH}$ , с последующим прогреванием их в течение нескольких часов, пока раствор не приобретет светло-желтую окраску. Затем в него добавляют небольшие количества щавелевой и серной кислот. Готовый электролит содержит около 1% платины и 0,5% свободного  $\text{NaOH}$ . При температуре 65—80° С и  $D_k = 1 \div 5 \text{ а/дм}^2$  выход по току приближается к 100% [3].

В щелочных электролитах на основе едкого натра постепенно накапливаются карбонаты и образуется нерастворимый шлам, что ухудшает работу ванны.

Патентные рекомендации, появившиеся в последние годы, направлены на повышение стабильности электролитов платинирования и получение осадков большой толщины, характеризующихся хорошими технологическими свойствами [47]. Для повышения стабильности щелочного электролита, приготовлявшегося с использованием едкого натра, последний заменяют едким кали. Такой электролит содержит 20 г/л  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$  и 15 г/л КОН. Электролиз ведут при плотности тока 0,75 а/дм<sup>2</sup> и температуре 70—80°. Накопление в растворе до 30 г/л карбонатов не влияет на работу ванны.

Для получения платиновых покрытий большой толщины с низкими внутренними напряжениями предложено использовать сульфаминовую кислоту [47]. 10—40 г диаминодинитрита платины растворяют при нагревании в 15—200 мл водного раствора сульфаминовой кислоты. Готовый электролит содержит 6 г/л платины. Электролиз ведут при температуре 65—100° С и  $D_k = 2,1 \div 10,7 \text{ а/дм}^2$ .

Сравнительно эластичные осадки платины могут быть получены в солянокислых электролитах, работающих с растворимыми платиновыми анодами [55]. Из раствора, содержащего 15—25 г/л платины и 10—300 г/л соляной кислоты при температуре 45—75° и плотности тока 3,6 а/дм<sup>2</sup> осаждаются покрытия толщиной до 25 мкм. Кислотность раствора не должна превышать рН2,2.

Растворимые платиновые аноды используются также в электролитах, содержащих 10—100 г/л хлороплатината натрия и 50—100 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Температура раствора 65—80° С, плотность тока до 10 а/дм<sup>2</sup> [19].

Применение растворимых платиновых анодов значительно упрощает эксплуатацию ванн, так как исключается необходимость

их корректирования по основному компоненту. Опыта эксплуатации кислых электролитов платинирования отечественная промышленность не имеет.

## 15. Электролитическое осаждение палладия

### Свойства и применение палладиевых покрытий

Из металлов платиновой группы палладий менее дефицитен, и стоимость его ниже, чем других металлов. Хотя по химической стойкости и твердости он уступает родию, палладиевые покрытия находят все большее применение. Особенно большой интерес проявился за последние годы к использованию палладия для покрытия электрических контактов в аппаратуре связи, акустических приборах, радиотехнической аппаратуре. Палладированию подвергаются контакты переключателей, штепсельных разъемов, печатных плат. Несмотря на то, что в некоторых условиях за счет каталитической полимеризации паров органических веществ, находящихся в воздухе, на поверхности палладия может образовываться тонкая темная пленка, сопротивление контактов увеличивается незначительно [74]. Однако необходимо считаться с большой каталитической активностью палладия. В слаботочных цепях появление на металле пленки органических продуктов может привести к заметному повышению переходного электросопротивления контактов. По этой же причине следует осмотрительно подходить к использованию палладиевых покрытий в герметизированных системах. По некоторым данным [74] в этом случае палладиевые покрытия имеют преимущества перед золотыми. Но при решении вопроса об использовании палладия следует учитывать наличие в герметизированной системе материалов, способных при изменении окружающей температуры со временем выделять пары органических веществ и водород. Палладий легко адсорбирует водород, который оказывает неблагоприятное влияние на прочность сцепления его с основным металлом. В герметизированной системе пленки полимерных продуктов на поверхности палладия могут оказать более заметное влияние на его переходное сопротивление, чем в открытых системах.

Указанные соображения приобретают меньшее значение, если аппаратура, в которой применен палладий, работает на сравнительно больших токах. В этом случае образовавшиеся на поверхности металла пленки практически не оказывают влияния на его электрические характеристики.

В настоящее время палладий широко и успешно применяется в различных отраслях промышленности. Этому способствует также освоенная промышленностью технология получения палладиевых покрытий большой толщины, что значительно труднее достигнуть при использовании родиевых покрытий.

Палладированный титан используется в качестве нерастворимых анодов в нейтральных и щелочных растворах [51].

Толщина осадков палладия изменяется от 3—5  $\mu\text{м}$  при покрытии акустических мембран и декоративной отделке изделий до 20—50  $\mu\text{м}$  при покрытии контактов и защите деталей от коррозии.

На основе палладия могут быть получены электролитические сплавы. Коррозионностойкий сплав палладий—олово предложено получать из щелочного тетраминохлоридного раствора с добавкой станната калия [5]. Сплавы палладий—медь и палладий—золото в виде мелкодисперсных осадков были получены И. П. Твердовским с сотрудниками [46] из подкисленного раствора простых солей. Патентные рекомендации касаются получения сплавов палладия с родием, серебром, платиной. Исследован процесс осаждения компактных палладиевомедных сплавов из фосфатно-пирофосфатных растворов [50]. Для получения черных палладиевых покрытий рекомендуется [71] осаждать палладий из хлоридного электролита на цинковый подслои с последующим прогреванием осадков.

Свойства палладиевых покрытий в значительной мере связаны с условиями их получения, в частности, с величиной возникающих в них внутренних напряжений. В. В. Остроумов отмечает [37], что все факторы, вызывающие увеличение относительного количества образующегося при электролизе водорода, приводят к возрастанию внутренних напряжений в осадках палладия. Предполагается, что внедрение водорода в кристаллическую решетку металла сопровождается увеличением объема твердой фазы. Удаление водорода связано со сжатием осадка, что приводит к появлению трещин и отслаиванию его от основного металла. Внутренние напряжения в осадках палладия из фосфатного электролита достигают  $7000 \text{ кг/см}^2$ . Для осадков из аминокхлоридного электролита они составляют  $2000\text{—}4000 \text{ кг/см}^2$ . Микротвердость покрытий соответственно —  $378 \text{ кг/мм}^2$  и  $229 \text{ кг/мм}^2$ . Испытания износостойкости покрытий, полученных из указанных электролитов, показало преимущество осадков из аминокхлоридных ванн. Такие ванны целесообразно использовать для покрытия деталей, работающих в условиях механического износа.

Сравнение некоторых физических свойств, в том числе износостойкости палладиевых покрытий, полученных в сульфатном, аминокхлоридном и бромидном электролитах показано в табл. 27 и 28 [53].

Эластичность покрытий определялась по специальной методике, причем более высокий процент соответствует лучшей эластичности. Стойкость покрытий к механическому износу определялась при качении латунного шарика по плоскому палладированному образцу и при трении щетками из сплава 60% палладия — 40% серебра по контактной щеткельной поверхности, покрытой

Таблица 27

## Износостойкость палладиевых покрытий

Толщина осадка, <i>мкм</i>		Тип электролита	Среднее истирание контактной поверхности <i>мкм</i>	Максимальное истирание плоской поверхности <i>мкм</i>
контактной поверхности	плоской поверхности			
5,0	5,0	Сульфаматный	1,7	0,7
		Аминохлоридный	1,3	0,3
		Бромидный	>5,0	—
5,0	2,5	Сульфаматный	3,3	0,9
		Аминохлоридный	1,5	0,6
		Бромидный	—	>2,5
2,5	5,0	Сульфаматный	1,8	0,3
		Аминохлоридный	1,7	0,5
		Бромидный	>2,5	—
2,5	2,5	Сульфаматный	2,1	0,5
		Аминохлоридный	1,3	0,3
		Бромидный	—	>2,5

Таблица 28

## Характеристика свойств палладиевых покрытий из различных электролитов

Характеристика	Тип электролита		
	Сульфаматный	Аминохлоридный	Бромидный
Общая отражательная способность, %	70	64	58
Зеркальная отражательная способность, %	50	25	20
Минимальная толщина беспористых покрытий, <i>мкм</i>	5,0	2,0	1,0
Минимальная толщина начала растрескивания покрытий, <i>мкм</i>	7,0	15	>50
Микротвердость по Виккерсу <i>HV</i>	310	260	220
Начальные внутренние напряжения, $\text{кг/см}^2$	24	19	19
Эластичность, %	1,2	3,0	14

палладием. Отжиг при  $300\text{--}350^\circ\text{C}$  несколько улучшает эластичность палладиевых покрытий. При этом понижается микротвердость осадков.

Исследования, проведенные С. Я. Грилихесом и Д. С. Исаковой [14] по применению палладиевых, а также родиевых и рутениевых покрытий для электрических контактов, дали следующие материалы. Переходное электросопротивление металлов платиновой группы выше, чем серебра (рис. 43). Это различие сильно сказывается при малых контактных давлениях и уменьшается с их повышением. По величине переходного сопротивления рутений имеет некоторые преимущества перед родием, который характеризуется наиболее высоким переходным сопротивлением из исследованных металлов.

Следует обратить внимание на то, что переходное сопротивление палладиевых покрытий, полученных из аминохлоридного электролита, ниже, чем покрытий из фосфатного электролита. Эта разница, уменьшаясь по величине, сохраняется во всем диапазоне контактных давлений.

Исследование авторами износостойкости покрытий проводилось на специальной лабораторной установке [15]. Образцы в виде латунных прутков диаметром 2 мм закрепляли в верхних и нижних платах установки так, что они имели точечное касание друг с другом. Верхняя плата получала возвратно-поступательное движение под углом  $30^\circ$ . При таком движении износ поверхности происходил по тонкой линии. Установка позволяла также воспроизводить режим замыкания — размыкания образцов. На образцы подавали ток различной силы и напряжения. Толщина покрытий на образцах составляла 3 мкм. Критерием износостойкости покрытий являлась продолжительность работы образцов до обнажения основного металла. Испытания проводились при контактном давлении 100 г без тока, а также под действием постоянного и переменного тока различной мощности. Эти испытания показали, что независимо от их условий износостойкость серебряных покрытий во много раз меньше, чем покрытий металлами платиновой группы. Так, например, при испытании без тока серебряное покрытие истиралось за 1—2 ч, а палладиевое покрытие такой же толщины из аминохлоридного электролита — за 200—250 ч. Из исследованных металлов платиновой группы (испытывались

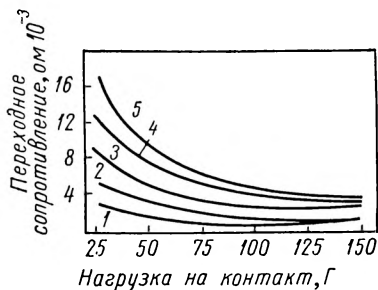


Рис. 43. Зависимость переходного сопротивления покрытий от контактного давления:

1 — серебро из цианистого электролита; 2 — палладий из аминохлоридного электролита; 3 — палладий из фосфатного электролита; 4 — рутений из нитрозохлоридного электролита; 5 — родий из серноокислого электролита

трущиеся пары одноименных металлов) наибольшую износостойкость показали палладиевые покрытия, причем стойкость покрытий, полученных из аминоклоридного электролита, была выше, чем покрытий из фосфатного электролита. Сопоставляя эти результаты с данными по микротвердости осадков, можно заметить, что изменение этих характеристик не всегда происходит в одинаковом направлении.

Палладиевые осадки большей твердости хуже сопротивляются износу, чем менее твердые. По-видимому, это связано с большими внутренними напряжениями в осадках, которые снижают пластичность материала.

Наложение электрического тока интенсифицирует процесс износа покрытий и тем больше, чем выше была эффективная мощность.

Таблица 29

**Стойкость палладиевых и родиевых покрытий при различных электрических режимах работы контактов**

Вид покрытия	Начало обнажения основного металла, ч						
	Переменный ток						
	500 <i>ма</i> ; 125 <i>в</i> ; 62,5 <i>вт</i>	280 <i>ма</i> ; 75 <i>в</i> ; 21 <i>вт</i>	170 <i>ма</i> ; 35 <i>в</i> ; 5,95 <i>вт</i>	100 <i>ма</i> ; 20 <i>в</i> ; 2 <i>вт</i>	50 <i>ма</i> ; 150 <i>в</i> ; 7,5 <i>вт</i>	175 <i>ма</i> ; 15 <i>в</i> ; 26,25 <i>вт</i>	Без тока
Палладий (из фосфатного электролита)	2	20	60	120	97	—	240
Палладий (из аминоклоридного электролита)	2	30	100	280	100	73	300
Родий (из сернокислого электролита)	1,5	8	20	65	75	60	—

	Постоянный ток					
	600 <i>ма</i> ; 110 <i>в</i> ; 66 <i>вт</i>		330 <i>ма</i> ; 110 <i>в</i> ; 33 <i>вт</i>		125 <i>ма</i> ; 25 <i>в</i> ; 3,325 <i>вт</i>	
	Анод	Катод	Анод	Катод	Анод	Катод
Палладий (из фосфатного электролита)	0,5	0,5	6,5	7,2	60	120
Палладий (из аминоклоридного электролита)	0,5	0,5	9,5	18	120	120
Родий (из сернокислого электролита)	0,5	0,5	2	5	6	23

Как видно из табл. 29, наиболее стойким при всех исследованных режимах оказалось палладиевое покрытие, полученное из аминоклоридного электролита. Покрытия из фосфатного элек-

тролита несколько уступают ему. Введение в серноокислый электролит родирования добавки селеновой кислоты повысило износостойкость покрытий.

Наряду с испытаниями образцов были проведены испытания переключателей с контактами, покрытыми палладием, толщиной 5 мкм. При режиме переменного тока 150 в 100 ма контакты выдержали 100 000 переключений, при 250 в 50 ма — 50 000 переключений. Переходное сопротивление оставалось весьма стабильным.

Были проведены испытания контактов, покрытых золотом, сплавами золото—медь, палладием и родием толщиной 5 мкм в среде азота в режиме замыкания — размыкания на переменном токе. Родиевые покрытия выдержали большее число срабатываний до резкого повышения переходного сопротивления.

Среда, в которой работает аппаратура, имеющая электрические контакты, влияет на их переходное сопротивление. Степень этого влияния определяется составом среды, ее температурой и режимом работы контактов. Было исследовано влияние на золотые и палладиевые покрытия климатических условий (98% относительной влажности при 40° С в течение 96 ч) и некоторых органических материалов: паров клея БФ4, бакелитового лака, перхлорвинилового смолы, нитроэмали (в течение 1500 ч при комнатной температуре).

Повышенная влажность приводит к незначительному увеличению переходного сопротивления при малых контактных давлениях. Палладиевые покрытия, полученные из аминоклоридного и фосфатного электролитов, в этом отношении ведут себя одинаково.

Из органических материалов наибольшее влияние оказывают пары нитроэмали 624а, бакелитового лака и перхлорвинилового смолы. Чем дольше находились образцы в той или иной среде, тем больше изменялось переходное сопротивление.

Результаты проведенных опытов подтверждают большую чувствительность переходного сопротивления к образованию пленок на поверхности металла. Электрическое сопротивление и механическая прочность пленок зависят от состава окружающей среды и взаимодействия ее с материалом покрытия. Золото, отличающееся высокой химической стойкостью, не вступает в реакцию с органическими материалами, и образующиеся на нем в результате конденсации паров слои не имеют прочной связи с металлом. Палладий, благодаря высокой каталитической активности, может в некоторых средах способствовать протеканию нежелательных реакций и образованию более прочных пленок на металле.

Влияние рабочей среды на переходное сопротивление контактов необходимо учитывать при проектировании аппаратуры, в особенности герметизированных полуфабрикатов.



Для получения электролитических осадков палладия предложено довольно много электролитов, в которых осаждаемый металл находится в виде комплексных соединений. Даже в тех случаях, когда исходным продуктом для приготовления электролита являются простые соли, в растворе, взаимодействуя с другими компонентами, они образуют комплекс. Так, например,  $\text{PdCl}_2$ , растворяясь в  $\text{HCl}$ , дает соединение, анион которого имеет вид  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  [34].

Электрокристаллизация палладия может происходить как в кислой, так в нейтральной и щелочной средах. Кислые электролиты палладирования не нашли широкого применения, так как в них получаются темные, пористые осадки, с большими внутренними напряжениями. Некоторые электролиты палладирования, предложенные довольно давно, не утратили своего значения и в настоящее время. Это относится к электролиту на основе хлористой соли палладия, двузамещенных фосфатов натрия и аммония с добавкой бензойной кислоты, а также к электролитам на основе аминокислотных производных палладия.

В последнем случае исходным продуктом является комплексное соединение типа  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2] \text{R}$ , где  $\text{R}$  — ион  $\text{Cl}'$ ,  $\text{NO}_2'$ ,  $\text{NO}_3'$ ,  $\text{CN}'$ . При взаимодействии с  $\text{NH}_4\text{OH}$  оно переходит в хорошо растворимое в воде тетрааминовое соединение типа  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4] \text{R}$ .

Фосфатный и аминокислотный электролиты изучались советскими исследователями и получили наибольшее распространение в отечественной промышленности.

За рубежом широко используются растворы на основе Р-соли, представляющей собой выпускаемое промышленностью патентованное соединение  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2] (\text{NO}_2)_2$ . При работе такой ванны не выделяется побочных продуктов, усложняющих эксплуатацию электролита, как это имеет место в аминокислотном электролите, в котором на аноде выделяется хлор. Используются также однокомпонентные нейтральные растворы тетрааммонитрата палладия.

Щелочные электролиты предложены [60] для получения покрытий небольшой толщины, причем концентрация палладия в них изменяется в довольно широких пределах.

С точки зрения промышленного использования представляют интерес сульфаматные электролиты палладирования, получившие распространение в зарубежной практике. Осадки, полученные из таких ванн, имеют высокую отражательную способность и высокую твердость.

Благодаря сравнительно низким внутренним напряжениям в этих электролитах удается получать покрытия толщиной до 100 мкм.

Состав сульфатного электролита (в г/л) и режим процесса следующие:

Палладий (в виде аминопалладохлорида)	10—12
Аммоний сульфаминовокислый $\text{NH}_4\text{NH}_2\text{SO}_3$	100
pH	7,5—8,3
Плотность тока $D_k, \text{a}/\text{dm}^2$	0,6—1,0
Температура электролита, °C	30

Электролиз в сульфатном электролите идет с использованием нерастворимых анодов.

Необходимость частого корректирования ванн, работающих с нерастворимыми анодами, представляет большое затруднение в производстве и косвенно сказывается на стабильности работы электролита и качестве покрытий.

Палладирование с применением растворимых палладиевых анодов может быть осуществлено в хлоридных [63] и нитритных электролитах. Покрытия толщиной до 2—3 мкм были получены в растворе следующего состава [4] (в г/л) при режиме процесса:

Палладий (в виде $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ )	5—15
Хлористый натрий NaCl	40
Нитрит натрия $\text{NaNO}_2$	15—90
Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$	30
Плотность тока $D_k, \text{a}/\text{dm}^2$	0,4—1,0
Температура электролита, °C	50

Растворимость палладия в большой мере зависит от кислотности раствора [40]. Повышение pH ускоряет пассивацию анода. При pH 4,5—7,5 палладий растворяется с выходом по току, близким к 100 %, повышение pH до 9,5 приводит к снижению выхода по току до 87 %. Повышение температуры несколько уменьшает склонность палладия к пассивированию.

Катодный выход по току в нитритном электролите несколько ниже анодного, и поэтому при работе электролит обогащается палладием, и реакция его становится более щелочной. Последнее обстоятельство приводит к нарушению нормальной работы анодов, и они могут прекратить растворяться. Для сохранения баланса палладия в электролите в ванну наряду с палладиевыми анодами можно завешивать и графитовые, уменьшив тем самым количество металла, поступающего в раствор.

Применение тока переменной полярности с соотношением продолжительности катодного и анодного периодов 10 : 1 позволяет работать при повышенной плотности тока.

Покрытия из нитритного электролита получаются светлые, блестящие, но они имеют сетку трещин, которая видна даже при толщине осадков 2—3 мкм. При увеличении толщины покрытия оно отслаивается. Это обстоятельство ограничивает возможность использования нитритных электролитов в производстве. С целью снижения внутренних напряжений в осадках и устранения

трещин были опробованы добавки в нитритный электролит паратоуолсульфамида, метионина, фурфурола, нитромочевины, селенита натрия и сульфата магния [40]. Покрытия толщиной 2 мкм, не отслаивающиеся от основного металла, были получены в электролитах, содержащем 20 г/л нитромочевины.

За последние годы был опубликован ряд работ, посвященных применению в гальванотехнике электролитов на основе этилендиаминовых комплексов осаждаемого металла. Этот комплексобразователь был опробован для получения палладиевых покрытий [41]. Электролиз идет с использованием палладиевых анодов, причем катодный и анодный выход по току близки. Использованию этилендиаминового электролита препятствует недостаточная стабильность его при работе и наличие сетки трещин на покрытии, даже при толщине 2—3 мкм. Следует также учитывать значительную токсичность этилендиамина.

Исследования [15, 53, 74] выявили большое влияние состава электролита на свойства получаемых покрытий. Щелочной цианистый электролит, содержащий палладий, KCN и NaOH, нестабилен, дает очень пористые осадки. В нитратном щелочном растворе при повышении плотности тока получались матовые, темные, пористые покрытия, а в нитритном осадки давали трещины при небольшой толщине. В электролите на основе Р-соли при комнатной температуре, без перемешивания осадки получались темные, матовые. Увеличение концентрации палладия и повышение температуры раствора значительно улучшило качество покрытий. Блестящие беспористые осадки толщиной до 100 мкм удалось получить в сульфаматном электролите. Наибольшую эластичность показали покрытия из аминохлоридного раствора. Исследования [53] показали, что из 16 опробованных электролитов лишь три — аминохлоридный, бромидный и сульфаматный по своим технологическим характеристикам и качеству палладиевых покрытий наиболее приемлемы для практического использования.

По другим данным [56], в зарубежной практике используются растворы на основе нитритного комплекса палладия в присутствии хлористого натрия и аммиака, на основе диаминодинитрита палладия и на основе тетраминонитрата палладия.

Осаждение палладиевых покрытий большой толщины во всех случаях связано с затруднениями, вызванными высокими внутренними напряжениями в осадках, приводящими к появлению трещин. Большая склонность палладия к адсорбции водорода способствует развитию этого процесса. Все электролиты чувствительны к примесям органических веществ, которые резко ухудшают качество покрытий.

В отечественной промышленности уже в течение ряда лет успешно применяются фосфатные и аминохлоридные электролиты. Разработаны способы интенсификации процесса палладирования и регенерации отработанных растворов.

**Электролиты на основе аминопроизводных палладия.** Основой такого типа электролитов являются тетрааминосоединения, содержащие группу галоида,  $\text{NO}_2'$  или  $\text{NO}_3$ .

Состав аминонитритного электролита (в г/л) и режим работы:

Палладий (в пересчете на металл) в виде диаминопалладионитрита	4—10
Аммоний азотнокислый $\text{NH}_4\text{NO}_3$	100
Натрий азотистокислый $\text{NaNO}_2$	10
Аммиак $\text{NH}_4\text{OH}$ до pH	9—10
Плотность тока $D_k$ , а/дм <sup>2</sup>	1—4
Температура электролита °C	50

В этом электролите получают блестящие осадки с низкими внутренними напряжениями. При толщине более 10 мкм проявляются склонность их к растрескиванию.

В последнее время появились сведения о хороших качествах покрытий из аминобромидного электролита [53]. Он содержит 15 г/л палладия и 30 г/л  $\text{NH}_4\text{Br}$ . Требуемое значение pH6 достигается с помощью аммиака. Катодное пространство отделяют пористой диафрагмой. Катодит содержит 20 г/л  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 10 г/л  $(\text{NH})_2\text{CO}_3$  и 50 мл/л аммиака. С увеличением концентрации палладия до 30 г/л осадки хорошего качества получались при плотности тока от 0,5 до 4 а/дм<sup>2</sup>.

В бромидном электролите выход по току почти в полтора раза выше, чем в сульфатном. Блестящие покрытия получают толщиной до 2 мкм. С увеличением толщины осадки получают матовыми, но сохраняют хорошую эластичность.

Сведений о стабильности бромидного электролита и опыте его промышленного использования не имеется. Можно полагать, что методика его приготовления и корректирования аналогична аминохлоридному электролиту.

Применяемые на производстве аминохлоридные электролиты отличаются в основном концентрацией палладия, что сказывается на рабочем диапазоне плотностей тока. Составы электролитов (в г/л) и режимы работы следующие:

Палладий хлористый (в пересчете на металл), $\text{PdCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	I	II	III
Аммоний хлористый, $\text{NH}_4\text{OH}$	5—7	15—20	25—30
Протальбиновая кислота	25—30	8—10	15—20
Аммиак $\text{NH}_4\text{OH}$ до pH	0,2	0,2—0,4	0,2—0,4
Плотность тока $D_k$ , а/дм <sup>2</sup>	8,3—9,2	9,0—9,5	9,0—9,5
Температура электролита, °C	0,2—0,4	0,5—1,0	0,5—1,0
	18—25	18—25	18—25

Повышение температуры раствора приводит к выпадению комплексной соли палладия и нарушению нормальной работы ванны. Особенностью аминохлоридного электролита является выделение на аноде наряду с кислородом газообразного хлора. Это наиболее заметно при работе с палладиевыми анодами и при низкой

концентрации палладия. Одновременно за счет изменения рН раствора происходит разложение комплексной соли.

По данным [44], в аминоклоридном электролите I можно вести осаждение палладия без разделения анодного и катодного пространства. Практика показала, что в этом случае, в особенности при осаждении покрытий большой толщины, требуется частое корректирование кислотности раствора и его регенерация. Для устранения этих нежелательных явлений применяется разделение электродного пространства пористой керамической диафрагмой. Анолит содержит 20 г/л  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 10 г/л  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , 50 мл/л аммиака (25%-ного). Применение диафрагм значительно стабилизирует работу ванны.

В аминоклоридном электролите, содержащем протальбиновую кислоту, получают блестящие покрытия толщиной до 5—7 мкм. В растворе с концентрацией палладия не ниже 15 г/л при  $D_k = 0,5 \div 1,0 \text{ а/дм}^2$  можно получать плотные светлые осадки толщиной до 50 мкм. Пористость палладиевых покрытий уменьшается с увеличением их толщины. При визуальном контроле с помощью ферроксильного индикатора пористость палладия толщиной свыше 4 мкм не обнаруживалась [15]. По другим данным [8], слой палладия, нанесенный на посеребренный медный катод, был беспористым уже при толщине 0,5—1,5 мкм.

Рабочий интервал плотностей тока, при которых получают плотные светлые покрытия, расширяется с увеличением концентрации в растворе палладия. Повышение плотности тока приводит к снижению выхода по току, что наиболее заметно для электролитов с меньшей концентрацией палладия (рис. 44). При этом усиливается параллельно идущий процесс выделения водорода, и осадки получают матовыми. При обильном выделении водорода образуются рыхлые черные осадки, напоминающие палладиевую чернь.

Рассеивающая способность аминоклоридного электролита значительно ниже, чем фосфатного, но превышает рассеивающую способность обычных ванн никелирования. Выход по току в концентрированных по палладию растворах приближается к 100%.

Исследования электродных процессов в растворах тетрааминоклоридной соли палладия [8] показали, что величина катодной поляризации зависит от соотношения концентрации этой соли и свободного хлористого аммония. Минимальная поляризация соответствует электролиту, содержащему 0,075 моль/л соли палладия и не более 0,15 моль/л свободного хлористого аммония. На кривых катодной поляризации имеются два участка, характеризующие торможение катодного процесса (рис. 45). Предполагается, что возникновение первого из них при низких плотностях тока связано с пассивированием металла в результате параллельно идущей реакции ионизации молекулярного кислорода. Следующий за ним подъем поляризационной кривой сопровождается значитель-

ным увеличением выхода по току палладия. Увеличение в определенных пределах концентрации металла в растворе способствует повышению скорости его выделения на катоде. При некоторых условиях на поляризационной кривой появляется вторая задержка, что связано с соотношением концентрации палладия и хлористого аммония и прежде всего с наличием в растворе избытка хлористого аммония.

Указанные обстоятельства говорят о большом влиянии состава электролита не только на выход по току, но и на качество покры-

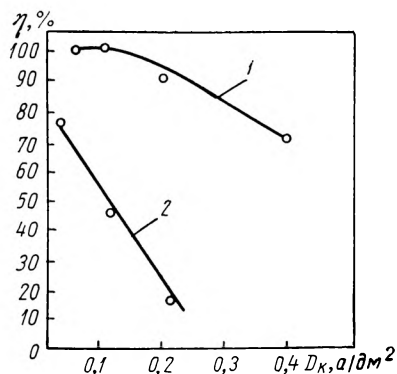


Рис. 44. Зависимость выхода палладия по току в аминоклоридном электролите от плотности тока. Концентрация палладия в электролите:

1 — 10 г/л; 2 — 1 г/л

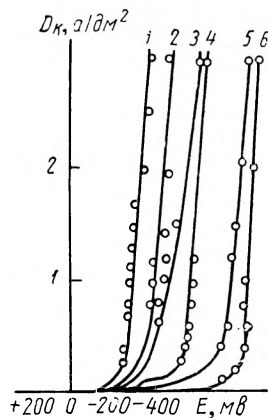


Рис. 45. Влияние концентрации палладия и хлористого аммония (в г/л) на катодную поляризацию в аминоклоридном электролите:

1 — 10 Pd; 2 — 40 Pd; 3 — 10 Pd, 10  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 4 — 40 Pd, 40  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 5 — 10  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 6 — 40  $\text{NH}_4\text{Cl}$

тий. При отсутствии хлористого аммония доброкачественные осадки получаются в очень узком интервале плотностей тока, что непригодно для производственных условий. Введение этого компонента расширяет диапазон применимых плотностей тока, а увеличение концентрации палладия повышает ее верхний предел. По-видимому, для каждой концентрации металла следует подбирать оптимальную концентрацию хлористого аммония. При содержании в растворе до 20 г/л палладия отношение его к концентрации хлористого аммония целесообразно поддерживать около 1 [8].

На рис. 46 показано влияние состава электролита на качество покрытий.

Условия электролиза сказываются на свойствах палладиевых осадков. Исследование внутренних напряжений, возникающих при электрокристаллизации палладия, проведенное с помощью контрактометра [15], показало, что они возрастают с увеличением плотности тока, концентрации палладия в растворе и продолжи-

тельности электролиза (рис. 47). Сопоставление результатов определения внутренних напряжений в осадках палладия, полученных из аминоклоридного электролита, с литературными данными для

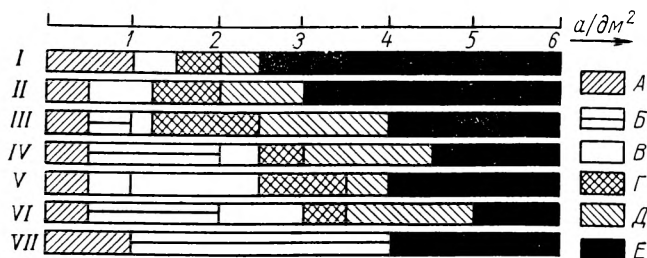


Рис. 46. Характеристика осадков палладия, полученных из аминоклоридных электролитов различного состава (в г/л):

I — 7,5 Pd, 7,5  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; II — 8 Pd, 8  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; III — 10 Pd, 10  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; IV — 20 Pd, 20  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; V — 30 Pd, 30  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; VI — 30 Pd, 20  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; VII — 60 Pd, 20  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .  
 А — светлые осадки; Б — блестящие; В — полублестящие; Г — матовые шероховатые; Д — темно-серые с наростами; Е — темные осадки; толщина осадков 5 мкм

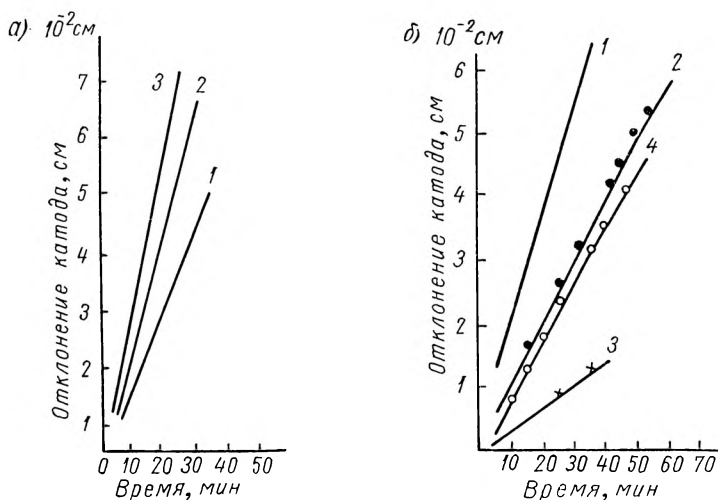


Рис. 47. Влияние плотности тока и концентрации палладия в растворе на отклонение катода при осаждении палладия из аминоклоридного электролита: а — концентрация Pd 20 г/л при  $D_k$  тока (в а/дм): 1 — 0,5; 2 — 0,7; 3 — 1,0; б —  $D_k = 0,7$  а/дм² при концентрации палладия (в г/л): 1 — 20; 2 — 20 и 0,3% про- тальбиновой кислоты; 3 — 2,0; 4 — 10

осадков из фосфатной ванны [37] показывает, что в первом случае они меньше (2000—4000  $\text{кг/см}^2$ ), чем во втором (7000  $\text{кг/см}^2$ ). Этим обстоятельством можно объяснить сравнительно меньшую микротвердость осадков из аминоклоридного электролита и возможность осаждения в нем более толстых покрытий.

**Щелочные электролиты.** На возможность получения палладиевых покрытий из растворов, содержащих едкую щелочь, указывалось довольно давно. В. В. Остроумовым [35] были исследованы растворы на основе едкого кали с малой концентрацией палладия. Для получения стабильного во времени состава электролита раствор хлористого палладия вливали в концентрированный раствор щелочи. Смешение растворов в другом порядке приводило к получению нестойких при хранении смесей, из которых со временем выпадал осадок гидроокиси палладия. При содержании в растворе 60 г/л КОН и 0,5 г/л Pd блестящие осадки получались при  $D_k = 0,2 \div 1$  а/дм<sup>2</sup>. Уменьшение концентрации щелочи приводит к снижению верхнего предела допустимой плотности тока. Выход по току в перемешиваемом электролите с увеличением плотности тока падает от 20 до 6%, что указывает на значительную роль процесса выделения водорода. Предполагается, что при плотностях тока, превышающих предельную, на катоде образуется твердая  $\beta$ -фаза, которая после прекращения поляризации распадается на  $\alpha$ -фазу и водород и далее на металл и водород.

В разбавленных щелочных растворах получают блестящие осадки палладия толщиной в несколько микрон, причем выход по току составляет 10—20%.

Дальнейшие исследования показали, что выход металла по току может быть значительно повышен, если осаждение палладия вести из более концентрированных электролитов. При соотношении концентрации свободного едкого кали и палладия 40 : 1 растворы остаются достаточно стабильными и выявляется область плотностей тока, при которых происходит электроосаждение палладия, и область, в которой палладий выделяется совместно с водородом. В опытах [32] при плотности тока ниже предельной выделения водорода и, следовательно, включения его в осадок не наблюдалось, на что указывалось в более ранних работах [35]. Увеличение концентрации щелочи сопровождается понижением предельного тока, а увеличение концентрации палладия приводит к его повышению. Подогрев раствора также повышает предельный ток и улучшает качество покрытий. Светлые плотные осадки палладия были получены из щелочного электролита следующего состава (в г/л) [32] при режиме процесса:

Палладий	3—3,5
Едкое кали КОН	150—200
Плотность тока $D_k$ , а/дм <sup>2</sup>	0,1—0,3
	(ниже предельной)
Температура электролита, °С	50
Выход по току $\eta$ , %	100

Осадки палладия, полученные при указанных условиях, при толщине более 4—5 мкм, весьма напряженные и могут растрескиваться. Применение тока переменной полярности оказывает благо-



приятное влияние и позволяет получать покрытия толщиной до 20 *мкм*. Режим реверса тока: продолжительность катодного периода 5—10 *сек*, анодного — 1—2 *сек*.

В отличие от осадков, полученных в разбавленных щелочных растворах, более концентрированные электролиты позволяют осаждать палладий с малым содержанием электролитического водорода. Это обстоятельство может благоприятно сказаться на качестве покрытий. Щелочные электролиты указанного состава в промышленности не испытывались.

Помимо электролитов, составленных с использованием едкой щелочи, в литературе имеются сведения о щелочных электролитах, содержащих циан [74]. Однако возможность их производственного использования, по-видимому, маловероятна. Выделение палладия из цианистых растворов происходит с низким выходом по току. В растворах щелочи ионы циана являются ингибиторами процесса катодного выделения палладия [10].

Практическое применение в промышленности уже в течение длительного времени находят щелочные электролиты на основе фосфорнокислых солей. Плотные, светлые осадки получают из электролита следующего состава (в *г/л*) при таком режиме процесса:

Палладий (в виде $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	4—6
Натрий фосфорнокислый двузамещенный $\text{Na}_2\text{HPO}_4$	100—120
Аммоний фосфорнокислый двузамещенный $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	20—25
Бензойная кислота	2,5—3,0
pH	9—9,5
Плотность тока $D_k, \text{a/дм}^2$	0,2—0,5
Температура электролита, °C	60—70

При толщине до 2 *мкм* покрытия получаются блестящими, с увеличением толщины блеск уменьшается. При указанных условиях получают покрытия толщиной до 10—15 *мкм*.

Повышение температуры электролита оказывает благоприятное влияние на внешний вид и скорость осаждения палладия. Выход по току возрастает с увеличением концентрации палладия в растворе. Повышение плотности тока сопровождается более интенсивным выделением водорода, что приводит к возрастанию внутренних напряжений в осадках. Поэтому при эксплуатации ванны необходимо особенно следить за регулярным корректированием электролита по палладию.

Исследование влияния добавок фурфурола и протальбиновой кислоты в фосфатный электролит [36] показало, что введение 0,1—0,2 *г/л* протальбиновой кислоты улучшает внешний вид покрытий. Фурфурол не может быть использован в качестве блескообразующей добавки, так как он вызывает большой рост внутренних напряжений.

Одним из вариантов фосфатного электролита является раствор, состав которого аналогичен приведенному выше, но вместо бен-

зойной кислоты он содержит 25 г/л  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Такая замена сопровождается уменьшением катодной поляризации при выделении палладия. В присутствии бензойной кислоты в меньшей степени сказывается процесс адсорбции водорода палладием [42].

Существенным преимуществом фосфатного электролита является его высокая рассеивающая способность, превышающая рассеивающую способность аминоклоридных ванн.

#### Технологические особенности палладирования

Опыт практического использования в отечественной промышленности фосфатного и аминоклоридного электролитов палладирования позволил выработать некоторые рекомендации по приготовлению и корректированию растворов, подготовке изделий перед палладированием.

Исходным продуктом для приготовления электролитов является хлористый палладий. В случае отсутствия его можно приготовить из ленты, проволоки или порошка палладия. Разрезанный на мелкие куски металлический палладий растворяют в царской водке при нагревании на водяной бане. Смесь кислот периодически добавляют до полного растворения металла. Полученный темно-коричневый раствор выпаривают досуха и к осадку добавляют концентрированную соляную кислоту до полного его растворения. Образовавшийся раствор хлористого палладия дважды выпаривают с соляной кислотой досуха и третий раз до состояния кашицы. В таком виде хлористый палладий используется для приготовления электролита.

Для получения фосфатного электролита в воде предварительно растворяют двузамещенные фосфорнокислые соли натрия и аммония. Общая концентрация фосфорнокислых солей в растворе должна составлять 40—50 %. При расчете необходимого количества двузамещенного фосфорнокислого натрия необходимо учитывать содержащуюся в соли кристаллизационную воду. При наличии 12 молекул воды требуется для электролита количество соли составляет 100—120 г/л, при наличии 6 молекул воды — 70—84 г/л, для безводного продукта — 40—47 г/л соли. Раствор кипятят в течение 20—30 мин и фильтруют через бумажный фильтр.

Хлористый палладий смешивают с небольшим количеством воды до состояния кашицы и постепенно, при помешивании добавляют к горячему раствору фосфатов. После полного растворения хлористого палладия раствор кипятят до появления соломенно-желтой окраски и вводят в него бензойную кислоту, предварительно растворенную в воде.

Корректирование фосфатного электролита проводят периодическим добавлением хлористого палладия, смешанного в виде кашицы с небольшим количеством воды. В случае заниженного содержания фосфатов их вводят в виде концентрированного

раствора одновременно с палладием. Такой раствор содержит 15—20 г/л  $\text{PdCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и 180—200 г/л фосфорнокислых солей. Соотношение солей:  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 : \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} = 1 : 5$ .

В случае получения матового покрытия в электролит добавляют бензойную кислоту, предварительно растворенную в небольшом количестве воды. Кислотность электролита поддерживают в заданном диапазоне путем корректирования раствора добавлением соляной кислоты (1 : 1) или аммиака (1 : 1).

Для приготовления аминоклоридного электролита водную кашицу хлористого палладия вводят в нагретый до 40—50° С 25 %-ный раствор аммиака. При этом образуется осадок комплексной соли, который растворяется в избытке реактива. Хлористый палладий берут из расчета 5 г  $\text{PdCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  на 30 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25 %-ный раствор). При наличии в хлористом палладии примеси железа после добавления аммиака до сильного запаха одновременно с растворением соли палладия может выпадать аморфный осадок гидроокиси железа, который следует отделить фильтрованием. В полученный раствор последовательно добавляют хлористый аммоний и протальбиновую кислоту, предварительно растворенные в небольшом количестве воды. При необходимости рН корректируют добавлением  $\text{HCl}$  или  $\text{NH}_4\text{OH}$ . В случае отсутствия протальбиновой кислоты ее можно приготовить следующим путем: 20 г альбумина растворяют в 400—500 мл 3 %-ного раствора едкого натра. Раствор нагревают на водяной бане при 80° С в течение 1—2 ч, затем фильтруют для отделения мути и в фильтрат добавляют уксусную кислоту (1 : 5) до выпадения протальбиновой кислоты в виде хлопьевидного белого осадка. Его отфильтровывают в целлофановые мешочки и промывают в них 2—3 раза дистиллированной водой. Затем осадок высушивают в термостате при 40—45° С.

Анализ аминоклоридного электролита производится на содержание в нем палладия, хлора, свободного аммиака и на кислотность раствора. Корректирование электролита проводят, как и в предыдущем случае, периодическим добавлением исходных компонентов. Палладий добавляют в виде концентрата, содержащего 50—80 г/л металла. Для корректирования рН используют разбавленные растворы соляной кислоты и аммиака. При уменьшении блеска покрытия в электролит добавляют протальбиновую кислоту в количестве 0,05—0,1 г/л.

В процессе работы в электролите могут накапливаться примеси других металлов, которые ухудшают качество покрытий. В этом случае электролит следует регенерировать: в него добавляют соляную кислоту до полного осаждения диаминохлорида палладия, избегая при этом большого избытка. Полноту осаждения можно проверить, добавив немного кислоты в остоявшийся раствор. Отсутствие осадка говорит о полном удалении палладия. Выпавший желтого цвета осадок отфильтровывают и промывают

4—5 раз 1%-ным раствором соляной кислоты, а затем водой до отсутствия кислотной реакции. Отмытый осадок растворяют в 25 %-ном растворе аммиака, добавляют воду, хлористый аммоний и протальбиновую кислоту, как требуется по рецепту.

Предложен другой метод регенерации, основанный на восстановлении палладия до металлического состояния [33]. После осаждения из отработанного электролита соляной кислотой диаминохлорида палладия и промывки полученного осадка до отсутствия кислотной реакции осадок переносят в фарфоровую чашку или тигель и нагревают до разрушения комплекса. Образовавшуюся окись палладия прокаливают при  $1000^{\circ}\text{C}$  в течение 20—30 мин. Полученный таким путем металлический палладий переводят в хлористую соль указанным выше способом.

Регенерация отработанного электролита путем восстановления палладия до металлического состояния обеспечивает более эффективную очистку его от всех примесей, включая органические соединения. Такие соединения могут попасть в раствор в результате воздействия палладиевого электролита на покрываемые детали с пластмассовой опрессовкой. Текстолит, полиамидная смола, бакелитовый лак способствуют повышению внутренних напряжений в покрытиях и их отслаиванию от основного металла. Эпоксидные компаунды приводят к получению напряженных темных покрытий. Сравнительно меньше сказывается присутствие в электролите органического стекла. От органических примесей можно частично освободиться, обрабатывая электролит активированным углем. Если же такая обработка не дает хороших результатов, необходимо провести полную регенерацию электролита.

Стабильность работы аминоклоридного электролита значительно повышается при отделении анодного пространства пористыми керамическими диафрагмами, что исключает возможность разрушения палладиевого комплекса выделяющимся на аноде хлором. В качестве диафрагмы можно использовать цилиндрические стаканы из кислотоупорной керамики с толщиной стенки 2—4 мм и диаметром пор 3—5 мкм. В то время, когда ванна не работает, диафрагмы следует вынимать из электролита и хранить в дистиллированной или конденсатной воде.

В качестве анодов при палладировании в фосфатном и аминоклоридном электролитах применяют платину, палладий, графит. Во избежание накопления шлама графитовые аноды следует помещать в чехлы.

Неполадки в работе аминоклоридных ванн обычно вызываются нарушением состава электролита. Отслаивание покрытия может быть вызвано накоплением в растворе примесей меди, цинка, олова, органических соединений. В этом случае электролит регенерируют, как указано выше. Выделение на аноде желтой соли связано с недостатком свободного аммиака или высокой плотностью тока. Интенсивное выделение на катоде водорода происходит

из-за чрезмерной концентрации аммиака. Темные полосы на покрытии могут быть вызваны большой концентрацией в растворе хлоридов. Эти неполадки устраняются соответствующим корректированием электролита.

Палладирование можно одинаково успешно вести в стационарных, барабанных и колокольных ваннах, но покрытия большей толщины в барабанных и колокольных ваннах получить затруднительно. В таких ваннах плотность тока, по сравнению со стационарными ваннами, должна быть понижена в 5—7 раз. Продолжительность осаждения палладия толщиной 1 *мкм* при  $D_k = 0,5 \text{ а/дм}^2$  составляет в фосфатном электролите 8—9 *мин*, в аминоклоридном 6—7 *мин*.

Аминоклоридный электролит дает возможность получить покрытия большей толщины и за меньшее время, чем фосфатный. Его целесообразно применять для покрытия контактов, учитывая сравнительно большую износостойкость осадков. Палладиевые покрытия из этого электролита более чем из фосфатного чувствительны к внешним загрязнениям: от прикосновения рук на их поверхности остаются следы.

В случае значительной пористости покрытий, как это бывает при использовании хлоридных растворов, палладированные детали рекомендуется [20] подвергать дополнительной обработке в течение 5—10 *мин* в растворе, содержащем одну часть  $\text{NH}_4\text{OH}$  и две части воды.

При палладировании деталей из бронзы, свинцовистой латуни, а также деталей, имеющих паяные швы, рекомендуется наносить подслои меди толщиной 3—5 *мкм*. Детали из нейзильбера перед палладированием травят в соляной кислоте (2 1) при температуре 60—70° С. Детали из медных сплавов можно предварительно покрывать серебром.

## 16. Электролитическое осаждение родия

### Свойства и применение родиевых покрытий

Родий получил сравнительно большое распространение в гальванотехнике, прежде всего, благодаря своей высокой отражательной способности, твердости и износостойкости. В сочетании с химической стойкостью в агрессивных средах эти свойства определили применение его в приборостроительной, оптической, радиоэлектронной промышленности. Коэффициент отражения родия в видимой части спектра несколько ниже, чем серебра, в ультрафиолетовой части спектра эта разница уменьшается (рис. 48) [81].

Отражательная способность родия почти не изменяется при действии на металл сернистых соединений повышенной влажности, в то время как серебро в этих условиях тускнеет и корроди-

рует. Поэтому тонкие родиевые покрытия применяются для защиты серебряных зеркал, а также для изготовления родиевых отражателей. Коррозионные испытания при периодическом изменении температуры и влажности среды, а также в 3%-ном растворе поваренной соли показали высокую стойкость родиевых зеркал на металлизированной поверхности стекла. Слой родия толщиной 0,1 мкм не изменился после воздействия  $\gamma$ -облучения [45].

Твердость электролитического родия в 8—10 раз выше, чем полученного металлургическим путем, что связано с его мелкокристаллической структурой и включением в осадок водорода. Эти же причины, по-видимому, обуславливают возникновение в осадках больших внутренних напряжений, которые приводят к появлению сетки трещин. Последнее обстоятельство долгое время ограничивало область применения родиевых покрытий. После того как были разработаны способы получения покрытий значительной толщины — до 50 мкм, стало возможным использовать родий для покрытия деталей, работающих в условиях механического или эрозийного износа, прежде всего электрических контактов.

Удельное электросопротивление родия почти вдвое ниже, чем платины, что имеет большое значение при использовании его для покрытия контактов. Он не окисляется при нагреве до 500° С, благодаря чему переходное электросопротивление остается довольно стабильным. Механические свойства родия — твердость и износостойкость — лучше, чем у других металлов платиновой группы, что также существенно для повышения надежности коммутационных элементов.

Применяя родий для покрытия контактов, необходимо правильно решить вопрос о материале трущейся пары. Сопряженный с родием контакт должен быть изготовлен из материала меньшей твердости и большей пластичности, чем родий. При работе пары с одинаковыми или близкими механическими свойствами происходит быстрое разрушение родия. Так, при испытании износостойкости контактной пары, поверхность которой была покрыта родием, наблюдалось выкрашивание мелких частиц родия и быстрый абразивный износ контактов. После того как на одном из контактов родиевое покрытие было заменено палладиевым,

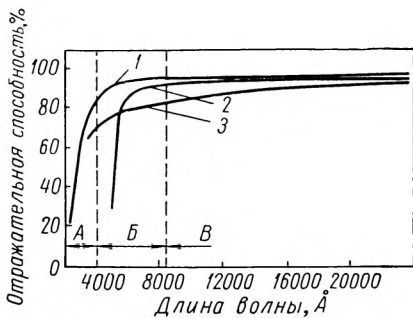


Рис. 48. Отражательная способность серебряных, золотых и родиевых покрытий в различных частях спектра:

1 — серебряное покрытие; 2 — золотое; 3 — родиевое. А — ультрафиолетовая часть спектра; Б — видимая часть спектра; В — инфракрасная часть спектра

стойкость противоположного контакта с родиевым покрытием значительно увеличилась.

Высокая износостойкость родиевых покрытий толщиной 2,5 мкм наблюдалась при их работе в паре с контактами из сплавов палладий — серебро и медь — золото при нагрузке 30 г [75]. При напряжении 26 в и силе тока от 10 до 100 ма контакты, имеющие родиевое покрытие толщиной 2,5 мкм по никелевому подслою, выдерживали  $15 \cdot 10^6$  циклов, тогда как срок службы таких же контактов из сплава палладий—золото составлял  $10 \cdot 10^6$  циклов. Коммутационные переключатели, делающие 1500 переключений в минуту, работают лишь 3—4 ч при наличии серебряного покрытия, 20 ч — с блестящим золотым покрытием и 100 ч — с родиевым покрытием толщиной 2,5 мкм по никелевому подслою. Эти примеры указывают на преимущества износостойкости родия по сравнению с другими покрытиями, важность правильного подбора материала покрытия трущейся пары и технологии его нанесения, включая выбор металла подслоя.

При использовании родиевых покрытий для контактов слаботочных цепей следует учитывать, что переходное электросопротивление родия несколько возрастает в тех случаях, когда осадки получены из ванн с добавкой селеновой кислоты.

Гальванические родиевые покрытия применяют для токо-съемных колец прецизионных потенциометров, контактов переключателей, элементов аппаратуры связи. Тонкий слой родия может использоваться в качестве барьерного, предотвращающего диффузию между золотом и медью, серебром и сплавом пермаллой [75]. Покрытые родием молибденовые и вольфрамовые решетки снижают электронную эмиссию.

Выбор толщины родиевых покрытий определяется их назначением. В зарубежной практике [12] для декоративных целей используют покрытия толщиной 0,025—0,127 мкм, для защиты отражателей от потускнения — 0,127—0,25 мкм, для малонагруженных скользящих контактов — 0,5—0,73 мкм, сильнонагруженных контактов — 2,5 мкм, контактов, работающих на износ — 6,2 мкм и более, для защиты от коррозии — 0,25 мкм и более, в тяжелых коррозионных условиях — более 0,5 мкм.

В отечественной промышленности приняты следующие толщины родиевых покрытий: для повышения стойкости трущихся контактов — 1—3 мкм, для покрытия отражателей — 0,1—0,2 мкм, для защиты от потускнения — до 1 мкм. Толщина покрытия контактов должна определяться с учетом удельного давления и токовой нагрузки, что может быть установлено только в результате типовых испытаний. При использовании родия в качестве защитного покрытия необходимо учитывать агрессивность среды.

Тонкие слои родия, имеющие красивый декоративный вид, могут заменить платину и серебро при изготовлении ювелирных изделий.

Первые сообщения об электролитическом выделении родия относятся к 1891 г., когда было предложено использовать для этой цели раствор двойного хлорида родия и щелочного металла. В дальнейшем по аналогии с процессом электроосаждения платины и палладия был предложен [66] электролит на основе динитродиаминонитрита родия. Имеются указания на использование для электроосаждения родия растворов на основе аминонитратных и аминонитритных соединений [57, 59].

К настоящему времени производственная и лабораторная практика показали преимущество сульфатных и фосфатных электролитов родирования. Последняя группа электролитов исследована значительно меньше, чем первая, и используется для получения покрытий толщиной до 1—2 мкм.

Преимущественное распространение сульфатных электролитов связано с относительно большей их стабильностью и возможностью получать покрытия значительной толщины. Последнее обстоятельство имеет большое значение, так как в большинстве предложенных электролитов получают покрытия толщиной до 1—2 мкм. Получение компактных родиевых покрытий толщиной 10 мкм и более затруднено вследствие растрескивания осадков под влиянием возникающих в них больших внутренних напряжений. С целью снижения этих напряжений предложено вводить в электролиты сульфаты алюминия и магния, селеновую кислоту или ее натриевую и калиевую соли [19, 76].

Добавка селеновой кислоты и ее солей щелочных металлов рекомендуется не только для сульфатного, но и для фосфатного и фторборатного электролитов. С этой же целью предложено использовать добавку сульфамата натрия.

Для получения плотных блестящих родиевых покрытий толщиной до 1,25 мкм запатентован перхлоратный электролит [47].

**Сульфатные электролиты.** Сульфатные электролиты готовят из соли родия и серной кислоты. Хотя они содержат всего два компонента, свойства электролита во многом зависят от способа его приготовления. Это связано с тем, что родий в сернокислом растворе образует комплексные соединения различного состава. Известны желтый сульфат  $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  и красный сульфат  $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Предполагается, что оба сульфата представляют собой гидрооксосоединения, в которых вода включается в виде гидроксильных групп. Возможно, что желтая модификация содержит родий в виде катиона  $\text{Rh}_n(\text{H}_2\text{O})_{6n-m}(\text{OH})_m^{3n-m}$  [11]. Красная модификация сульфата родия не содержит свободных групп  $\text{SO}_4^{2-}$ . Повышение температуры реакции взаимодействия гидроокиси родия с серной кислотой также приводит к получению соединений различного состава. При 125°С получается желтый хлопьевидный осадок, в котором соотношение родия и



иона  $\text{SO}_4^{2-}$  равно 2 : 3. Увеличение температуры до 170—200° С приводит к изменению соотношения до 1 : 3 и получению соли зеленого цвета [12]. Дальнейшее повышение температуры до 200—300° С сопровождается обогащением комплекса ионами  $\text{SO}_4^{2-}$ ; соотношение родия и  $\text{SO}_4^{2-}$  достигает 1 : 3.

В зависимости от условий приготовления электролита в нем могут преобладать те или иные комплексные соединения родия, отличающиеся как составом, так и строением. Это находит выражение в различной окраске раствора. Изменение состава комплекс-

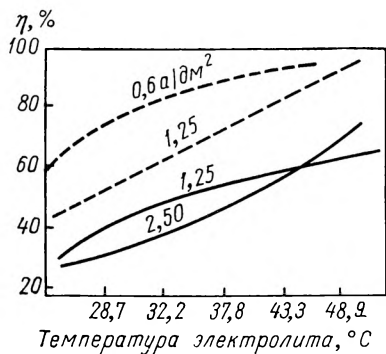


Рис. 49. Влияние температуры электролита и перемешивания на выход родия по току. Состав электролита: 6 г/л  $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ , 52,8 мл/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 4,5 г/л  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

(— — — — с перемешиванием; — — — — без перемешивания)

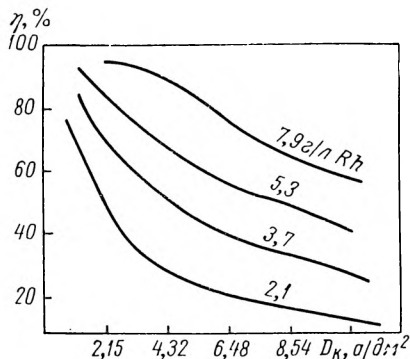


Рис. 50. Влияние плотности тока на выход родия по току. Концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  26,4 мл/л; температура электролита 50° С

ного соединения родия в свою очередь сказывается на структуре и свойствах получаемых осадков и на выходе металла по току. Из сульфатных растворов, имеющих красную окраску, родий выделяется в основном в виде темного порошка. Из растворов желтого цвета можно получить плотные блестящие осадки [45].

Сульфатные электролиты родирования содержат от 2 до 60 г/л родия и 50—300 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Для получения покрытий толщиной до 1—2 мкм используют растворы с малой концентрацией родия, для получения осадков значительной толщины содержание металла в растворе повышают. Учитывая неизбежные потери родия при приготовлении электролита, а также в результате уноса раствора при промывке деталей, концентрация его в растворе обычно не превышает 6—10 г/л. Как видно из рис. 49, повышение температуры электролита и его перемешивание приводят к повышению выхода металла по току [60]. Аналогичное влияние оказывает повышение концентрации родия в растворе (рис. 50) [60].

Повышение содержания родия в электролите оказывает благоприятное влияние на качество покрытий: несколько уменьшается склонность их к растрескиванию. Однако эта тенденция не имеет ярко выраженного характера и действует только при толщине покрытий, не превышающих нескольких микрон. Для получения осадков без трещин принимаются специальные меры.

Серная кислота оказывает менее существенное влияние на процесс родирования. Изменение ее концентрации в широких пределах приводит к некоторому снижению выхода по току, значительно менее заметному по сравнению с влиянием концентрации

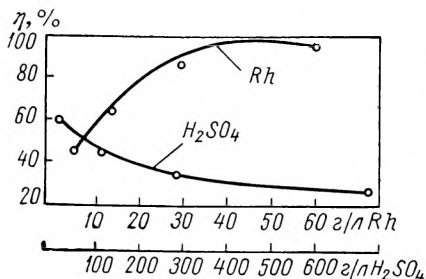


Рис. 51. Влияние концентрации серной кислоты и родия на выход металла по току

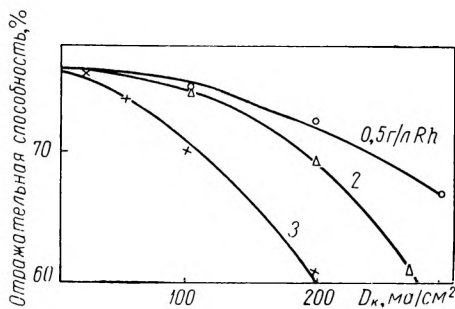


Рис. 52. Влияние плотности тока и концентраций родия в электролите на отражательную способность родиевых покрытий

родия (рис. 51) [30]. Качество покрытий при этом почти не изменяется. Наиболее заметное влияние на него оказывает плотность тока. При больших плотностях тока получают напряженные покрытия, которые растрескиваются даже при малой толщине. Предельно допустимая плотность тока возрастает с повышением концентрации родия в электролите. Влияние плотности тока, концентрации родия и серной кислоты на отражательную способность родиевых покрытий показано на рис. 52, 53 [45].

Исследование поляризационных явлений при электроосаждении родия позволило выявить некоторые особенности кинетики процесса [21].

Кривые изменения катодного потенциала от плотности тока имеют два довольно резко отличающихся между собой участка — первый, характеризующий значительную поляризацию при малых плотностях тока, и второй, характеризующий крутым подъемом поляризационных кривых (рис. 54) [21]. При малых плотностях тока определяющими являются диффузионные явления, а при более высоких — химическая поляризация. Повышение концентрации серной кислоты приводит к некоторому снижению предельной плотности тока, а увеличение концентрации родия — к повышению предельного тока. Перемешивание электролита также

приводит к росту предельной плотности тока. По данным Л. И. Каданера и др. [21], поляризационные кривые при низких плотностях тока имеют несколько участков предельного тока, что характеризует сначала разряд родия из простых ионов или сравнительно простых комплексных ионов, а затем, при большей плотности тока, — из более сложных многоядерных комплексов. Количественная обработка результатов опытов показала, что в электролите, содержащем 0,5 г/л родия и 10 г/л серной кислоты, концентрация многоядерного комплекса в 6—7 раз больше, чем простых ионов. Раствор желтого комплекса родия, полученный электрохимическим растворением, содержал, главным образом, положительно заряженные ионы родия или его комплексов.

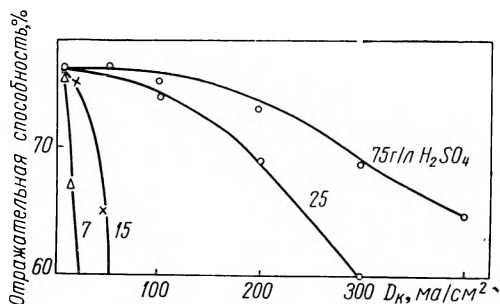


Рис. 53. Влияние плотности тока и концентрации серной кислоты в электролите на отражательную способность родиевых покрытий

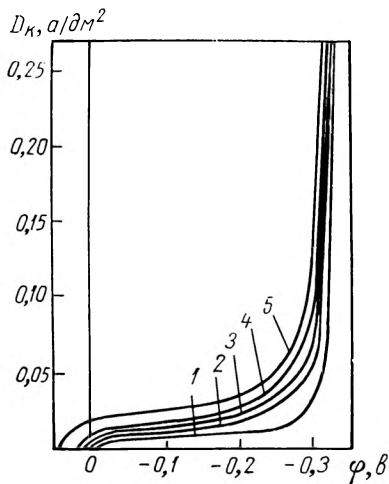


Рис. 54. Катодная поляризация в сульфатном родиевом электролите. Концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  50 г/л, Rh в г/л: 1 — 0,6; 2 — 1,2; 3 — 1,8; 4 — 2,4; 5 — 3,0

Вопрос о составе соединений родия в сульфатном растворе требует еще дальнейшего уточнения. Важность этого вопроса очевидна, учитывая непосредственную связь между составом электролита, способом его приготовления и свойствами получаемых покрытий.

Для получения родиевых покрытий толщиной до 2 мк применяется сульфатный электролит следующего состава (в г/л) при режиме процесса:

Родий	2—5
Серная кислота $\text{H}_2\text{SO}_4$	40—80
Плотность тока $D_k, \text{a/dm}^2$	0,2—0,5
Температура электролита, °C	18—25

При плотности тока  $D_k$  0,2 а/дм<sup>2</sup> покрытие толщиной 1 мкм наращивается за 1 ч. Повышение температуры раствора до 40—50° С позволяет повысить плотность тока  $D_k$  до 1,5 а/дм<sup>2</sup>, однако

ввиду большой агрессивности электролита при этом происходит интенсивное растворение основного металла.

Для изготовления родиевых зеркал при использовании в качестве основы бронзы или никелированной латуни А. Г. Самарцев с сотрудниками [45] рекомендует электролит, содержащий 2 г/л родия в виде сульфата и 25—50 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Аноды помещают в пористые диафрагмы. Анолитом служит раствор, содержащий 25—50 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Электролиз ведут при плотности тока  $D_k = 0,3 \div 0,5 \text{ а/дм}^2$  и комнатной температуре. За 15—30 мин получают покрытие толщиной 0,1—0,5 мкм, имеющее коэффициент отражения 75%.

Для родирования металлизированной стеклянной поверхности рекомендуется применять растворы с повышенным содержанием серной кислоты (50—100 г/л), которые более устойчивы при хранении. Электролиз ведут при комнатной температуре и плотности тока от 0,1 до 5 а/дм<sup>2</sup> в течение 10—60 мин.

Блестящие покрытия получают на предварительно тщательно отполированной поверхности. С увеличением толщины покрытия интенсивность блеска родия снижается. По данным [21], применение при электролизе тока переменной полярности позволяет получать блестящие покрытия толщиной до 1,5 мкм на неблестящей поверхности основного металла. Режим реверсирования: продолжительность катодного периода 20 сек, анодного периода — 1 сек или 10 и 1 сек соответственно, плотность тока  $D_k = 2 \div 2,5 \text{ а/дм}^2$ . Блестящие покрытия были получены также при использовании асимметричного переменного тока частотой 50 гц при  $D_k = 50 \text{ а/дм}^2$  и  $D_a = 5 \text{ а/дм}^2$ .

Как уже было сказано, получение родиевых покрытий толщиной более 1 мкм затрудняется вследствие возникновения трещин в осадках.

Несколько более благоприятные условия создаются при использовании концентрированных по металлу и кислоте электролитов. Для получения осадков толщиной 5—12 мкм применялся электролит следующего состава [7]: 4,5—6,0 г/л родия, 30—45 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; температура раствора 48—55° С,  $D_k = 0,5 \div 1,0 \text{ а/дм}^2$ . Осадки толщиной 25 мкм было рекомендовано [60] осаждать в растворе, содержащем 10 г/л Rh и 100 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при температуре 50° С и  $D_k = 0,5 \text{ а/дм}^2$ ; электролиз ведут при перемешивании электролита. Однако указанные электролиты не всегда обеспечивают высокое качество осадков большой толщины.

Качество покрытий в значительной мере зависит от чистоты продуктов, из которых готовится электролит, и от способа его приготовления. Ионы хлора способствуют переходу желтой модификации соединений родия в красную модификацию, что отрицательно сказывается на качестве покрытий. Даже следы хлора, выявляемые легким помутнением пробы электролита под действием азотнокислого серебра, приводят к получению темных,

хрупких крупнокристаллических осадков. Поэтому при приготовлении электролитов, когда исходным продуктом является хлористый родий, из которого получают гидроокись, особое внимание необходимо уделять удалению из электролита следов хлора. Только растворы, свободные от хлора, достаточно стабильны в работе и могут сохранять свои свойства в течение длительного времени.

Родиевые электролиты чувствительны не только к хлору, но и к примесям многих посторонних металлов и анионов. В процессе родирования вследствие большой агрессивности электролита может происходить подтавливание покрываемых деталей, в результате чего в растворе накапливается медь, цинк, никель, железо, серебро.

По литературным данным [54], все металлы, кроме никеля, являются вредными, если их содержание в электролите превышает 2—3 мг/л. По другим сведениям [81] присутствие в электролите никеля, железа, меди, бериллия в количестве до 1 г/л не влияет на отражательную способность родиевого покрытия. Примесь 0,01 г/л серебра или висмута несколько улучшает отражательную способность, но при большей концентрации этих металлов осадки становятся темными и губчатыми. В присутствии в электролите 0,065 г/л цинка отражательная способность получаемых покрытий снижается от 75 до 69%.

Примеси цианидов и щелочных соединений вызывают пассивацию отдельных участков металла, что также ухудшает качество покрытий [54]. Для удаления примесей посторонних металлов приходится прибегать к регенерации электролита, разрушая комплекс и осаждая родий в виде гидроокиси.

Вредное влияние на работу электролита оказывают также примеси органических веществ — смолы, растворители. Содержащаяся в некоторых веществах, например в сольвентнафте, сера, перейдя в раствор, вызывает увеличение внутренних напряжений и растрескивание осадков [65].

Для получения покрытий толщиной 5—15 мкм предложен электролит, содержащий 2—3 г/л родия Rh (в виде сульфата) и 50 г/л  $H_2SO_4$ . Электролиз ведут при  $D_k = 1,5 \div 2,0$  а/дм<sup>2</sup> и температуре 50° С. Раствор перемешивают путем перемещения катодной штанги. Выход по току составляет 30—40%. Полученные при указанных условиях родиевые покрытия не имеют трещин, их микротвердость составляет 1150 кг/мм<sup>2</sup>; при указанной толщине они выдерживают коррозионные испытания во влажном нагретом воздухе и парах азотной кислоты, что указывает на достаточно высокую сплошность осадков.

Получение в данном случае покрытий лишенных трещин обеспечивается не столько составом электролита, сколько способом его приготовления, при котором достигается полная отмывка гидроокиси родия, полученной из желтой модификации его соединений, от ионов хлора [45].

Для снижения внутренних напряжений, возникающих в родиевых покрытиях в процессе их кристаллизации, был предложен ряд добавок в сульфатные электролиты [64, 73, 77], но лишь немногие из них оказались практически полезными. К их числу можно отнести сернокислый магний, сульфамат магния, сернокислый алюминий, селеновую кислоту и ее соли.

В электролите, содержащем 10 г/л родия, 150 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 50 г/л  $\text{MgSO}_4$  при температуре раствора 55—60° С и  $D_k = 0,2 \div 0,5 \text{ а/дм}^2$  были получены осадки толщиной 10—12 мкм, на которых при испытании ферроксильным индикатором почти отсутствовали поры [15]. В более разбавленном по металлу и кислоте электролите, содержащем 50—60 г/л  $\text{MgSO}_4$ , получали осадки толщиной до 20 мкм [7].

Хотя некоторые исследования показывают, что добавки сернокислых солей магния и алюминия в разбавленные электролиты мало сказываются на внутренних напряжениях родиевых покрытий, количество трещин в осадках из таких растворов заметно уменьшается. Снижение внутренних напряжений было отмечено для осадков родия, полученных из сульфатного электролита на импульсно-реверсивном или асимметричном переменном токе [21]. Наиболее эффективное действие оказывает добавка селеновой кислоты. Концентрация ее может меняться в широких пределах — от 0,1 до 8 г/л. Благоприятное действие этой добавки больше сказывается при высокой концентрации родия и серной кислоты. Покрытия, полученные из электролита, содержащего селеновую кислоту, также имеют сетку трещин, но она очень тонкая и распространяется в основном на тонкий слой, прилегающий к основному металлу. По мере роста покрытия этот слой перекрывается, трещины зарастают и выявляются лишь при травлении. Осадки толщиной более 25 мкм почти не имеют пор.

Родиевые покрытия, полученные из сульфатного электролита, содержащего селеновую кислоту, имеют примеси селена, количество которого возрастает с увеличением концентрации в растворе селеновой кислоты и родия. Содержание селена в родиевом осадке достигает 6—9% [9], что вызывает увеличение его переходного электросопротивления. Износостойкость покрытий, полученных из ванн с добавкой селена, ниже, чем из обычных сульфатных ванн.

Селеновая кислота существенно снижает внутренние напряжения родиевых покрытий, что предотвращает образование сквозных трещин и позволяет получать осадки родия большей толщины.

Для получения родиевых покрытий толщиной до 25 мкм применялся электролит, содержащий 15—20 г/л родия, 100—150 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2—5 г/л селеновой кислоты [15]. Плотность тока составляла 0,5 а/дм<sup>2</sup>, температура электролита 55—60° С. В аналогичных условиях были получены покрытия толщиной до 50 мкм [30].

**Фосфатные электролиты.** Фосфатные электролиты дают возможность получать тонкие блестящие осадки родия, коэффициент отражения которых выше, чем осадков из сульфатных ванн [63]. Для приготовления фосфатного электролита свежесажденную гидроокись родия растворяют в фосфорной кислоте и устанавливают определенное значение рН. Растворение гидроокиси происходит при нагревании до 80° С, что осложняет регенерацию растворов. Некоторое изменение методики приготовления гидроокиси [31] позволило добиться хорошего взаимодействия ее с фосфорной кислотой при комнатной температуре.

К нагретому до 30° С раствору хлористого родия, содержащего 2—3 г/л металла, по каплям, при интенсивном перемешивании добавляют 30 %-ную щелочь. Переход розовато-желтой окраски раствора в светло-желтую указывает на окончание реакции. Выпавший светло-желтый гидрат отфильтровывают и промывают дистиллированной водой.

Для предотвращения гидролиза соединений родия кислотность электролита поддерживают на высоком уровне. С увеличением концентрации родия в растворе покрытия, полученные при повышенных плотностях тока, имеют более высокий коэффициент отражения. Для получения покрытий с высоким коэффициентом отражения рекомендуется электролит следующего состава [31] (в г/л) и режим процесса:

Родий (в виде $K_3RhCl_6$ )	2
Ортофосфорная кислота $H_3PO_4$	50
рН	1,1—1,3
Температура электролита, °С	18—20
Плотность тока $D_k$ , а/дм <sup>2</sup>	0,15

Осадки, полученные при указанных условиях, имеют коэффициент отражения 72—75 %. При повышении температуры до 40—60° С плотность тока может быть увеличена.

Попытки получить в фосфатных электролитах осадки большой толщины не дали положительных результатов. При толщине около 1—2 мкм наблюдается появление трещин в покрытии, а при дальнейшем увеличении толщины — отслаивание его от основного металла.

Фосфатный электролит весьма чувствителен к примесям. При накоплении их раствор подвергают регенерации [31]. Для этого к нагретому электролиту добавляют муравьинокислый натрий и продолжают нагрев до кипения. Выпавший черный осадок отфильтровывают и обрабатывают азотной кислотой. При этом из осадка в раствор переходят примеси меди, серебра и ряда других металлов. Оставшийся осадок восстанавливают в среде водорода при температуре 700—800° С. После восстановления родий смешивают с хлористым калием в соотношении 1 : 5 и нагревают

в трубчатой печи в токе влажного хлора. Полученный таким путем хлорородиат калия растворяют в воде и используют для приготовления электролита. Корректирование электролита производят добавлением гидроокиси родия в смеси с фосфорной кислотой.

Выход по току в фосфатных электролитах несколько ниже, чем в сульфатных. Микротвердость покрытий составляет 700—900  $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$ .

**Сульфаматный и аминоклоридный электролиты.** Электролиты на основе сульфаминовой кислоты были предложены в гальванотехнике для получения никелевых покрытий с малыми внутренними напряжениями. В последние годы такие растворы начали применять для электроосаждения других металлов. Блестящие родиевые покрытия были получены [60] в электролите, содержащем 3—6 г/л родия (в пересчете на металл) и 12—50 г/л сульфаминовой кислоты. Температура электролита 18—50° С,  $D_k = 0,2 \div \div 1 \text{ а/дм}^2$ . Увеличение концентрации родия позволяет получать осадки значительной толщины с относительно малыми внутренними напряжениями. Выход по току в таких электролитах невысокий.

Более обстоятельные данные имеются об аминоклоридном электролите, который недавно был опробован для покрытия железо-никелевых контактов [49]. Указанный электролит содержит 6—7 г/л аминоклорида  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  (в пересчете на металлический родий), рН раствора 7,5—8,5, температура 70—80° С,  $D_k = 2 \div 4 \text{ а/дм}^2$ . Выход по току достигает 57—63%. Электролиз ведут при перемешивании и периодической фильтрации раствора. Соотношение поверхности катода и анода 1 : 5.

Для приготовления аминоклоридного электролита 50 г хлористого родия растворяют в 200 мл воды и при нагреве до 40° С и интенсивном перемешивании добавляют 25%-ный раствор аммиака. При этом цвет раствора становится сначала темно-красным, а затем желто-коричневым и в нем выпадает осадок. Полученную смесь нагревают на водяной бане при 90—95° С, пока раствор не посветлеет и не приобретет желтую окраску, что указывает на образование аммиачного комплекса родия. Разбавив раствор горячей водой до двух литров, получают электролит с нужной концентрацией родия. Корректирование рН раствора ведут аммиаком или разбавленной соляной кислотой. Убыль родия компенсируют добавлением концентрированного раствора, содержащего 8—10 г/л родия.

Качество осадков и выход металла по току в большой мере зависят от температуры и кислотности раствора (рис. 55). Понижение температуры или изменение оптимального значения рН приводят к получению темных неплотных осадков. При оптимальных условиях были получены полублестящие покрытия толщиной до 12  $\mu\text{м}$ . Покрытия большей толщины получают более



крупнокристаллическими. Микротвердость осадков составляет  $850 \text{ кг/мм}^2$ .

Накапливающаяся при эксплуатации аминоклоридного электролита примесь железа находится в виде гидроокиси и ее можно отделить фильтрованием раствора. Примесь меди можно удалить электролитической проработкой раствора при  $D_k = 0,15 \div 0,20 \text{ а/дм}^2$ .

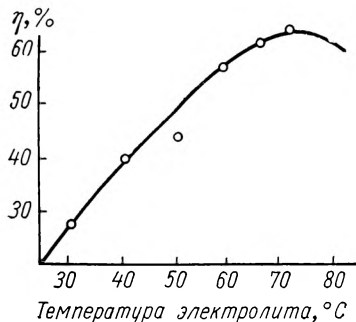


Рис. 55. Зависимость выхода родия по току от температуры аминоклоридного электролита

Аминоклоридный электролит значительно менее агрессивен, чем сульфатный. В нем можно проводить родирование медных и латунных деталей, а также стальных деталей без предварительного никелирования или серебрения. Простота приготовления, большой выход по току, возможность работать при повышенных плотностях тока и получать осадки довольно большой толщины являются преимуществами аминоклоридного электролита.

Еще не имеется достаточного опыта его промышленного применения, но приведенные сведения указывают на перспективность нового электролита.

#### Технологические особенности родирования

Исходным продуктом для приготовления электролитов родирования служит выпускаемая промышленностью соль — хлористый родий  $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . При отсутствии ее электролит можно приготовить из металлического родия, что значительно более сложно и трудоемко.

Для приготовления сульфатного электролита рассчитанное по рецептуре ванны количество хлористого родия растворяют в небольшом объеме подогретой до  $70\text{—}80^\circ \text{C}$  воды. К полученному раствору постепенно, небольшими порциями, при интенсивном перемешивании добавляют 30—40 %-ный раствор КОН. При этом осаждается желтый гидрат окиси родия, а раствор обесцвечивается. Так как гидроокись родия растворяется в избытке щелочи, то во избежание этого количество ее берут в соответствии с реакцией, т. е. на 1 г  $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  5,7 г КОН. Полноту осаждения проверяют добавлением к пробе раствора двух-трех капель фенолфталеина. Появление легкого окрашивания пробы указывает на окончание реакции образования гидроокиси. Осадок промывают декантацией горячим 5 %-ным раствором  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , затем переносят на стеклянный фильтр № 3 или 4 или на воронку Бюхнера и продолжают длительную промывку до отрицательной реакции на хлор. После этого осадок несколько раз промывают горячей водой, чтобы уда-

лить следы  $K_2SO_4$ . Отмытую гидроокись родия растворяют при нагревании и перемешивании в серной кислоте (1 : 1). Другие компоненты (серноокислый магний, селеновая кислота) добавляют в последнюю очередь, после чего электролит разбавляют водой до требуемого объема.

А. Г. Самарцев с сотрудниками [45], отмечая особое значение методики приготовления электролита для качества родиевых покрытий, предлагает следующие условия выполнения этой важной операции. Для получения электролита, в котором осаждают тонкие покрытия (до 1  $\mu m$ ) с высокой отражательной способностью, к раствору хлористого родия, содержащему 5—30 г/л металла, добавляют с некоторым избытком 5—15%-ный раствор КОН. Для образования желтой модификации соединения родия щелочной комплекс выдерживают в течение 2—6 ч. Затем в него добавляют  $H_2SO_4$  в таком количестве, чтобы нейтрализовать имеющийся избыток щелочи и перевести в раствор гидроокись родия. Полученный концентрат разбавляют водой до требуемого объема, а в случае надобности в него добавляют  $H_2SO_4$ .

Электролит для получения покрытий толщиной 5—15  $\mu m$  также готовят на основе желтой модификации соединений родия, но в отличие от первого случая принимают специальные меры для удаления следов хлора. В приготовленный по указанному выше способу раствор желтой модификации щелочного комплекса добавляют  $H_2SO_4$  до нейтрализации избытка щелочи. Выпавший осадок гидроокиси родия отделяют центрифугированием, многократно и тщательно промывают до отрицательной реакции на хлор, после чего растворяют при кипячении в серной кислоте.

Для получения растворимых соединений родия из металлического родия рекомендован ряд способов — сплавление его со свинцом и висмутом, с бисульфатом калия, с перекисью бария. При использовании перекиси бария смесь из расчета 5 г перекиси на 1 г родия тщательно перемешивают и спекают в тигле при  $900^\circ C$  в течение 2—3 ч. Сплав окислов родия и бария охлаждают, обрабатывают горячей водой, а затем соляной кислотой (1 : 2). Полученный раствор содержит кроме родия ионы бария, которые осаждают серной кислотой. Осадок серноокислого бария отделяют декантацией, а фильтрат и промывную воду сливают вместе и упаривают. Полученный таким путем раствор хлористого родия обрабатывают КОН и проводят все операции по выделению гидроокиси родия и переводу ее в серноокислую соль, как было указано выше.

Более простым является электрохимический способ растворения родия. При анодной поляризации родия в серной кислоте на его поверхности сразу же образуется окисная пленка, предотвращающая переход металла в раствор. Поляризация постоянным током переменной полярности приводит к некоторой ионизации родия [27], но не настолько большой, чтобы этот процесс

приобрел практическое значение. Он становится эффективным при использовании переменного тока. Используя ток частотой 50 *гц*, можно растворить родий в разбавленных серной и фосфорной кислотах с выходом по току 0,15—0,5% при  $D_k = 15 \div 25 \text{ а/дм}^2$  [23, 24]. Изменение частоты и плотности переменного тока сказывается на выходе по току, величина которого при оптимальных условиях может достигать 1,5—2%. При концентрации родия в растворе выше 1 *г/л* скорость его электрохимического растворения уменьшается.

Следствием низкого выхода по току является довольно большая продолжительность процесса приготовления раствора родия нужной концентрации. Однако простота выполнения этого процесса делает его перспективным для производства, в частности для корректирования электролита.

Скорость растворения родия значительно возрастает при поляризации его переменным током в сернокислом растворе [27].

Электрохимический метод растворения с использованием переменного тока применим также для рутения и иридия [24].

Сульфатный электролит перед пуском в эксплуатацию прорабатывают током 0,1—0,3 *а·ч/л*. Если электролит был приготовлен из свежесажженной гидроокиси родия, проработка может не потребоваться.

Родирование проводится с нерастворимыми платиновыми или родиевыми анодами. Опыты с аминоклоридным электролитом [49] показали, что в нем могут быть применены графитовые аноды. Целесообразность опробования их в сульфатном растворе очевидна, учитывая дефицитность и большую стоимость анодов из платиновых металлов.

Контроль родиевого электролита при его работе проводится по основным компонентам. Серную кислоту можно определить титрованием, родий — электроанализом. Не следует допускать, чтобы концентрация родия в растворе уменьшалась больше чем на 10%, так как это приведет к снижению скорости наращивания осадка, а при большом изменении концентрации — к ухудшению его качества.

Корректирование электролита ведут добавлением концентрированного раствора сульфата родия. Для этой цели можно также использовать гидроокись родия, но ее следует получать непосредственно перед применением.

В процессе эксплуатации родиевого электролита в нем появляются примеси других металлов, иногда попадают следы органических продуктов. Бывают случаи изменения цвета раствора, что может быть вызвано изменением состава родиевого комплекса. Для освобождения от органических примесей раствор целесообразно обрабатывать активированным углем. Для этой же цели используют добавку 30%-ного раствора перекиси водорода из расчета 10—15 *мл/л*, с последующим кипячением раствора и филь-

трацией его. Такая обработка способствует также стабилизации родиевого комплекса.

Если электролит загрязнен ионами хлора, то, чтобы освободиться от них, родий осаждают в виде гидроокиси, вводя в ванну 30%-ный раствор КОН. Выпавший осадок тщательно отмывают от ионов хлора и используют для приготовления свежего электролита.

При наличии в растворе примесей посторонних металлов пересаживание родия в виде гидроокиси не дает хороших результатов, так как вместе с родием осаждаются гидроокиси цинка, железа, меди, олова. Для удаления этих примесей применялось восстановление родия цинком [15]. Электролит разбавляли водой и вводили в него цинк в виде гранул или стружки. Окончание восстановления родия определяли по обесцвечиванию раствора. Выпавший осадок обрабатывали при нагревании сначала соляной (1 л), а затем азотной (1 л) кислотами. После этого осадок тщательно промывали до отрицательной реакции на хлор и высушивали при температуре 100—110° С. Полученный в результате такой обработки порошок родия использовался для приготовления электролита.

Регенерацию родия из отработанных растворов и промывных вод можно проводить, осаждая его щелочью в виде гидроокиси с последующей обработкой при нагревании смесью соляной и азотной кислот, а под конец — соляной кислотой. Получаемый таким путем хлористый родий идет на приготовление нового электролита.

Технологический процесс родирования, как и другие процессы гальванотехники, включает операции механической подготовки, обезжиривания, декапирования, промежуточные промывки в воде. Детали, работающие на трение, не говоря уже о деталях, где родиевое покрытие наносится с целью улучшения оптических свойств, должны быть хорошо отполированы. Обезжиривание в органических растворителях и в щелочных растворах должно быть очень тщательным, чтобы предотвратить внесение в ванну загрязнений. После обработки растворителями (что необходимо лишь в случае применения полировочных паст) детали должны быть высушены до полного удаления следов растворителя. Чтобы уменьшить возможность попадания в ванну примесей органических веществ, применяют обезжиривающие растворы, не содержащие добавок смачивателей и эмульгаторов.

Приспособления для завешивания деталей в ванну целесообразно делать металлическими и потом снимать с них родий. Использование пластмасс или лаков нежелательно вследствие возможной экстракции их компонентов в раствор.

На детали из меди и латуни родий наносят без подслоя другого металла. Детали из бериллиевой и кремнемарганцовистой бронзы предварительно покрывают медью. Хорошие результаты дает

применение в качестве подслоя серебра или никеля. В случае защиты деталей от коррозии лучшие результаты были получены при использовании в качестве подслоя серебра [9].

Латунь и медь целесообразно подвергать электрополированию, что обеспечивает хорошее сцепление покрытия с основным металлом. Для декапирования во избежание попадания в сульфатную ванну родирования ионов хлора нежелательно применять солянокислые растворы. Серебро и медные сплавы можно декапировать в 5%-ном растворе цианистого калия с последующей нейтрализацией в разбавленной серной кислоте. Для никеля используют смесь азотной и серной кислот (2 : 1) или катодную обработку в 10%-ном растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Большая чувствительность сульфатного электролита родирования к примесям, высокая химическая активность его по отношению к металлу, на который наносится родий, требуют особо тщательного выполнения всех операций технологического процесса.

## 17. Электролитическое осаждение рутения

### Свойства и применение рутениевых покрытий

Применение рутениевых покрытий в гальванотехнике еще только начинается и опыт использования их для практических целей почти отсутствует. Между тем свойства металлургического рутения и имеющиеся сведения о свойствах гальванических рутениевых покрытий указывают на возможность эффективного применения этих покрытий в приборостроительной и радиотехнической промышленности.

Необходимо особо учитывать экономическую сторону вопроса — рутений менее дефицитен, чем платина и родий, и более чем вдвое дешевле этих металлов.

Как видно из табл. 26, из платиновых металлов рутений имеет большую твердость и температуру плавления, чем платина, палладий и родий, что весьма важно при использовании его для изготовления контактов, работающих в условиях эрозионного износа.

Рутений легко пассивируется на воздухе и хорошо противостоит действию многих агрессивных сред. На него не действуют разбавленные и концентрированные растворы кислот и щелочей. Он весьма стоек к воздействию соединений фосфора и азота. По химической стойкости рутений в ряде случаев превосходит палладий, родий и даже платину. Так, например, он более устойчив к воздействию серы, что особенно важно для электрических контактов. Как известно, пленки сернистых соединений, образующиеся на поверхности контактов, отрицательно сказываются на переходном электросопротивлении, что необходимо учитывать при конструировании слаботочной аппаратуры.

При обычных и даже повышенных температурах на воздухе и в среде, богатой кислородом, рутений не тускнеет и сохраняет первоначальный блеск поверхности. Это позволяет использовать его при изготовлении отражателей, а также для защиты от потемнения серебра и серебряных покрытий. В последнем случае достаточно осаждать слой рутения толщиной 1—1,5 *мкм*.

В отличие от платины и палладия рутений не поглощает водорода и не образует гидридов [6]. Рутений является наиболее сильным упрочнителем в сплавах платины и палладия, где он повышает стойкость материала к электроэрозионному износу. Такие сплавы используются для изготовления контактов электро- и радиоаппаратуры. Высокая твердость и износостойкость подобных сплавов позволила их применить для деталей, работающих в условиях трения — осей и подшипников точных приборов или звукозаписывающих аппаратов и др.

Несмотря на хорошие физико-механические свойства и сравнительно невысокую стоимость, рутений недостаточно широко используется промышленностью. Одной из причин такого положения является сложность изготовления деталей из рутения вследствие высокой температуры его плавления, высокой твердости и хрупкости.

Металлический рутений выпускается в виде порошка, который служит исходным продуктом для изготовления сплавов и металло-керамических композиций. Детали из рутения изготавливают металлокерамическим способом, что приемлемо лишь для ограниченного типа изделий.

Хорошие физико-механические свойства рутения, наряду с технологической сложностью, а иногда и невозможностью обработки его механическим путем, особенно указывают на целесообразность применения электрохимического метода для использования рутения при изготовлении ряда деталей. Такими деталями являются электрические контакты слаботочной аппаратуры, работающие в условиях эрозионного или механического износа. По данным [75], рутениевые покрытия толщиной 1—2,5 *мкм* по своей износо- и коррозионной стойкости при комнатной температуре сопоставимы с родием. Как и родий, рутений подвергается окислению при повышенных температурах, но образующаяся окисная пленка имеет такую же проводимость, что и металл [75]. Это особенно важно при использовании рутения для высокотемпературных контактов. Рутениевые покрытия применимы для защиты других металлов, прежде всего серебра, от воздействия сернистых соединений и для защиты деталей от коррозии в химически активных средах.

Технология рутенирования еще недостаточно отработана. После ее усовершенствования рутениевые покрытия, как более экономичные, в ряде случаев, возможно, смогут заменить родиевые, палладиевые или платиновые.

По литературным данным, рутений образует ряд простых соединений — соли  $\text{Ru}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{RuBr}_3$ ; гидроксиды  $\text{Ru}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ru}(\text{OH})_3$ ; карбонилы  $\text{Ru}(\text{CO})_2$ ,  $\text{Ru}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Ru}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Ru}_2(\text{CO})_9$  и нитрозосоединения, представляющие собой комплексные соединения металла.

Химические соединения рутения исследовались в большинстве случаев с целью определения валентного состояния металла [18]. При этом было показано, что рутений способен проявлять различные степени валентности (до 8) и при соответствующих условиях легко переходит из одного валентного состояния в другое, а это имеет существенное значение при выборе электролитов для осаждения металла. Как известно, величина выхода по току, характеризующая эффективность процесса электролиза, связана с электрохимическим эквивалентом, который зависит от валентности металла.

В течение последних лет выяснению валентного состояния рутения был посвящен ряд работ отечественных и иностранных авторов. В некоторых из них [61, 70] исследовались нитрозосоединения, которые часто являются основой электролитов для осаждения рутения.

О. Е. Звягинцев и А. Н. Курбанов [18], исследовавшие нитрозонитритные, оксалатные и ацетатные соединения рутения, отметили, что при электролизе подкисленных растворов нитрозосоединений наблюдаются три скачка потенциала на катоде, отвечающие различным восстановительным процессам. Первый скачок характеризует восстановление NO-группы, второй — восстановление  $\text{Ru}^{++}$  до  $\text{Ru}^+$  и третий —  $\text{Ru}^+$  до  $\text{Ru}^0$ .

Если считать, что при восстановлении NO-группы не изменяется валентное состояние рутения, то в нитрозосоединениях он находится в двухвалентном виде. Для выяснения характера связи рутения с NO-группой в нитрозосоединениях и возможности восстановления NO до  $\text{NH}_2$  была использована реакция Зинина [18]. Применительно к рутению подобную реакцию можно было бы осуществить на соединениях, не имеющих других кислородосодержащих аддендов. Таким соединением является нитрозохлорид, получаемый, согласно Мартину [70], поглощением  $\text{RuO}_4$  раствором  $\text{HCl}$  при одновременном пропускании тока NO. При этом образуется соединение, соответствующее формуле  $\text{H}[\text{RuNOCl}_3] \times \times 2\text{H}_2\text{O}$ , в котором рутений считается двухвалентным. В слабом водном растворе этого соединения проводилось восстановление металлическим цинком, в результате чего был получен рутений-амидохлорид  $\text{RuNH}_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Электролиз указанных соединений показал, что они ведут себя различно. При восстановлении нитрозохлорида, как и для других нитрозосоединений, наблюдается три скачка катодного

потенциала, в то время как при восстановлении амидохлорида был установлен один скачок потенциала, отвечающий восстановлению одновалентного рутения до металлического состояния. По-видимому, при электролизе нитрозохлорида наряду с NO-группой происходит восстановление и рутения.

Следует отметить разноречивость мнений о валентности рутения и его связи с NO-группой. Мартин [70] и О. Е. Звягинцев [18] рассматривают NO-группу как нейтральный адденд. Ч. Аддисон и Дж. Льюис [1] полагают, что рутений, присоединяя NO-группу, отдает ей или получает от нее один электрон и меняет первоначальную валентность на единицу. Н. А. Парпиев и Г. Б. Боккий [38] на основании характера расположения максимумов (соответствующих атомам рутения, кислорода и азота) и их высот на проекциях электронной плотности считают, что связь рутения с NO-группой осуществляется через азот. Приведенные выше результаты опытов по электролитическому восстановлению NO-группы до  $\text{NH}_2$  в нитрозохлориде [18] говорят в пользу предположений Н. А. Парпиева и Г. Б. Бокия.

Хотя первые работы по электроосаждению рутения были проведены в конце прошлого века [79], литература по этому вопросу все еще весьма ограничена. Большинство рекомендаций по осаждению рутения основаны на использовании нитрозосоединений. Разработаны электролиты на основе нитрозосульфатных, нитрозохлоридных, нитрозофосфатных и некоторых других соединений рутения, но сведений об их производственном применении не имеется. Один из таких электролитов — нитрозохлоридный — содержит 4 г/л  $\text{RuNOCl}_3$  и 20 мл/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Электролиз ведут при температуре 40° С и  $D_K = 2,1 \text{ а/дм}^2$  [19, 69].

В работе [16] было показано, что плотные блестящие покрытия толщиной 3—5 мкм получают из нитрозохлоридного раствора с меньшей концентрацией  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (4—5 г/л); здесь же был предложен сернокислый электролит, из которого получают покрытия хорошего качества толщиной до 5 мкм.

Лицке и Грисс [67] получили очень тонкие осадки рутения из сильно разбавленного раствора нитрозохлорида. Концентрация соли в 0,1 М растворе  $\text{HCl}$  составляла  $5\text{--}10^{-8}$  М. В этом электролите были измерены катодные потенциалы и при концентрации нитрозохлорида  $5 \cdot 10^{-6}$  М была определена «реальная» энергия активации процесса осаждения рутения.

В работах [78, 80] рекомендуются электролиты, содержащие сульфамат рутения и сульфаминовую кислоту. Смешанные растворы, содержащие рутений в виде тетранитрозилсульфамата натрия и сульфаминовую кислоту, предложены [47] для получения плотных блестящих покрытий толщиной до 5 мкм. Электролит содержит 5 г/л рутения и 10—50 г/л свободной сульфаминовой кислоты. Электролиз ведут при температуре раствора 70° С и  $D_K = 2 \div 4 \text{ а/дм}^2$ .



С целью повышения качества покрытий и улучшения условий эксплуатации ванны в щелочной раствор нитрозохлорида добавляют трилон Б [29]. Такой раствор содержит 7—10 г/л рутения (в виде нитрозохлорида), 50—70 г/л трилона Б и 140—200 г/л КОН. Режим осаждения: температура электролита 15—60° С,  $D_k = 0,5 \div \div 2 \text{ а/дм}^2$ .

В последнее время была выявлена возможность электрохимического растворения рутения в ряде кислот, в том числе серной и соляной, при наложении переменного тока [24]. Это позволило разработать состав хлористого электролита, из которого в лабораторных условиях удалось получить осадки рутения толщиной до 15 мкм [22].

Имеющиеся литературные сведения об электролитическом осаждении рутения недостаточны для практического осуществления процесса. В них почти отсутствуют указания о способе приготовления электролитов, их корректировании и о свойствах покрытий. Отсутствие готовых растворимых соединений рутения делает необходимой разработку методики их получения.

Ниже приводятся данные работ, касающихся этих вопросов применительно к нитрозохлоридным, серноокислым и хлористым электролитам.

**Нитрозохлоридный и серноокислый электролиты.** Перевод металлического рутения в растворимые в воде соединения может быть осуществлен несколькими способами: сплавлением со смесью гидроокиси и нитрата калия, замораживанием газообразных продуктов хлорирования рутения при низких температурах, воздействием щелочного раствора гипохлорита и раствора персульфата. Рутений анодно растворяется в щелочной среде, образуя соединения различной валентности [13].

В работе [16] для перевода рутения в растворимое состояние его сплавливали с едким кали и азотнокислым калием в соотношении 1 : 8 : 2,5. Предварительно щелочь расплавляли в серебряном тигле, после чего в нее вводили небольшими порциями смесь рутения с селитрой. Образовавшийся зеленого цвета расплав выливали на стальную, чугунную или кафельную плиту, где масса остывала, приобретая оранжевую окраску. В результате сплавления и последующего растворения сплава в горячей воде получается раствор рутенатов. Для получения из него нужных химических соединений использовали два способа: окисление рутения с последующей отгонкой окислов в соляную кислоту и образование гидроокиси или нитрозогидроокиси рутения.

По первому способу к раствору рутенатов по каплям добавляли серную кислоту для нейтрализации свободной щелочи и создания слабокислой реакции, после чего вводили бромат натрия и небольшое количество периодата калия. Перегонку проводили при нагревании в слабом противотоке воздуха. Образующуюся при этом четырехокись рутения  $\text{RuO}_4$  в виде бурых паров улавли-

вали в поглотительных сосудах с соляной кислотой. В результате такой отгонки образуется комплексное соединение, которому приписывают формулу  $H_2 [RuOHCl_5]$ . Указанный способ требует специального оборудования и пригоден главным образом для лабораторных условий.

По второму способу было опробовано осаждение рутения едкой щелочью или содой из подкисленных растворов рутенатов. Полного осаждения этим способом достигнуть не удалось. Значительно лучшие результаты дало осаждение этиловым спиртом. В этом случае рутений полностью выделялся в виде черного осадка гидроокиси. При растворении отмытого осадка в разбавленной соляной кислоте, по-видимому, образуется комплексное соединение такого же типа, как и при отгонке окислов в соляную кислоту.

Перевод указанного комплексного соединения рутения в нитрозосоединения осуществляется его нитрованием. При выпаривании  $H_2 [RuOHCl_5]$  с азотной кислотой образуется нитрозотринитрат  $(RuNO(NO)_3)$ . Для получения нитрозотрихлорида  $RuNOCl_3 \cdot H_2O$  к нитрозотринитрату добавляли концентрированную соляную кислоту и выпаривали при температуре  $120^\circ C$ .

Кроме нитрозных электролитов был приготовлен серноокислый электролит. Для этого к раствору  $H_2 [RuOHCl_5]$  добавляли концентрированную серную кислоту и выпаривали до появления паров  $SO_3$ . Полученный осадок растворяли в дистиллированной воде.

Электролитическое осаждение рутения проводится с нерастворимыми анодами, что делает особенно необходимым регулярный анализ раствора и его корректирование.

Для контроля серноокислых и нитрозных ванн рутенирования была разработана методика определения рутения путем восстановления его металлическим цинком в солянокислой среде. Выпавший осадок прокаливали сначала на воздухе, а затем в атмосфере водорода. При таком анализе нитрозных ванн рутений выделяется не в металлическом виде, а, по-видимому, в виде соли — рутений-амидохлорида  $RuNH_2Cl \cdot H_2O$ .

Наряду с разработкой весового метода анализа были проведены опыты по применению потенциометрического метода. Кроуэлл и Иост [62] в аналогичном случае применяли для титрования солянокислого раствора четырехвалентного рутения хлористый титан. Н. К. Пшеницын и С. И. Гинзбург [43] уточнили пределы концентраций рутения и кислотность раствора, допустимые при анализе указанным методом.

В опытах [9] подвергали потенциометрическому анализу раствор  $H_2 [RuOHCl_5]$  и нитрозохлоридный электролит. Титрование проводилось 0,14 н. раствором хлористого титана. Расхождение между результатами весового и потенциометрического анализа не превышало 2%.

Для получения электролитических осадков рутения были применены нитрозные и серноокислый электролиты [16]. Электролиз проводился при температуре раствора 50—70° С. Катодом служила латунь Л62, анодом — платина. В отдельных опытах электролит перемешивали пропеллерной мешалкой.

На рис. 56 приведены кривые катодной поляризации в нитрозохлоридном и серноокислом электролитах. Значения потенциалов пересчитаны по водородной шкале. Эти кривые показывают, что разряд ионов рутения происходит с большим перенапряжением, характерным для металлов платиновой группы. Повышение температуры электролита и его перемешивание несколько снижают

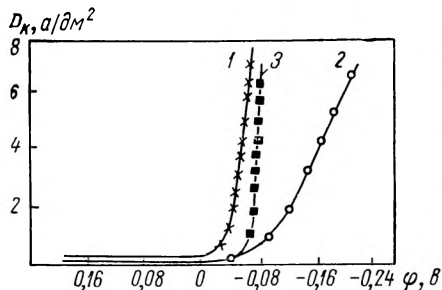


Рис. 56. Зависимость потенциала катода от плотности тока при электроосаждении рутения. Состав электролитов в г/л:

1 — 6 Ru, 180 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2 — 7 RuNOCl<sub>2</sub> (в пересчете на металл), 5H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 3 — электролит 2 после работы 10 а·ч/л

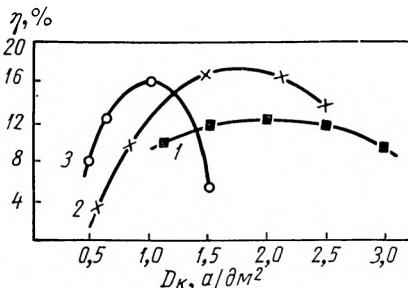


Рис. 57. Зависимость выхода рутения по току от плотности тока. Состав электролитов в г/л:

1 — 6,5 RuNOCl<sub>2</sub> (в пересчете на металлический рутений), 16 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, анод без диафрагмы; 2 — электролит 1, анод в диафрагме; 3 — 3 Ru, 110 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

перенапряжение. Известно, что электролитические осадки, полученные с высоким перенапряжением, могут иметь включения водорода или гидроокиси основных солей. В серноокислом электролите цвет катодных осадков изменяется в зависимости от содержания в нем кислоты. При малом содержании кислоты получают темные покрытия, повышение ее концентрации приводит к получению светлых полублестящих осадков.

На рис. 57 показана зависимость выхода по току от плотности тока в серноокислом и нитрозохлоридном электролитах, рассчитанная с учетом того, что валентность рутения в обоих растворах равна трем.

При рутенировании латуни в серноокислом и нитрозохлоридном электролитах происходит небольшое подтравливание поверхности металла. Предварительное серебрение или палладирование образцов значительно уменьшает или предотвращает их травление.

В литературе имеются указания на то, что при покрытии рутением меди, никеля и их сплавов желательно применять подслои золота, а при покрытии более активных металлов, таких, как

железо, цинк, алюминий,— двойной подслоем: сначала никель, медь или серебро, а затем золото.

При электролизе в нитрозохлоридном растворе на платиновом аноде наблюдалось выделение кислорода, а при плотности тока около  $0,4 \text{ а/дм}^2$  — образование бурых паров. Можно предполагать, что в последнем случае имеет место окисление рутения до  $\text{RuO}_4$ , что находит отражение в ходе кривой анодной поляризации (рис. 58).

Изменение валентности ионов рутения в растворе приводит к нарушению нормальной работы электролита. Для предотвращения этих процессов анодная плотность тока не должна превышать  $0,3 \text{ а/дм}^2$ . Еще более эффективным может явиться разделение электродных пространств, что предотвратит окисление рутения. Для этой цели были использованы керамические диафрагмы. Анолитом служил 20%-ный раствор  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Опыты показали, что применение диафрагмы стабилизирует работу электролита и повышает выход по току.

В сернокислом электролите при содержании рутения  $3 \text{ г/л}$  выход по току выше, чем в нитрозохлоридном электролите с большей концентрацией рутения. В первом случае он достигает 17%, во втором — 12%. Применение диафрагм в нитрозохлоридном электролите приводит к повышению выхода по току до 17,6%. В результате проведенных опытов были установлены следующие условия получения рутениевых покрытий [16]:

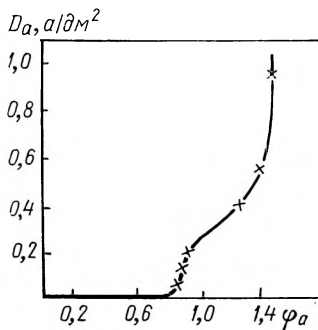


Рис. 58. Зависимость потенциала анода от плотности тока в нитрозохлоридном электролите рутенирования

#### Нитрозохлоридный электролит (г/л):

Нитрозохлорид рутения $\text{RuNOCl}_3$ (в пересчете на металлеский рутений)	4
Серная кислота $\text{H}_2\text{SO}_4$	5—7
Плотность тока $D_k, \text{ а/дм}^2$	1—1,5
Температура электролита, °С	65—70

#### Сернокислый электролит (г/л):

Рутений	6
Серная кислота $\text{H}_2\text{SO}_4$	150—180
Плотность тока $D_k, \text{ а/дм}^2$	2—2,5
Температура электролита, °С	60—65

Из сернокислого и нитрозохлоридного электролитов были получены компактные светлые осадки рутения толщиной до 6 мкм. Внешний вид осадков из сернокислого электролита несколько лучше. Введение в нитрозохлоридный электролит 0,5 г/л тиомочевины привело к некоторому увеличению блеска покрытий.

Существенным преимуществом сернокислого раствора является более простая и доступная для производства методика его приготовления и корректирования.

Полученные в сернокислом и нитрозохлоридном электролитах рутениевые покрытия хорошо полировались и при длительном хранении в промышленной атмосфере сохраняли высокую отражательную способность.

Микротвердость электролитического рутения составляет  $1000 \text{ кг/мм}^2$ , т. е. аналогична твердости родиевых покрытий и значительно превышает твердость металлургического рутения.

Испытания износостойкости при механическом истирании одноименных материалов показали, что рутений в этих условиях ведет себя аналогично родию. Переходное электросопротивление рутениевых покрытий меньше, чем родиевых, что благоприятно сказывается при использовании рутения для покрытия контактов.

**Хлористые электролиты.** Растворение рутения переменным током в соляной кислоте хотя и весьма продолжительный процесс, но технически проще, чем перевод его в раствор химическим путем. Так как рутений выпускается промышленностью в виде порошка, его можно растворить, поместив в специальный сосуд так, чтобы слой рутения на дне был достаточно толстым, и подводя ток с помощью платиновой проволоки, предварительно изолировав ее на участке контакта с электролитом. В 1 н. растворе  $\text{HCl}$  при плотности переменного тока  $50 \text{ а/дм}^2$  и температуре  $25\text{—}30^\circ \text{C}$ , за 25 ч можно получить раствор, содержащий 8 г/л рутения. Выход по току менее 1%.

Из раствора, содержащего 36,5 г/л  $\text{HCl}$ , в широком интервале концентраций рутения и плотности тока от 0,03 до  $10 \text{ а/дм}^2$  на медной и латунной основе были получены блестящие, но тонкие — до 1 мкм — осадки [22].

Исследование катодных процессов показало, что при электролизе происходит восстановление рутения до металла, а также от четырехвалентных ионов рутения до двухвалентных ионов. Кривые катодной поляризации имеют два участка предельного тока, что позволяет предполагать наличие в растворе соединений рутения различного состава.

В результате исследований предложен следующий состав электролита (в г/л) и режим электролиза [22]:

Рутений	2—3,5
Соляная кислота $\text{HCl}$	7—9
Плотность тока $D_k, \text{ а/дм}^2$	0,5—0,6
Температура электролита, $^\circ\text{C}$	20—25

Эффективным оказалось применение при электролизе несимметричного переменного тока с различными амплитудами катодных и анодных составляющих. Для изменения напряжения тока использовали диоды, включенные в цепь ванны в противополож-

ных направлениях. При частоте переменного тока 50 *гц* и плотности катодного и анодного тока соответственно 50 и 17 *а/дм<sup>2</sup>* на меди, латуни, серебре и платине получили матовые осадки рутения толщиной до 12—15 *мкм*. Выход металла по току при указанном режиме составлял около 2%.

Для уменьшения образования при электролизе весьма токсичной четырехокиси рутения анодное пространство отделяли пористой керамической диафрагмой. Микротвердость осадков рутения из хлористого электролита составляет 1225 *кг/мм<sup>2</sup>*.

Простота приготовления и корректирования хлористого электролита является весьма существенным для производства. К недостаткам его следует отнести низкий выход металла по току, что снижает производительность оборудования и отражается на экономичности процесса. Необходимо также проверить стабильность раствора и качества покрытий при длительной эксплуатации ванны.

Выявлена возможность получения в хлористом электролите сплава рутения с никелем и кобальтом [22]. При оптимальных условиях электролиза были получены осадки сплава рутения с никелем толщиной до 10—15 *мкм*, микротвердость которых достигала 800—1000 *кг/мм<sup>2</sup>*. Стойкость против коррозий рутений-никелевых и рутений-кобальтовых сплавов была выше, чем обычных никелевых и кобальтовых покрытий.

Смешанные электролитические осадки рутения с другими металлами платиновой группы — платиной и палладием — осаждали на платиновую подложку из разбавленных растворов, содержащих  $\text{K}_2\text{RuNOCl}_5$  и  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  или  $\text{PdCl}_2$  с добавкой соляной кислоты [39]. Соотношение весового процентного содержания рутения в растворе и на электроде составляло около 1 : 1 для осадков  $\text{Pt—Ru}$  и 3 : 2 для осадков  $\text{Pd—Ru}$ . Присутствие в растворе  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  способствовало повышению выхода по току рутения.

## 18. Электролитическое осаждение иридия

Иридий — наиболее тугоплавкий, кроме осмия, металл платиновой группы. Стойкость иридия против окисления при высоких температурах является в настоящее время основным фактором, определяющим область применения иридиевых покрытий. Нержавеющая сталь с иридиевым покрытием толщиной 12,5 *мкм* при нагреве до 600° С теряет в весе в пять раз меньше, чем сталь без покрытия [72]. Осадок иридия на молибдене, отожженный при 1000° С, хорошо защищает основной металл от окисления.

Известно, что наконечники автоматических ручек в зарубежной практике изготавливаются из сплава на основе иридия и отличаются большой износостойкостью. Возможно, что иридиевые покрытия или электролитические сплавы на основе иридия окажутся хорошим износостойким материалом, в особенности в условиях высокотемпературного трения.

В настоящее время механические и электрические свойства иридиевых покрытий почти не исследованы.

Иридиевые покрытия толщиной около 12 мкм можно получить из расплава смеси цианидов [72]. Ванна состоит из 70 % вес. NaCN и 30 % KCN. Температура плавления смеси 490° С. Иридий вводят в расплав электролизом с применением переменного тока. Катодное осаждение металла ведут при температуре 600—700° С и плотности тока 1,1—4,3 а/дм<sup>2</sup>. Выход по току приближается к 100 %. Предполагается, что иридий образует комплексное соединение типа K<sub>3</sub>Ig (CN)<sub>6</sub>. Получаются мелкозернистые серебристые осадки, прочно сцепленные с основным металлом. Из расплава цианистого натрия при температуре 600° С и  $D_k = 1,4 \div 5,1$  а/дм<sup>2</sup> были получены иридиевые покрытия высокой твердости.

Расплавленные электролиты могут найти весьма ограниченное применение, главным образом, для покрытия иридием жаростойких металлов.

Из водных растворов иридий выделяют с небольшим выходом по току. Электролит на основе хлориридиевой кислоты [68] H<sub>2</sub>IgCl<sub>6</sub>, в котором иридий находится в виде комплексного аниона IgCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>, дает блестящие покрытия. Электролиз ведут при  $D_k = 6,6$  а/дм<sup>2</sup> и температуре 60° С. Катодный выход металла по току составляет 6 %. Снизив плотность тока до 2,2 а/дм<sup>2</sup>, можно увеличить выход по току до 14 %.

Хлориридиевая кислота может быть заменена ее калиевой, натриевой или аммониевой солью. Иридиевые покрытия толщиной 1—2 мкм получают из электролита следующего состава (в г/л) [52] при режиме работы:

Хлоридат аммония (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> IgCl <sub>6</sub>	6—8
Серная кислота H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,6—0,8
pH	1,4—1,7
Плотность тока $D_k$ , а/дм <sup>2</sup>	0,1
Температура электролита, °С	18—25
Выход металла по току $\eta$ , %	20—30
Аноды	Платиновые

Прочно сцепленные с основным металлом покрытия получали из раствора, содержащего фториды [60]. Для приготовления электролита в 100 мл воды растворяли 1 г IgCl<sub>2</sub>, 0,6 г (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> и 1,4 г NH<sub>4</sub>F, после чего добавляли 0,5 мл спирта и медленно нагревали до кипения. Затем раствор фильтровали и добавляли 0,1 мл аммиака и воды до первоначального объема. Электролиз вели при комнатной температуре и  $D_k = 2$  а/дм<sup>2</sup>.

Более подробно исследованы условия осаждения иридия из сульфатных электролитов [58]. При температуре электролита 30, 60 и 90° С выход металла по току, считая, что разряд происходит из трехвалентных ионов, составлял соответственно 6, 28 и 63 %. С истощением раствора выход по току понижается тем интенсивнее, чем выше температура. Изменение концентрации

сульфаминовой кислоты от 25 до 100 г/л при постоянной концентрации хлорида иридия (8,3 г/л) оказывает различное влияние, в зависимости от температуры электролита. При 60° С выход по току не изменялся, при 80° С он изменялся обратно пропорционально концентрации сульфаминовой кислоты. Выход по току уменьшается с повышением плотности тока и понижением концентрации иридия в растворе. Выявлено благоприятное влияние на работу ванны переменного тока, подаваемого с помощью дополнительных иридиевых электродов, что приводит к повышению выхода по току. Предполагается, что поляризация переменным током способствует образованию комплексных ионов иридия.

Оптимальными условиями получения иридиевых покрытий толщиной до 25 мкм в сульфаматной ванне являются следующие. Состав электролита (г/л):

Хлорид иридия $\text{IrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . . . .	5—15
Сульфаминовая кислота $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$	25—50

Режим электролиза:

Температура электролита, °С	50—80
Плотность тока, $\text{а/дм}^2$ :	
$D_k$	0,2—0,6
$D_a$ . . .	10—20
переменного	10—50
Аноды	Иридий или платина

Для получения мелкозернистых полублестящих осадков иридия и осмия с выходом металла по току близким к 100% предложен [47] кислый электролит, в состав которого входят соль осаждаемого металла—10—100 г/л (в пересчете на металл), комплексобразователь (тиомочевина или ее алкил — или арилпроизводные) — 5—10 г/моль на 1 г-атом металла, соль щелочного или щелочноземельного металла или аммония — 10—100 г/л. Осаждаемый металл должен находиться в растворе в виде одновалентных ионов. Для этого в раствор вводят сильные восстановители — спирты, сульфиты. Электролиз ведут при  $D_k = 0,5 \div 0,8 \text{ а/дм}^2$  при температуре 50—90° С; электролит интенсивно перемешивают.

Кинетика выделения иридия из водных растворов мало исследована. Для случая катодного осаждения иридия из растворов хлориридата, содержащих избыток ионов хлора, получены парциальные поляризационные кривые [26]. Суммарная плотность тока, затрачиваемая на электролиз, складывается из парциальных плотностей тока, идущего на выделение металла, водорода и восстановление четырехвалентного иридия до трехвалентного. Доля тока, идущего на выделение металла, очень мала. Предполагается, что замедленной стадией процесса является присоединение первого электрона к аниону, содержащему трехвалентный иридий. При совместном осаждении в сплав из солянокислых растворов иридия и родия иридий выделяется с деполяризацией, а родий со сверхполяризацией.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Аддисон Ч., Льюис Дж. Химия нитрозильной группы. — «Успехи химии», 1959, т. 26, вып. 9.
2. Бартл Д., Мудрох О. Технология химической и электрохимической обработки поверхности металлов. М., Машгиз, 1961.
3. Бартаи Бел. Справочник гальваностегия. М., Машгиз, 1960.
4. Баташев К. П., Яблонская Н. С., Петрова Г. И. Электролитическое осаждение палладия. — Электromеталлургия цветных металлов. 1957, № 188, Труды ЛПИ.
5. Бахвалов Н. Т., Ратнер Р. И. Авт. свид. № 196509. Бюллетень изобретений № 11, 1967.
6. Белькевич П. И. Сорбция водорода металлами платиновой группы. — ЖОХ, 1939, т. 9, вып. 10.
7. Бондарев В. В. К вопросу электролитического осаждения родия. — Гальванические покрытия электрических контактов, вып. 2, ЛДНТП, 1964.
8. Бородулина В. В., Болдырева Г. Г., Вишомирский Р. М., Молчадский А. М. Исследование процесса электроосаждения палладия из тетрааминохлоридных растворов. — Труды АН ЛитССР, серия Б, вып. 2 (41), Вильнюс, 1965.
9. Величко Ю. А., Лайнер В. И. Структура и свойства электроосажденного родия. — Покрытия драгоценными и редкими металлами, МДНТП, 1968.
10. Вишомирский Р. М., Моргенштерн Я. Л. Влияние цианидов на кинетику процесса электроосаждения палладия. — Труды АН ЛитССР, серия Б, вып. 4 (47), Вильнюс, 1966.
11. Гинзбург С. И., Чалисова И. И. О природе воды в сульфатах родия. — ЖНХ, 1965, т. 10, вып. 4.
12. Гинзбург С. И., Чалисова И. И., Евстафьева О. Н. О зеленом сульфате родия. — ЖНХ, 1966, т. 11, вып. 4.
13. Горюнов А. А., Рябов А. Н. Новый способ растворения рутения. — ЖНХ, 1965, т. 10, вып. 12.
14. Грилихес С. Я., Исакова Д. С. Гальванические покрытия контактных систем коммутрующих устройств. — Электрические контакты, М.—Л., изд-во «Энергия», 1964.
15. Грилихес С. Я., Исакова Д. С. Электролитические покрытия палладием, родием, рутением. — Гальванические покрытия электрических контактов. Вып. 2. ЛДНТП, 1964.
16. Грилихес С. Я., Исакова Д. С. Электролитическое осаждение рутения. — Вопросы радиоэлектроники, 1964, серия Б, вып. 10.
17. Гуревич И. Е., Калитова В. И. Гальваническое платинирование с получением толстых осадков. — Труды Уральского Политехнического института им. Кирова, Свердловск, 1957.
18. Звягинцев О. Е., Курбанов А. Н. Электролитическое восстановление некоторых нитрозосоединений рутения. — ЖНХ, 1958, т. 3, вып. 10.
19. Каданер Л. И. Электроосаждение благородных и редких металлов. М., ГОСИНТИ, 1962.
20. Каданер Л. И. Гальваностегия. Киев, изд-во «Техника», 1964.
21. Каданер Л. И. и др. Технология электроосаждения родия. Киев, Укр. НИИТИ, 1968.
22. Каданер Л. И., Владимирова И. П., Авакян Р. Б. Электроосаждение рутения и его сплавов с никелем и кобальтом. — Покрытия драгоценными и редкими металлами. МДНТП, 1968.
23. Каданер Л. И., Дик Т. А. Новый метод приготовления электролитов для электроосаждения металлов платиновой группы. — ЖПХ, 1962, т. 35, вып. 1.
24. Каданер Л. И. и др. Процессы электролитического растворения и электроосаждения металлов платиновой группы. — Исследования в области гальванотехники. Новочеркасский политехнический институт, 1965.

25. Козлова Г. В., Лайнер В. И. Электроосаждение сплава платина—родий из солянокислого электролита. — Защита металлов. 1965, т. 1, вып. 5.
26. Красиков Б. С., Кривонос В. С. Электроосаждение иридия и сплавов иридий—родий из солянокислых электролитов. — ЖПХ. 1966, т. 39, вып. 6.
27. Красиков Б. С., Миленин А. М. Некоторые данные по электрохимическому растворению платиновых металлов. — Защитные металлические и оксидные покрытия, коррозия металлов и исследования в области электрохимии. М.—Л., изд-во «Наука», 1965.
28. Кукоз Ф. И., Кукоз Л. А. Получение беспористых осадков платины в ультразвуковом поле. — ЖПХ. 1966, т. 39, вып. 3.
29. Куликаускайте Р. П., Молчадский А. М. Авт. свид. № 208406.
30. Лайнер В. И., Величко Ю. А. Электролитическое осаждение родия. — Передовой научно-технический и производственный опыт. Вып. 14, тема 16. М., ГОСИНТИ, 1962.
31. Лайнер В. И., Кудрявцев Н. Т. Основы гальваностегии. Ч. 2. М., Металлургиздат, 1957.
32. Моргенштерн Я. Л., Вишомирский Р. М. Исследование катодных процессов в щелочном электролите палладирования. — Защита металлов. 1965, т. 1, вып. 5.
33. Назаретян А. М., Грищенко В. П. Регенерация палладия и приготвление аминоклоридного электролита палладирования. — Покрытия драгоценными и редкими металлами. МДНТП. 1968.
34. Некрасов Б. В. Курс общей химии, М., Госхимиздат, 1962.
35. Остроумов В. В. Электролитическое осаждение палладия из растворов, содержащих едкую щелочь. — ЖПХ, 1958, т. 31, вып. 1.
36. Остроумов В. В. Влияние некоторых органических веществ на процесс палладирования. — ЖПХ, 1958, т. 31, вып. 3.
37. Остроумов В. В. Механические напряжения в электролитических осадках палладия. — ЖФХ, 1957, т. 31, вып. 8.
38. Парпиев Н. А., Бокий Г. Б. Рентгеноструктурное исследование кристаллов тетрагидроксонитрозо-рутенияаммония. — ЖНХ, 1957, т. 2, вып. 8.
39. Петрий О. А., Казаринов В. Е. Исследование электролитически смешанных осадков платины и палладия с рутением. — Электрохимия. 1965, т. 1, вып. 11.
40. Пилите С. И., Вишомирский Р. М., Молчадский А. М. Исследование процесса электроосаждения палладия из растворов хлоридов и нитритов. — Труды АН ЛитССР, серия Б, вып. 1 (44), Вильнюс, 1966.
41. Пилите С. И., Вишомирский Р. М., Молчадский А. М. Исследование процесса электроосаждения палладия из этилендиаминовых электролитов. — Труды АН ЛитССР, серия Б, вып. 2 (41), Вильнюс, 1965.
42. Пилите С. И. и др. Исследование процесса электроосаждения палладия из фосфатных растворов. — Труды АН ЛитССР, серия Б, вып. 4 (43), 1965.
43. Пшеницын Н. К., Гинзбург С. И. Определение рутения потенциометрическим титрованием хлористым титаном. — Известия сектора платины и других благородных металлов АН СССР, вып. 32, 1955.
44. Ремизова Н. Т. Палладирование деталей точных приборов. — Защитно декоративные и специальные покрытия металлов. Москва—Киев, Машгиз, 1959.
45. Самарцев А. Г., Акимова Н. Н., Квят А. И. Электроосаждение родия и платины. ЛДНТП, 1968.
46. Твердовский И. П. и др. Электрохимическое получение дисперсных бинарных сплавов палладия с металлами VIII и IB групп. — ЖПХ, 1963, т. 36, вып. 5.
47. Терентьева И. И. Покрытия металлами группы платины. — Покрытия драгоценными и редкими металлами. М. МДНТП, 1968.

48. Федотьев Н. П., Бибииков Н. Н., Вячеславов П. М., Грилихес С. Я. Электролитические сплавы. М.—Л., Машгиз, 1962.
49. Филатов А. Г. Электроосаждение родия из аминоклоридного электролита. — Покрyтия драгоценными и редкими металлами. МДНТП, 1968.
50. Федотьев Н. П., Грилихес С. Я., Куликова Л. И. Электролитическое осаждение сплава палладий—медь. — Вопросы радиоэлектроники, серия IV, вып. 10, 1964.
51. Хотьянович С. И. Электролитическое платинирование и палладирование титана. — Покрyтия драгоценными и редкими металлами. МДНТП, 1968.
52. Ямпольский А. М. Покрyтия благородными металлами. М.—Л., Машгиз, 1961.
53. Angus H. C. «Trans. Inst. Met. Finish». 1966, v. 44, N 2.
54. Bacouicas G. «Galvano». 1963, v. 32, N 318.
55. Benninghoff H. «Galvanotechnik». 1967, B. 58, N 1.
56. Benninghoff H. «Galvanotechnik». 1966, B. 57, N 12.
57. Benninghoff H. «Galvanotechnik». 1966, B. 57, N 6.
58. Conn G. «Plating». 1965, v. 52, N 12.
59. Fink C. G., Lambros G. C. «Trans. Electroch. Soc.», (prepr.), 1933, v. 63.
60. Fischer J. «Galvanische Edelmetallüberzüge». F—M., Saulag Würzt., 1960.
61. Griesse J. C. «J. Electroch. Soc.», 1953, v. 100, N 10.
62. Growell W., Yost D. «J. Am. Chem. Soc.», 1928, v. 50, N 2.
63. Guy B. «Galvano». 1963, v. 32, N 318.
64. Hänsel G. «Metalloberfläche». 1966, B. 20, N 2.
65. Hill J. «Plating». 1965, v. 52, N 5.
66. Keitel W., Zschiegner H. E. «Trans. Electroch. Soc.», (prepr.) 1931, v. 59.
67. Lietzke M. H., Griess J. C. «J. Electroch. Soc.», 1953, v. 100, N 10.
68. Mac-Namara E. L. «J. Electroch. Soc.», 1962, v. 109, N 1.
69. Machu W. «Metallische überzüge». Leipzig, St. Ferlag, 1948.
70. Martin F. S. «Chem. Ind.», 1953, N 11.
71. Missel L. «J. Metal Finish», 1965, v. 63, N 1.
72. «Metal Finish». (Science for electroplaters). 1967, v. 65, N 2.
73. Parker E. A. «Plating». 1955, v. 42, N 7.
74. Reid F. H. «Plating». 1965, v. 52, N 6.
75. Reid F. H. «Metal Finish». 1963, v. 9, N 107.
76. Reid F. H. «Trans. Inst. Met. Finish». 1956, v. 33, N 3.
77. Reid F. H. «Metallurgical Reviews». 1963, v. 8, N 30.
78. Reid F. H., Black J. C. «Trans. Inst. Met. Finish». 1961, v.38, N 2.
79. Smith E. F. Harris H. B. «Z. Electrochem». 1895, B. 2, N 2.
80. Volterra R. U., Pat. USA, N 2. 600. 175 (1952).
81. «Metal Finish». (Science for electroplaters). 1966, v. 64, N 2.

Редкими называют металлы, которые не только мало распространены в природе, но и отличаются сложностью и большой стоимостью получения и переработки и сравнительно недавно получили практическое применение. К таким металлам относятся около 50 элементов периодической системы Менделеева: 14 из них, так называемые редкоземельные — лантан, иттрий, скандий и др., находятся в VI периоде периодической системы; 14 элементов из группы актиноидов — нептуний, америций, кюрий и др. — в VII периоде; остальные элементы занимают места в различных группах периодической системы.

В технической классификации редкие элементы делят на пять групп: легкие (литий, рубидий, цезий, бериллий), тугоплавкие (титан, цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал, молибден, вольфрам, рений), рассеянные (галлий, индий, таллий, германий, селен, теллур), радиоактивные (радий, франций и группа актиноидов) и редкоземельные.

То, что редкие металлы находятся почти во всех группах периодической системы, говорит о разнообразии их свойств и, следовательно, о широте возможного применения. Известны высокая стойкость против коррозии титана, жаростойкость вольфрама и молибдена, антифрикционные свойства индия, полупроводниковые свойства германия и селена. С каждым годом расширяется сфера использования редких металлов. В настоящее время такие отрасли науки и техники, как радиоэлектроника, металлургия, авиация, химическая промышленность, не могут развиваться без все большего использования редких металлов.

Высокая стоимость, сложность переработки ряда редких металлов, а также конструктивные особенности некоторых элементов современной аппаратуры сделали необходимой разработку способов электролитического осаждения этих металлов. Сравнительно тонкие металлические пленки, полученные на поверхности деталей, могут существенно изменить их эксплуатационные характеристики.

В настоящее время в гальванотехнике используются индий, молибден, вольфрам, рений, в меньшем объеме — ванадий, титан, германий, галлий, таллий. Имеются патентные заявки на способы получения покрытий ураном, торием, нептунием, полонием.

Осаждение редких металлов в некоторых случаях связано с затруднениями. Молибден и вольфрам не удается выделить из

Физико-химические и механические свойства редких металлов

Металлы	Атомный вес	Плотность при 20° С	Температура, °С		Удельное электростойкое сопротивление при 0—25° С, мком·см	Температура плавления от 0 до 100° С, ккал/см·сек·град	Твердость по Бринеллю НВ	Предел прочности при растяжении $\sigma$ , кг/мм <sup>2</sup>
			плавления	кипения				
Бериллий	9,02	1,85	1285	2970	4,2	0,35	97—114	35 (отожженный)
Галлий	69,72	5,9	29,8	2230	53,8	0,07	6—7	—
Индий	114,82	7,31	156,4	2000±100	8,4	0,06	0,9	0,23
Таллий	204,37	11,85	303	1457	18	0,093	2,4—2,9	0,9
Титан	47,9	4,50	1665	3227	42,1	0,0369	Меньше 100	25,6
Германий	72,60	5,32 (25° С)	936	2700	60 (25° С)	0,14	—	—
Цирконий	91,22	6,45	1852	3580—3700	44,1	0,04 (25° С)	60—70	25,3
Ванадий	50,95	6,11 (15° С)	1900±25	3400	24,8	0,074	65—70	11,8
Ниобий	92,91	8,57	2500	4927	13,5—15,2	0,125	45	34,2
Тантал	180,95	16,6	2996	5300	13,6	0,13	50	20,6
Селен	78,96	4,79	217	685	12 (0° С)	—	75	—
Молибден	95,94	10,2	2620	Около 4800	5,2	0,35	140—185 (отожженный)	80—120 (отожженный)
Теллур	127,60	6,25	450	990	$5,27 \cdot 10^{-4}$ (25° С)	0,014	18,4	—
Вольфрам	183,92	19,3	3410	5930	5,5	0,40	200—250	110
Рений	186,21	21,04	3180	5900	19,3 (20° С)	0,17	—	120 (отожженный)

водных растворов в чистом виде, но они могут разряжаться на катоде совместно с некоторыми другими металлами, образуя сплавы. Металлический бериллий удастся выделить электролизом только при использовании расплавленных сред. Технология электроосаждения редких металлов продолжает разрабатываться и совершенствоваться, с учетом областей применения новых видов покрытий.

В табл. 30 приведены основные физико-химические и механические свойства редких металлов. В таблице, как и далее при описании технологических процессов, редкие металлы расположены в соответствии с их положением в периодической таблице элементов.

### Электроосаждение бериллия

Бериллий, который относится к редким металлам второй группы периодической системы, характеризуется малым удельным весом, сравнительно высокой температурой плавления и твердостью. На воздухе его поверхность покрыта окисной пленкой, предохраняющей металл от коррозии. Бериллиевые покрытия, по-видимому, могут найти применение в качестве жаростойких и защитных слоев для специальных случаев. Хотя такие покрытия были получены, перспективы практического их использования невелики из-за технологической трудности осаждения бериллия.

Бериллий, как и другие щелочноземельные металлы, нельзя выделить на катоде из водных растворов. Его осаждают из расплавленных или неводных электролитов. Тонкие светло-серые слои были получены [3] на меди из расплава, содержащего смесь фторида и фтороксида бериллия с хлоридами и фторидами щелочных металлов. Электролиз вели в течение нескольких минут при температуре 700—800° С и  $D_k = 100 \text{ а/дм}^2$ . Увеличение продолжительности электролиза до 30 мин приводит к получению грубокристаллических осадков. Для осаждения бериллия на сталь использовали расплав смеси фторида бериллия и хлорида бария при температуре 900° С.

Исследование процесса осаждения бериллия из растворов гидридов, боргидридов, алкильных соединений в органических растворителях показало [54], что лучшие результаты можно получить в смеси диметилбериллия и хлорида бериллия, растворенной в этиловом спирте. Покрытия содержали 93—95% бериллия и были хрупкими.

Тонкие осадки чистого бериллия получали [48] из раствора, содержащего 610 г/л  $\text{BeCl}_2 \cdot 2 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  в этиловом спирте. Из расплавленных и неводных электролитов могут быть получены сплавы бериллия с некоторыми металлами. Плотные осадки толщиной до 0,25 мкм, содержащие 70% бериллия и 30% бора, были выделены из раствора боргидрида бериллия в этиловом спирте [24].

Сплав бериллий—алюминий, содержащий до 57% бериллия, осаждали на медный катод в эфирном растворе  $\text{Be}(\text{AlH}_4)_2$  и  $\text{BeCl}_2$ . Электролиз вели с бериллиевыми и алюминиевыми анодами при  $D_k = 0,5 \text{ а/дм}^2$ .

Гидроокись бериллия, катодно осажденная на серебре, защищает металл от потемнения.

### Электроосаждение индия, галлия, таллия

Основными свойствами, которые определили применение индия для гальванических покрытий, являются его высокая стойкость против коррозии в среде минеральных масел и продуктов их окисления, низкий коэффициент трения, устойчивость к атмосферным воздействиям. Индиевые покрытия используются для повышения отражательной способности рефлекторов, в качестве антифрикционного слоя подшипников, для защиты от коррозии в специальных средах. К недостаткам индия относятся его малая твердость и узкая область рабочих температур — индий плавится при температуре  $150^\circ \text{C}$ . Широкое распространение получают электролитические сплавы, содержащие индий, которые лишены недостатков, свойственных чистому металлу.

Электролитическое покрытие сплавом свинца с 8—12% индия хорошо показало себя при работе в условиях трения без смазки и со смазкой при различных нагрузках [40]. Сплав индия с 10—20% таллия характеризуется сверхпроводимостью при низких температурах. Покрытия индий—кадмий и индий—цинк в несколько раз более стойки против коррозии, чем кадмиевые и цинковые покрытия [31]. Хорошими антифрикционными свойствами обладают покрытия двойными сплавами индий—никель, индий—цинк, индий—кадмий, индий—серебро.

Для получения индиевых покрытий предложены цианистые, серноокислые, сульфаматные, тартратные, борфтористоводородные электролиты.

В щелочных растворах, в том числе цианистых, индий растворяется, образуя неустойчивые соединения. Через непродолжительное время в ванне выпадает осадок гидрата индия, и нормальная работа электролита нарушается. Введение в электролит декстрозы значительно повышает его стабильность [34]. Электролиз ведут с нерастворимыми анодами при  $D_k = 1,5 \div 3 \text{ а/дм}^2$ . Выход металла по току составляет около 50% [21].

Значительно более надежными в работе являются серноокислые электролиты. Они характеризуются высокой рассеивающей способностью, допускают применение растворимых индиевых анодов. Анодный выход индия по току превышает катодный, и поэтому для поддержания постоянной концентрации металла в электролите в ванну наряду с индиевыми анодами заведывают нерастворимые свинцовые, что способствует также стабилизации pH раствора.

Состав сернокислого электролита индирования (в г/л) и режим процесса следующие:

Индий сернокислый $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$	50
Алюминий сернокислый $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	12
Натрий сернокислый $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	10
Желатина	10
Температура электролита, °C	18—25
Плотность тока $D_k$ , а/дм <sup>2</sup>	3

Катодный выход металла по току повышается с увеличением значения рН раствора. При  $\text{pH} > 2,7$  получаются рыхлые осадки. При  $\text{pH} < 2$  выход по току сильно уменьшается. При оптимальном рН 2—2,7 выход металла по току составляет 60—80%. Для получения осадков значительной толщины рекомендуется применять циркуляцию раствора.

Сернокислые электролиты могут применяться также без добавок сернокислого алюминия и желатины. Электролит приготавливают растворением металлического индия в разбавленной серной кислоте. Для ускорения реакции раствор можно подогреть вплоть до кипения. Затем его фильтруют, вводят другие компоненты и корректируют рН до требуемого значения.

Комбинированные аноды — графитовые и растворимые индиевые — применяются в борфтористоводородных электролитах. Концентрация основных компонентов меняется в довольно широких пределах, что сказывается на рабочем диапазоне плотностей тока. Составы борфтористоводородных электролитов (в г/л) и режимы работы [8]:

	I	II
Индий борфтористоводородный $\text{In}(\text{BF}_4)_3$ (в пересчете на металлический индий)	—	20—25
Индий борфтористоводородный $\text{In}(\text{BF}_4)_3$	230	—
Борфтористоводородная кислота (свободная) $\text{HBF}_4$	—	10—20
Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$	21—30	5—10
Борфтористоводородный аммоний $\text{NH}_4\text{BF}_4$	40—50	—
Клей столярный	—	1—2
Температура электролита, °C	20—30	18—25
Плотность тока $D_k$ , а/дм <sup>2</sup>	5—10	2—3

Обращается внимание на большую роль кислотности электролита [6]. При рН выше 2 в растворе могут выпадать основные соли индия. При слишком пониженном значении рН сужается рабочий диапазон плотностей тока, при которых получают доброкачественные покрытия. Основной компонент электролита — борфтористоводородный индий можно приготовить растворением металлического индия в борфтористоводородной кислоте при  $D_k = 2 \div 5$  а/дм<sup>2</sup> или химическим растворением в кислоте, к которой добавляют 30%-ный раствор перекиси водорода из расчета 1—2 мл на 1 г металла.

В литературе имеются указания на осаждение индия из кремнефтористоводородных и перхлоратных растворов. Сообщается [24]



о хорошем качестве покрытий, полученных из электролита, приготовленного растворением 200 г трехокси индия в 600 мл сернокислого раствора. Последний содержит 120 мл 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 250 г лимоннокислого натрия и до 1 л воды.

Заслуживают внимания проведенные в последние годы исследования процессов электроосаждения индия из сульфатных и аммиачнотартратных растворов [23, 33]. Эти растворы являются хорошей основой для получения осадков не только чистого металла, но и сплавов индия.

Аммиачнотартратный электролит для осаждения индия имеет следующий состав (в г/л) и режим процесса:

Индий металлический [в виде $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ ]	20
Битартрат натрия $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	200—250
Аммоний сернокислый $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	40
Натрий хлористый $\text{NaCl}$	60—80
Аммиак (25%-ный) $\text{NH}_4\text{OH}$ , мл/л	250
pH	9,0—10,5
Температура электролита, °C	18—25
Плотность тока $D_k$ , а/дм <sup>2</sup>	0,5—2,5
Скорость осаждения индия, мкм/ч	13—20

При указанных условиях были получены светлые плотные осадки толщиной 10 мкм, имевшие хорошее сцепление с медью, латунью, углеродистой и нержавеющей сталью.

Рассеивающая способность аммиачнотартратного электролита выше, чем сернокислого. Катодный выход по току  $\eta_k = 80 \div 95\%$ , анодный (при расчете на трехвалентный индий)  $\eta_a \approx 100\%$ , а при некоторых условиях может превышать 100%. Поэтому рекомендуется наряду с растворимыми индиевыми анодами периодически заведывать нерастворимые аноды.

Исследования показали [23], что выделение индия в тартратном электролите происходит из комплексных ионов. Состав комплекса зависит от мольного соотношения  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ :  $\text{In}$ . При увеличении этого соотношения образуются более насыщенные комплексы. Процесс выделения индия характеризуется значительной поляризацией.

Для осаждения индий-цинкового сплава, содержащего 2—5% индия, рекомендуется следующий состав электролита (в г/л) и режим работы [22]:

Индий металлический [в виде $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ ]	0,5—2
Цинк металлический (в виде $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )	30—20
Аммоний сернокислый $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	25—35
Натрий сернокислый $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	50—70
Битартрат натрия $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20—80
Натрий хлористый $\text{NaCl}$	60
Аммиак 25%-ный $\text{NH}_4\text{OH}$ , мл/л	250
pH	9,0—10,5
Плотность тока $D_k$ , а/дм <sup>2</sup>	0,5—1,0
Температура электролита, °C	18—25

В качестве анодов может быть использован индий-цинковый сплав, содержащий 2—3% индия. Для предотвращения пассивации анодов в раствор вводится довольно большое количество хлористого натрия.

Изменение соотношения концентрации Zn In от 2 до 60 незначительно снижает содержание цинка в осадке. В этом интервале соотношений металлов в растворе  $\eta = 80 \div 90\%$ . Перемешивание раствора уменьшает содержание индия в осадке и приводит к получению неоднородных покрытий. На рис. 59 показано влияние состава электролита и плотности тока на выход по току [33].

Рентгенографический анализ сплава показал наличие двухфазной системы интерметаллического соединения индий—цинк и фазы с гексагональной решеткой цинка с крупными кристаллами. Микротвердость сплава выше, чем составляющих его чистых металлов.

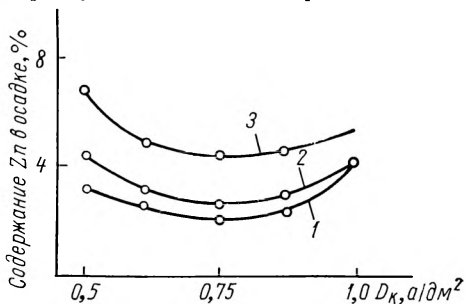


Рис. 59. Влияние плотности тока и состава электролита на содержание цинка в сплаве индий—цинк. Концентрация металлов в электролите в г/л:

1 — 30 Zn, 0,5 In; 2 — 25 Zn, 1,0 In; 3 — 20 Zn, 2,0 In

Электролитический сплав индия с никелем, содержащий 18—35% никеля, был получен Н. А. Марченко и Л. С. Тереховой из электролита следующего состава (г/л) при режиме электролиза:

Индий металлический [в виде $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ ]	4
Никель сернокислый $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	40
Битартрат натрия $\text{NaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	60
Натрий сернокислый $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	50
Аммоний сернокислый $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	20
Натрий хлористый NaCl	40
Аммиак (25%-ный) $\text{NH}_4\text{OH}$ , мл/л	200
pH	9,0—10,5
Температура электролита, °C	18—25
Плотность тока $D_k$ , а/дм²	0,5—2

Наибольшее содержание индия в сплаве получается в тех случаях, когда электролиз ведут при  $D_k \approx 1 \text{ а/дм}^2$ . Уменьшение или увеличение плотности тока приводит к понижению содержания индия в осадке.

Наибольший выход по току при электроосаждении индия достигается в случае использования сульфаматного электролита. Состав такого электролита (г/л) [6] и режим процесса следующие:

Сульфамат индия $\text{In}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_3$	105
Сульфамат натрия $\text{NaNH}_2\text{SO}_3$	150
Сульфаминовая кислота $\text{HNH}_2\text{SO}_3$	26
Хлористый натрий NaCl	45

Декстроза	8
Триэтаноламин	2,3
pH	3,5
Плотность тока $D_k, a/\partial m^2$	До 11
Температура электролита, °C	18—20

Катодный и анодный выход по току при этом почти одинаковы и достигают 90%.

Исследование электролита, в состав которого входит сульфаминовая кислота, едкий натр, хлористый индий, декстроза и триэтаноламин выявило его старение [42]. Под влиянием фотохимических процессов происходит потемнение раствора и снижение выхода по току. Эти процессы идут только в присутствии декстрозы и хлористого индия, триэтаноламин является ингибитором реакций. Восстановление работоспособности электролита может быть достигнуто обработкой его активированным углем.

В сульфаматных электролитах были получены сплавы индия с цинком, кадмием, таллием, никелем [31]. Ниже приводятся составы электролитов (в г/л) и режимы процесса в условиях получения этих сплавов.

#### С п л а в и н д и й — ц и н к

Сульфаминовая кислота $HSO_3NH_2$	50
Индий металлический	10
Цинк сернокислый $ZnSO_4$ (в пересчете на металл)	10
Плотность тока $D_k, a/\partial m^2$	1—2
Температура раствора, °C	40—50

Осадки содержат 76% цинка. При повышении температуры электролита содержание цинка в сплаве уменьшается.

#### С п л а в и н д и й — к а д м и й

Сульфаминовая кислота $HSO_3NH_2$	50
Индий металлический	20
Оксид кадмия $CdO$ (в пересчете на металл)	1—2
Клей столярный или желатина	2—3
Плотность тока $D_k, a/\partial m^2$	0,5—2
Температура электролита, °C	30—40

Содержание кадмия в сплаве составляет 30—50%. Повышение плотности тока и температуры электролита приводит к увеличению содержания в осадке индия.

#### С п л а в и н д и й — т а л л и й

Сульфаминовая кислота $HSO_3NH_2$	50
Индий металлический	15
Таллий сернокислый закисный $Tl_2SO_4$ (в пересчете на металл)	0,75—1,5
Плотность тока $D_k, a/\partial m^2$	5
Температура электролита, °C	50—70

Покрyтия содержат 12,5—22,4% таллия и обладают устойчивой сверхпроводимостью при низких температурах.

#### С п л а в ы и н д и й — н и к е л ь [20]

Сульфаминовая кислота $\text{HSO}_3\text{NH}_2$	50
Индий металлический	0,8—7
Никель серноокислый $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (в пересчете на металл)	100
Плотность тока $D_k$ , $\text{a}/\text{дм}^2$	1—10
Температура электролита, °C	30—60

Состав сплава определяется, главным образом, соотношением концентраций металлов в растворе и содержание в нем индия может изменяться от 4 до 60%.

Для приготовления сульфаминовых электролитов металлический индий анодно растворяют в растворе сульфаминовой кислоты при  $D_k = 10 \div 15 \text{ a}/\text{дм}^2$ . Затем вводят соединение второго металла и все остальные компоненты. Электролиз можно вести с растворимыми анодами, так как цинк, кадмий, таллий и никель хорошо растворяются в электролите. Анодный выход их по току выше 100%. Для поддержания постоянного состава электролитов в ванну наряду с растворимыми анодами рекомендуется завешивать и нерастворимые с отдельным регулированием на них плотности тока.

Покрyтия, полученные из сульфаматных электролитов, имеют сравнительно небольшие внутренние напряжения.

Антифрикционный сплав свинец—индий может быть получен гальванотермическим способом [21]: послойным осаждением свинца и олова в соответствующих электролитах с последующим прогревом при температуре 150—155° C. Сплав образуется в результате диффузии компонентов.

Антифрикционный сплав свинец—индий, содержащий 8—12% индия, получен [40] из борфтористоводородного электролита следующего состава (в г/л) при режиме процесса:

Свинец металлический	80—100
Индий металлический	20—25
Борфтористоводородная кислота (свободная) $\text{HBF}_4$	10—20
Клей столярный	1—1,5
Плотность тока $D_k$ , $\text{a}/\text{дм}^2$	1—2
Температура электролита, °C	18—25

Содержание индия в осадке увеличивается с возрастанием соотношения концентрации металлов в растворе  $\text{In}$   $\text{Pb}$  и понижением катодной плотности тока. Увеличение концентрации свободной борфтористоводородной кислоты несколько снижает содержание индия в осадке. Сплав свинец—индий, полученный электролитическим путем, по своим антифрикционным и антикоррозионным свойствам лучше, чем такой же сплав, полученный гальванотермическим путем.

Для приготовления электролита свинец вводят в борфтористоводородную кислоту в виде окиси или углекислой соли, индий растворяют химически или электрохимически. В последнем случае  $D_a = 5 \text{ а/дм}^2$ .

Свинцово-индиевые сплавы, содержащие от 5 до 50% индия, могут быть получены из тартартного электролита [24]. Его готовят последовательным растворением хлористых солей свинца и индия в щелочном растворе виннокислого натрия при pH не ниже 9. Затем вводят хлористый натрий как депассиватор анодов и коллоидные добавки. Электролит имеет следующий состав (в г/л) и режим процесса:

Битартрат натрия $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	250—300
Индий хлористый $\text{InCl}_3$	13,5
Свинец хлористый $\text{PbCl}_2$	8—33
Натрий хлористый $\text{NaCl}$	80—100
Пептон	7—10
Желатина	2,3
pH	10,1—10,3
Температура электролита, °C	70
Плотность тока $D_k$ , а/дм <sup>2</sup>	1

Увеличение содержания в сплаве индия может быть достигнуто повышением концентрации свинца в растворе, увеличением плотности тока и снижением температуры раствора.

Осаждение индия и его сплавов на германий и кремний предложено вести из растворов хлоридов осаждаемых металлов в высококипящих полярных органических жидкостях, в основном в глицерине [6]. Применяются очень высокие плотности тока — до 2000—5000 а/дм<sup>2</sup>, что позволяет использовать этот метод, главным образом, для покрытия деталей малых размеров.

Другой металл третьей группы периодической системы элементов — г а л л и й весьма устойчив в атмосфере сухого воздуха и почти не тускнеет во влажном воздухе, что позволяет применять галлиевые покрытия для повышения отражательной способности специальных оптических устройств. Пленки галлия представляют интерес при изготовлении полупроводниковых приборов.

Электролитический галлий можно выделить из кислотных и щелочных растворов. В первом случае исходным продуктом является серноокислый галлий, во втором — гидрат окиси металла. Для покрытия специальных зеркал рекомендуется [41, 45] щелочной электролит, содержащий от 50 до 130 г/л металлического галлия. Цианистый электролит предложен [34] для покрытия германия и кремния. Он содержит 18 г/л серноокислого галлия, 84 г/л NaCN, 8—15 г/л  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; pH = 12. Электролиз ведут при комнатной температуре и  $D_k = 0,35 \text{ а/дм}^2$ .

Исследование процесса катодного выделения галлия из щелочного электролита, содержащего 0,25—0,9 моль/л металла и гидроокись калия [12], показало, что выход галлия по току резко

увеличивается с повышением концентрации металла в растворе. Температура электролита не оказывает большого влияния на выход галлия по току. Выделение галлия из щелочных растворов сопровождается химической поляризацией, причину которой связывают с особенностями кристаллической структуры металла.

Таллий может быть электролитически выделен из сернокислых, кремнефтористоводородных и перхлоратных электролитов. Осадки лучшего качества получаются из перхлоратных растворов, содержащих добавки пептона и крезоловой кислоты [34]. Перхлоратный электролит, предложенный Н. В. Коровиным, Ю. А. Величко, Г. С. Константиновой [8], содержит 30—50 г/л перхлората таллия (в пересчете на металлический таллий), 10—15 г/л свободной хлорной кислоты, 10 г/л пептона, 10 г/л клея. Электролиз ведут с таллиевыми анодами при комнатной температуре и  $D_k = 0,1 \div 0,5 \text{ а/дм}^2$ .

Введение в электролит пептона уменьшает пассивирование анодов, а клей улучшает структуру покрытия. Были получены светлые гладкие осадки таллия толщиной до 20 мкм на стали, меди и ее сплавах.

Для приготовления перхлоратного электролита таллий анодно растворяют в хлорной кислоте, содержащей добавку пептона. В качестве катодов используют графит, отделяя катодное пространство пористой керамической диафрагмой.

Таллиевые покрытия получены из сернокислых растворов трехвалентного таллия, содержащих добавки столярного клея и фенола [11]. Электролиз ведут с нерастворимыми анодами. В этом электролите выход металла по току возрастает с увеличением плотности тока и понижением температуры.

Таллий может быть выделен электролизом совместно с другими металлами — никелем, кобальтом, свинцом, индием. Электролитический сплав свинец—таллий, имея хорошие антифрикционные свойства, превосходит сплав свинец—индий по теплостойкости. Для его получения рекомендуется следующий состав электролита [8]: 39 г/л свинца; 32 г/л таллия, 30 г/л хлорной кислоты (свободной), 10 г/л пептона, 10 г/л клея. Электролиз ведут при комнатной температуре и  $D_k = 0,5 \text{ а/дм}^2$ . Анод растворимый, такого же состава, что и получаемое покрытие (10% таллия и 90% свинца). Сплав свинец—таллий осаждают также из борфтористоводородного электролита. В зависимости от состава раствора и режима работы содержание таллия в осадке изменяется от 5 до 50%.

Опыты по осаждению тройных антифрикционных сплавов свинец—таллий—индий и свинец—таллий—олово показали, что их целесообразно получать комбинированным гальванотермическим способом. Сначала из перхлоратного электролита осаждают сплав свинец—таллий, содержащий 16% таллия, а затем осаждают слой индия, толщина которого определяется требуемым составом трехкомпонентного сплава. В результате последующей

термообработки при температуре 150—155° С в течение 6 ч индий диффундирует в нижележащие слои и образуется тройной сплав. Аналогичным путем получают тройной сплав, содержащий олово, которое осаждают из станнатного электролита. Термообработку такого сплава ведут при температуре 200° С в течение 8 ч.

Тройной сплав никель—кобальт—таллий осаждали из сернокислого электролита с использованием ультразвуковых колебаний [29]. Применение ультразвука приводит к увеличению содержания таллия в осадке. Предполагается, что изменение состава осадка под влиянием ультразвуковых колебаний связано с различным уменьшением величины перенапряжения и энергии активации выделения каждого компонента в сплав. Осадки хорошего качества содержали до 20% таллия.

Исследование процесса совместного осаждения таллия с рядом других металлов из сернокислых растворов при малой концентрации в них таллия [9] показало, что состав катодного осадка зависит от природы соосаждаемого металла. При выбранных условиях таллий не соосаждился с медью и кадмием. Процесс соосаждения таллия со свинцом несколько отличался от соосаждения с цинком, никелем, железом и серебром.

#### **Электроосаждение титана, германия, циркония**

Титан давно привлекал внимание исследователей своей высокой стойкостью против коррозии, в особенности в среде повышенной влажности и в морской воде. Даже многолетнее пребывание титана в морских условиях почти не оказывает на него разрушающего действия. Эти обстоятельства говорят о перспективности титановых гальванических покрытий для защиты от коррозии различной аппаратуры, если бы покрытия удалось получать достаточной толщины и сплошности. Практически эта задача оказалась весьма трудно решаемой. Выделение титана электролизом из водных растворов затрудняется большой склонностью его к пассивированию, низким перенапряжением водорода на титане, высоким отрицательным потенциалом восстановления ионов титана.

Для получения титановых покрытий предложены хлористые, борфтористоводородные, сернокислые, фторидные, щелочные электролиты.

Борфтористоводородный электролит содержит 100 г/л  $\text{Ti}(\text{OH})_3$ , 250 г/л  $\text{HBF}_4$ , 100 г/л  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 50 г/л  $\text{NH}_4\text{F}$ , 2 г/л клея. Электролиз ведут с нерастворимым анодом при температуре раствора 20—50° С и  $D_{\kappa} = 2 \div 3 \text{ а/дм}^2$ .

Щелочной электролит содержит 70 г/л метатитаната натрия, 30 г/л уксуснокислого натрия, 30 г/л  $\text{NaOH}$  (свободного). Осаждение титана ведут при температуре раствора 30—70° С и плотности тока 1—5 а/дм<sup>2</sup>.

Н. Т. Кудрявцевым с сотрудниками [18] были получены тонкие блестящие осадки титана в щелочном электролите. Выход металла по току, составлявший в первые 10 мин электролиза 15—20%, постепенно уменьшался и через 90 мин достиг 1,5%. Были получены титановые покрытия из водноспиртового борфтористоводородного электролита при комнатной температуре и  $D_{\kappa} = 40 \div 100 \text{ а/дм}^2$  [19].

В патентной литературе имеются указания на возможность получения титановых покрытий значительной толщины из неводных или комбинированных электролитов, например из раствора, содержащего 30 мл 20%-ного хлористого титана, 60 мл этилового спирта и 200 мл воды. Проверка этих рекомендаций не дала достаточно положительных результатов [18]. Представляют интерес сообщения о получении толстых титановых покрытий из расплавленных электролитов [53]. Однако практическое использование таких ванн весьма ограничено, так как процесс идет при температуре 800—950° С. Рекомендуется проводить электролиз в среде инертного газа, что также усложняет процесс.

Исследования процесса выделения титана из водных растворов [5, 15, 17] выявили большую роль, которую играет материал катода. На металлургическом титане, предварительно протравленном в смеси плавиковой и азотной кислот для удаления окисной пленки, титан не осаждается, и ток затрачивается на выделение водорода. Такая картина характерна как для щелочных, так и для кислых электролитов. На катодах из меди, свинца, платины, никеля, железа удалось получить осадки толщиной до 3—4 мкм, после чего выделение титана прекращалось. Выход по току, сравнительно высокий в начале электролиза, уже через 10—15 мин снижался до нуля. Была обнаружена диффузия тонкого титанового покрытия в металл основы при нагревании до 700° С, а также при длительной выдержке (1,5—2 года) при комнатной температуре. Предполагается, что электролитическое выделение титана на других металлах связано с деполяризующим действием материала катода, с которым он образует сплав. Для медных образцов рентгеноструктурным анализом было показано наличие на их поверхности сплава, содержащего 75—79% меди. Образование сплава происходит, прежде всего, в тонком слое на границе осадка и металла основы. По-видимому, по мере роста толщины покрытия его внешний слой обогащается титаном, что приводит к снижению выхода по току, а после насыщения титаном поверхности катода выход металла по току падает до нуля.

Указанные обстоятельства объясняют сложность получения электролитических осадков титана значительной толщины. Покрытия толщиной несколько микрон не могут служить защитой металла основы от коррозии и поэтому их практическая ценность мала. Значительно больший интерес представляют электролитические сплавы, содержащие титан.



Сплав никель—титан был получен из электролита следующего состава [16] при режиме электролиза:

Титан, <i>моль/л</i>	1,5
Никель хлористый $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , <i>моль/л</i>	0,5
Борфтористоводородная кислота $\text{H}_3\text{BF}_4$ , <i>мл/л</i>	500
Гликоль, <i>мл/л</i>	70
Лаурилсульфат, <i>г/л</i>	50
Этиловый спирт, <i>мл/л</i>	50
Плотность тока $D_K$ , <i>а/дм<sup>2</sup></i>	5—10
Температура электролита, °С	20
Аноды	Никелевые

Электролит приготавливают растворением титана в борфтористоводородной кислоте, затем в ванну добавляют раствор хлористого никеля и другие компоненты.

При указанных условиях получают сплав, содержащий до 6% титана. Выход сплава по току 40—50%. Коррозионные испытания в солевом тумане показали, что покрытие сплавом никель—титан более стойко, чем никелевое покрытие.

Никелевый сплав, содержащий около 2% титана, было предложено получать из щелочного электролита, содержащего добавку глюконата натрия, которая стабилизирует работу ванны, предотвращая выпадение осадка.

Борфтористоводородные растворы служат основой для получения сплава кобальта с титаном. Сплав, содержащий до 10% кобальта, получали из электролита следующего состава (в *г/л*) [14] при режиме процесса:

Титан	12
Кобальт	28
Аммоний бикарбонат $\text{NH}_4\text{HCO}_3$	107
Плавиковая кислота $\text{HF}$	294
Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$	100
Клей столярный	2
Плотность тока $D_K$ , <i>а/дм<sup>2</sup></i>	2,5—3,5
Температура электролита, °С	40
Выход по току $\eta$ , %	10—30

Электролит приготавливают растворением свежесажденной гидроокиси титана в борфтористоводородной кислоте, после чего добавляют сернистый кобальт и другие компоненты. Содержание титана в сплаве возрастает с повышением плотности тока и понижением температуры электролита.

Для осаждения кадмиевых сплавов с малым содержанием титана предложены щелочноанидные электролиты, содержащие смачивающую добавку [49].

Для получения сплавов титана с металлами группы железа запатентованы сульфатные электролиты [24]. Сплав титан—железо осаждают из электролита, содержащего 15 *г/л*  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ , 2,5 *г/л*  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (свободная), 3,3 *г/л*  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 3,8 *г/л*  $\text{FeSO}_4$ , 0,8 *г/л*  $\text{ZnSO}_4$ . Электролиз ведут при комнатной температуре и  $D_K = 20$  *а/дм<sup>2</sup>*.

Сплав никель—титан осаждают из раствора, содержащего 15 г/л  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ , 4,9 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (свободная), 3,9 г/л  $\text{NiSO}_4$ , 0,8 г/л  $\text{ZnSO}_4$ . Температура раствора 18—25° С,  $D_k = 10 \text{ а/дм}^2$ .

Добавку в сульфатные электролиты сернокислого цинка делают с целью повышения перенапряжения выделения водорода.

До настоящего времени покрытия титаном и сплавами, в которых он является легирующим компонентом, не получили широкого практического использования. В отношении титана это объясняется, как было показано, трудностью получения осадков большой толщины. Получение сплавов представляется более реальным процессом, в особенности если будет разработана технология получения сплавов богатых титаном.

Применение германия в гальванотехнике представляет интерес из-за его высокой химической стойкости и, главным образом, из-за полупроводниковых свойств.

Выделение германия электролизом из водного раствора затрудняется чрезвычайно низким перенапряжением водорода на металле. После того как поверхность катода оказывается покрытой тонким слоем германия, осаждение металла практически прекращается и идет лишь процесс разряда ионов водорода. Поэтому из водных растворов получают покрытия очень малой толщины. Для этой цели предложены щелочные, цианистые, кремнефтористоводородные, сульфидные электролиты. Блестящие осадки на меди получали из раствора двуокиси германия в едкой щелочи, содержащего 2,6 г/л  $\text{GeO}_2$  и 170 г/л  $\text{KOH}$  [46] и щелочного раствора сульфида германия, содержащего 20 г/л  $\text{GeS}_2$ , 40 г/л  $\text{KOH}$ , 12 г/л  $\text{Na}_2\text{S}$  [44]. В последнем случае электролиз вели при температуре 30° С и  $D_k = 2,5 \text{ а/дм}^2$ .

Для получения германиевых покрытий значительной толщины были предложены неводные электролиты, представляющие собой растворы четырехйодистого германия в этиленгликоле или некоторых других растворителях и четыреххлористого германия в этиленгликоле или пропиленгликоле [24]. Дальнейшие исследования показали [27], что из йодистого электролита не удастся выделить осадков чистого германия. Предполагается, что в опытах [44] вследствие подравливания медного катода электролит загрязнялся медью и на катоде осаждался сплав германий—медь. Те же исследования подтвердили возможность выделения германия из 5—7%-ного раствора четыреххлористого германия в этиленгликоле. При температуре электролита 60—100° С и  $D_k = 10 \div 20 \text{ а/дм}^2$  выход металла по току (при расчете на четырехвалентный германий) составляет 2%. Увеличение продолжительности электролиза и перемешивание электролита приводят к некоторому снижению выхода по току. Продолжительность электролиза для получения осадков толщиной около 20 мкм достигает 7—9 ч. Осадки хорошего качества были получены в пропиленгликолевом электролите. При работе с графитовыми анодами свойства обоих

электролитов со временем ухудшаются, что проявляется в уменьшении блеска германиевых покрытий и снижении выхода металла по току.

Стабильность электролита на основе хлористого германия и двухатомных спиртов повышается, если анодное пространство отделено пористой диафрагмой. Получаемые осадки имеют аморфную структуру, которая после прогрева образцов при  $200^{\circ}\text{C}$  переходит в поликристаллическую. Отражательная способность покрытий достигает 43% для белого света и в результате отжига повышается на 3—5%, т. е. достигает значений, соответствующих полированным монокристаллам германия [28].

Осадки германия на палладированной латуни имеют выпрямляющие свойства. Термообработанные осадки характеризует р-тип проводимости.

Выделение германия из водных растворов значительно облегчается в присутствии ионов других металлов. Благодаря этому могут быть получены сплавы германия с медью, цинком, сурьмой, оловом, серебром, никелем, кобальтом [24].

Электролитические сплавы олово—германий и сурьма—германий получали из щелочных электролитов следующих составов (в г/л) [31] при режимах процесса:

1. Едкий натр NaOH . . . . .	90
Двуокись германия $\text{GeO}_2$ (в пересчете на металл)	0,45—4,5
Олово четыреххлористое $\text{SnCl}_4$ (в пересчете на металл)	45
Плотность тока $D_K, \text{a/дм}^2$	0,5—1,5
Температура раствора, $^{\circ}\text{C}$	65
Выход по току $\eta, \%$	Около 17

Содержание германия в осадке в зависимости от плотности тока и соотношения концентрации металлов в растворе изменяется от 10 до 51%.

2. Едкий натр NaOH . . . . .	180
Сульфид натрия $\text{Na}_2\text{S}$ . . . . .	100
Двуокись германия $\text{GeO}_2$ (в пересчете на металл)	2—10
Трехокись сурьмы $\text{Sb}_2\text{O}_3$ (в пересчете на металл)	10
Плотность тока $D_K, \text{a/дм}^2$ . . . . .	1,5
Температура электролита, $^{\circ}\text{C}$	60

Осадки содержат 9,5—21,5% германия.

Электролитические сплавы германия с оловом и сурьмой более стойки против коррозии в соляной кислоте, щелочи, морской воде, чем олово и сурьма.

Сплав германий—медь осаждали из цианистого электролита [24], содержащего 3 г/л двуокиси германия, 7 г/л цианистой меди, 4 г/л KCN, 40 г/л KOH. Электролиз вели при  $D_K = 2 \text{ a/дм}^2$  и температуре раствора  $25^{\circ}\text{C}$ . Выход по току составлял 90—95%.

Исследование процесса совместного осаждения германия и никеля из комплексных аммиакатных электролитов [1] показало, что получаемый сплав имеет структуру  $\alpha$ -твердого раствора.

Микротвердость сплава повышается с понижением плотности тока и может достигать  $800 \text{ кг/мм}^2$ . Отжиг при  $300^\circ \text{C}$  приводит к некоторому понижению микротвердости.

Электролитические сплавы германия могут быть получены также из неводных электролитов.

Вопрос о возможности электроосаждения из водных растворов циркония до последнего времени еще недостаточно выяснен. Высокий электроотрицательный потенциал металла и низкое перенапряжение выделения водорода указывают на трудности реализации этого процесса. В патентной литературе [6] предложены борфтористоводородные и виннокислые электролиты. Проверка ряда предложений [47] показала, что из водных растворов не удастся получить доброкачественные осадки циркония. Более надежные результаты дает применение расплавленных электролитов.

Из водных растворов цирконий можно выделить совместно с некоторыми другими металлами [24]. Сплав цинк—цирконий получают в электролите, содержащем  $70 \text{ г/л Zn (CN)}_2$ ,  $40 \text{ г/л NaCN}$ ,  $90 \text{ г/л NaOH}$ ,  $2 \text{ г/л}$  перцинконата натрия, при комнатной температуре и  $D_k = 10 \text{ а/дм}^2$ . Аналогичный электролит используется для осаждения кадмиевого сплава. Осадки толщиной  $13\text{--}15 \text{ мкм}$  отличались высокой стойкостью против коррозии при испытании в 5%-ном растворе хлористого натрия.

#### Электроосаждение вольфрама, молибдена, селена, теллура

Электролитическое выделение вольфрама и молибдена из водных растворов связано с большими трудностями, которые в настоящее время еще не преодолены. Сразу же после осаждения на катоде тонкого слоя металла дальнейшее выделение его прекращается, и процесс сводится к разряду ионов водорода. Такое поведение этих металлов связывают с высоким отрицательным потенциалом их выделения, большим сродством к кислороду и низким перенапряжением выделения водорода на вольфраме и молибдене.

В литературе приводится следующий состав электролита (г/л) и режим процесса вольфрамирования [2]

Сода кальцинированная $\text{Na}_2\text{CO}_3$	330
Трехокись вольфрама $\text{WO}_3$	125
pH	13
Плотность тока $D_k, \text{ а/дм}^2$	5—10
Температура электролита, $^\circ\text{C}$	100
Аноды	Нерастворимые платиновые
Скорость осаждения, $\text{мкм/ч}$	0,1

Вольфрамовые и молибденовые покрытия могут быть получены электролизом расплавленных сред. Для осаждения вольфрама толщиной до  $0,5 \text{ мкм}$  на никелевом подслое предложен [52]

расплав, содержащий 250 вес. ч.  $\text{WO}_3$ , 500 вес. ч.  $\text{NaCl}$ , 700 вес. ч.  $\text{NaLiB}_2\text{O}_4$ . Электролиз ведут при температуре  $850\text{--}900^\circ\text{C}$  и  $D_k = 1 \div 3 \text{ а/дм}^2$  с растворимыми анодами в среде азота.

Осадки молибдена можно получить [24] из расплава, содержащего 50 г  $\text{KCl}$ , 50 г  $\text{NaCl}$ , 33 г  $\text{K}_3\text{MoCl}_6$  при температуре  $900^\circ\text{C}$  и  $D_k \approx 100 \text{ а/дм}^2$ .

Катодное осаждение вольфрама и молибдена из водных растворов становится возможным при одновременном разряде ионов некоторых других металлов, прежде всего группы железа. Образующиеся при этом электролитические сплавы характеризуются хорошими механическими свойствами, жаропрочностью и химической стойкостью. Гальванические покрытия сплавами вольфрама и молибдена могут применяться для повышения износостойкости деталей, в особенности при их работе в агрессивной среде или при повышенной температуре.

Механизму образования электролитических сплавов вольфрама и молибдена с металлами группы железа посвящен ряд работ [35, 37, 38]. Эти сплавы могут быть выделены из однотипных растворов, но условия электролиза оказывают различное влияние на результат процесса. Сравнение влияния условий электролиза на процесс получения сплавов из аммиачных и оксикислотноаммиачных электролитов показало следующее [39]. Сплавы вольфрама и молибдена с никелем, содержащие одинаковые количества последнего, получаются при различном соотношении концентрации металлов в растворе, хотя общий характер зависимости сплава от состава электролита в обоих случаях одинаков. Повышение температуры раствора до  $50^\circ\text{C}$  почти не сказывается на составе сплавов молибдена, но приводит к значительным изменениям состава вольфрамовых сплавов и их выхода по току. Повышение плотности тока сопровождается понижением содержания молибдена в осадке. Для вольфрамовых сплавов этот процесс не вызывает изменения их состава, а в некоторых случаях приводит к увеличению содержания вольфрама. Выход по току при осаждении молибденовых сплавов с повышением плотности тока проходит через максимум, тогда как для вольфрамовых сплавов этого не наблюдается.

Для осаждения вольфрамовых и молибденовых сплавов предложен ряд электролитов. Состав некоторых из них (в г/л) и режим процесса приведены ниже [35].

С п л а в    в о л ь ф р а м — ж е л е з о ,   с о д е р ж а щ и й  
70—80% в о л ь ф р а м а :

Вольфрамат натрия $\text{Na}_2\text{WO}_4$ (в пересчете на вольфрам)	45
Железо сернокислое $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (в пересчете на железо)	5
Аммоний хлористый $\text{NH}_4\text{Cl}$	300
Сегнетова соль $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	150
Плотность тока $D_k$ , $\text{а/дм}^2$	5—10
Температура электролита, $^\circ\text{C}$	70

С п л а в м о л и б д е н — ж е л е з о , с о д е р ж а -  
щ и й 95—97% м о л и б д е н а :

Молибдат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (в пересчете на молибден)	30
Железо сернокислое $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (в пересчете на железо)	1
Лимонная кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	20
Аммиак $\text{NH}_4\text{OH}$ до pH	4—4,5
Плотность тока $D_K, \text{a/дм}^2$	0,7—1
Температура электролита, °C	60

Микротвердость сплавов железо—вольфрам возрастает с повышением содержания в сплаве вольфрама. Если количество его составляет 55%, микротвердость достигает  $480 \text{ кг/мм}^2$ , с повышением содержания вольфрама до 88% микротвердость увеличивается до  $870 \text{ кг/мм}^2$ .

С п л а в в о л ь ф р а м — н и к е л ь [36]:

Никель сернокислый $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	22,4—42,0
Вольфрамат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_3$	43—57
Аммоний сернокислый $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	13,2
Аммиак $\text{NH}_4\text{OH}$ до pH	10
Плотность тока $D_K, \text{a/дм}^2$	10—12
Температура электролита, °C	40—60

Сплав вольфрам—кобальт характеризуется высокой твердостью и жаропрочностью. В зарубежной практике такие сплавы используются для покрытия деталей летательных аппаратов и форм для прессования пластмасс. Высокая коэрцитивная сила сплава имеет значение при изготовлении магнитопроводов. Сплав, содержащий 25—30% вольфрама, имеющий коэрцитивную силу 500—600 э, рекомендуется получать из электролита следующего состава (в г/л) [30] при режиме процесса:

Кобальт сернокислый $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	110
Вольфрамат натрия $\text{Na}_2\text{WO}_4$	25
Лимонная кислота	200
Аммиак $\text{NH}_4\text{OH}$ до pH	9,4—9,8
Плотность тока $D_K, \text{a/дм}^2$	10
Температура электролита, °C	60—65

Сплавы молибдена с никелем и кобальтом, так же как и вольфрамовые сплавы, могут быть получены из аммиачных электролитов [35]. Покрытия получают светлые, с малой пористостью, хорошо противостоящие коррозии. Применяя различные электролиты, можно получить сплавы в широком диапазоне составов.

В большинстве случаев при осаждении вольфрамовых и молибденовых сплавов с металлами группы железа можно использовать растворимые аноды. Применение нерастворимых анодов нежелательно, в особенности при работе с электролитами, содержащими органические добавки, во избежание их разрушения.

Для получения сплава молибдена с хромом может быть использован электролит хромирования, в который добавляют молибденовую кислоту [4]. Для осаждения сплава вольфрама с хромом предложен электролит, содержащий хромовый ангидрид,

вольфрамовый ангидрид, сернокислый аммоний и лимоннокислый аммоний [51]. В процессе приготовления раствора шестивалентный хром частично восстанавливается до трехвалентного.

Сплавы вольфрама с хромом не имеют сетки трещин, свойственной хромовому покрытию, и обладают высокой стойкостью к воздействию некоторых минеральных кислот. В литературе имеются указания на осаждение сплавов вольфрама с сурьмой, марганцем, оловом, медью, а также тройных сплавов [4].

Сведения об электролитическом осаждении селена и теллура немногочисленны. Сообщается [6], что осадки селена толщиной до 30 мкм получают из электролита, содержащего 350 г/л двуокиси селена и смачивающие добавки, при pH 8—8,8, температуре раствора 20—40° С и  $D_k = 0,05 \div 0,2 \text{ а/дм}^2$ .

Теллуrowые покрытия могут быть получены из электролита следующего состава: 300 г/л двуокиси теллура, 500 г/л плавиковой кислоты, 200 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Электролиз ведут при  $D_k = 1,5 \div 3,0 \text{ а/дм}^2$  и температуре электролита 20—30° С.

### Электролитическое осаждение рения

Рений относится к редким металлам седьмой группы периодической системы элементов. Он характеризуется высокой температурой плавления (3180° С), сравнительно высокой твердостью (250 кг/мм<sup>2</sup> по Бринелю для металла, полученного металлургическим путем), стойкостью при обычной температуре по отношению к кислороду, галогенам, разбавленной соляной и серной кислотам. Рениевые покрытия могут использоваться для повышения жаростойкости и износостойкости поверхности деталей и защиты их в некоторых коррозионных средах. Осадки рения, нанесенные на молибден и вольфрам, предотвращают вторичную эмиссию этих металлов, что весьма существенно для ряда изделий электронной техники.

Для электроосаждения рения предложены сульфатные, щавелевокислые, лимоннокислые, фосфатные, аммонийные электролиты. Блестящие тонкие осадки рения получаются в электролите, содержащем 1 г/л перрената калия, 50 г/л лимонной кислоты и аммиак до pH 9,5. Электролиз ведут при температуре раствора 70° С и  $D_k = 8 \text{ а/дм}^2$ . Выход металла по току составляет около 2%. В щавелевокислом, лимоннокислом и фосфатном электролитах выход рения по току также не превышает нескольких процентов.

Для покрытия тугоплавких металлов использовался сернокислый электролит, содержащий 11 г/л перрената калия и 3,5 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При температуре 70° С и  $D_k = 8 \text{ а/дм}^2$  выход металла по току составляет 13—15%.

Исследования [32] показали, что из большого количества предложенных электролитов ренирования наиболее перспективными являются сернокислые и аммонийносернокислые.

Состав сернокислого электролита (г/л) следующий:

Перренат калия $KReO_4$	12—60
Серная кислота $H_2SO_4$	35—75

Перренат калия может быть заменен перренатом аммония. Температура электролита 20—25° С,  $D_k = 50 \div 100$  а/дм<sup>2</sup>, выход по току 8—25%, большее значение выхода по току соответствует электролиту с повышенной концентрацией рения.

По другим данным [8] рениевые покрытия хорошего качества получают в сульфатном электролите, содержащем 10—15 г/л перрената калия и серную кислоту в количестве, необходимом для достижения значений рН 0,9—1,0, при  $D_k = 8 \div 15$  а/дм<sup>2</sup> и температуре 70—85° С.

В некоторых работах [7] применялся электролит, содержащий наряду с перренатом и серной кислотой сернокислый аммоний.

Состав сульфатноаммонийного электролита (в г/л) и режим процесса следующие [11]:

Перренат калия $KReO_4$	15
Аммоний сернокислый $(NH_4)_2SO_4$	200
рН	1,0
Температура электролита, °С	70
Плотность тока $D_k$ , а/дм <sup>2</sup>	15
Выход по току $\eta$ , %	25—28

Во всех случаях электролиз ведут с нерастворимыми анодами.

Исследование механизма осаждения рения из растворов перрената [25] показало, что введение добавок серной кислоты и сульфата аммония приводит к повышению выхода рения по току и сдвигу потенциала его восстановления в положительную сторону. Последнее обстоятельство способствует выделению металла. Малую скорость восстановления перренат-иона в отсутствие указанных добавок связывают с состоянием поверхности катода. Предполагается, что сернокислый аммоний и серная кислота оказывают активирующее действие на катод.

Из сульфатных и сульфатноаммонийных электролитов рениевые покрытия можно наносить на вольфрам, молибден, титан, тантал, сталь, медь, графит. Толщина плотных осадков рения хорошего качества, которые могут быть получены из известных электролитов, независимо от материала катода составляет несколько микрон. Для получения покрытий толщиной 25 мкм и более предложено многократно наращивать тонкие слои с термообработкой каждого слоя. При осаждении на молибден практиковалось последовательное наращивание слоев рения толщиной 1—2 мкм с термообработкой каждого слоя в атмосфере водорода при температуре 800—1000° С в течение 15—60 мин. Хорошее сцепление осадка обеспечивается за счет образования диффузионного сплава рения с металлом основы [7].

Разработаны условия получения электролитических сплавов рения с никелем, кобальтом, железом, хромом, медью. Совместное



осаждение происходит с большим выходом по току, чем выделение чистого рения; это, по-видимому, связано с повышением перенапряжения выделения водорода. Толщина осадков сплавов рения может быть достигнута значительно большая, чем рениевых покрытий.

Сплав рений—никель, содержащий 85—90% рения, получили [43] в электролите, содержащем 15 г/л  $\text{KReO}_4$ , 5 г/л  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 50 г/л  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при pH 2,5—3,0, температуре раствора 70° С и  $D_k = 2 \div 4 \text{ а/дм}^2$ . Выход сплава по току достигал 90%.

Для получения сплава рений—кобальт, содержащего до 75% рения, предложен [10] электролит, содержащий 60 г/л  $\text{CoSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ , 10 г/л  $\text{KReO}_4$ , 66 г/л лимонной кислоты и  $\text{NH}_4\text{OH}$  до pH 7,0. Электролиз ведут при  $D_k = 5 \text{ а/дм}^2$  и температуре раствора 75° С.

Для получения сплава рений—никель в широком диапазоне составов были предложены сульфатнохлоридные электролиты [50]. В растворе, содержащем 225 г/л  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 45 г/л  $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ , 1 г/л  $\text{KReO}_4$  и 30 г/л  $\text{H}_3\text{BO}_3$  при pH 4,6 получили осадки с 3—16% рения. Если к указанному электролиту добавить 70 г/л лимонной кислоты, при pH 2,6 могут быть получены покрытия, содержащие до 60% рения.

Сплав рений—медь, содержащий 3,6% меди, был получен при следующих условиях [32]: 50 г/л  $\text{KReO}_4$ , 75 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 40 г/л  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 1 г/л  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $D_k = 100 \text{ а/дм}^2$ , температура электролита 75° С. Исследования показали [26], что введение меди в аммонийносульфатный раствор, содержащий рений, приводит к уменьшению поляризации как при выделении рения, так и меди. Причиной этого, по-видимому, является изменение состояния поверхности катода. Предполагается, что при совместном осаждении этих металлов процесс пассивирования поверхности катода идет с меньшей скоростью, чем при осаждении чистого рения.

Прочность сцепления рениевых покрытий с основой в большой мере зависит от качества подготовки поверхности. Для покрытия рением молибдена, вольфрама, тантала, стали, титана, никеля, меди разработаны условия химического и электрохимического травления этих металлов [32].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Андрющенко Ф. И., Гаврина Н. Н. Электролитическое осаждение никель-германиевого сплава. — Защитные металлические и оксидные покрытия, коррозии металлов и исследования в области электрохимии. М.—Л. Изд-во «Наука», 1965.
2. Бартл Д., Мудрох О. Технология химической и электрохимической обработки поверхности металлов. М., Машгиз, 1961.
3. Беляев А. И., Жемчужина Е. А., Фирсанова, Л. А. Физическая химия расплавленных солей. М., Металлургиздат, 1957.
4. Ваграмян А. Т. Совместное осаждение хрома с другими металлами. — Электрохимическое получение сплавов. М., Машгиз, 1961.

5. Головчанская Р. Г., Кудрявцев Н. Т. Электролиты для титанирования. — Труды московского химико-технологического института. Вып. 29, 1959.
6. Каданер Л. И. Электроосаждение благородных и редких металлов, М., ГОСИНТИ, 1962.
7. Квокова Н. М., Лайнер В. И. Об электроосаждении компактных слоев рения значительной толщины — Защита металлов, 1965, т. 1, вып. 5.
8. Коровин Н. В. Новые покрытия и электролиты в гальванотехнике. М., Металлургиздат, 1962.
9. Кочергин С. М., Лазарева Л. Д. Изучение электроосаждения таллия с металлами методом радиоактивных индикаторов. — ЖПХ, 1962, т. 35, вып. 9.
10. Коровин Н. В., Ронжин М. Н. Осаждение на катоде сплава рений—никель из аммонийно-перренатного электролита. — ЖПХ, 1960, т. 33, вып. 12.
11. Коровин Н. В., Ронжин М. Н. Электроосаждение рения из сульфатноаммиачных растворов. — ЖФХ, 1961, т. 35, вып. 3.
12. Кочегаров В. М., Ломакина Т. П. Исследование катодного выделения галлия из щелочных растворов. — ЖФХ, 1964, т. 38, вып. 11.
13. Кочегаров В. М., Самуйленкова В. Д. Исследование электроосаждения таллия из растворов трехвалентного таллия. — ЖПХ, 1964, т. 37, вып. 3.
14. Кочергин С. М., Победимский Г. Р. Исследование условий электроосаждения сплава титан—кобальт с применением радиоактивного индикатора кобальт—60, — ЖПХ 1960, т. 33, вып. 1.
15. Кудрявцев Н. Т., Головчанская Р. Г. О механизме электроосаждения титана из водных растворов. — ДАН СССР, 1963, т. 4, № 6.
16. Кудрявцев Н. Т., Головчанская Р. Г., Барабошкина Н. К. Электроосаждение сплава никель—титан из борфтористоводородных электролитов. — Защитные металлические и оксидные покрытия, коррозия металлов и исследования в области электрохимии. М.—Л., Изд-во «Наука», 1965.
17. Кудрявцев Н. Т., Головчанская Р. Г., Барабошкина Н. К. Катодный процесс при электроосаждении титана из водных растворов. — Труды московского химико-технологического института. 1961, вып. 32.
18. Кудрявцев Н. Т., Головчанская Р. Г., Мельникова М. М. Электрохимия титана. — Труды московского химико-технологического института. 1959, вып. 29.
19. Кудрявцев Н. Т. и др. Электролитическое покрытие титана и титанирование. — Сообщения VIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. АН СССР, 1958.
20. Лавров И. И. Авт. свид. № 145102, Бюл. изобр. № 4, 1962.
21. Лайнер В. И., Кудрявцев Н. Т. Основы гальваностегии. Ч. 2, М., Металлургиздат, 1957.
22. Марченко Н. А., Ионычева Л. С., Батюк Ж. В. Авт. свид. № 160410 Бюл. изобр. № 3, 1964.
23. Марченко Н. А., Терехова Л. С. Электролитическое осаждение индия из тартратного электролита. — Защита металлов. 1966, т. 2, вып. 1.
24. Михайлов Н. И., Мельникова М. М., Лукашина Н. Д. Электроосаждение редких металлов и сплавов. — Итоги науки. Электрохимия. Вып. 1 М., ВИНТИ, 1966.
25. Никитина А. А., Соминская З. М., Ваграмян А. Т. О механизме электроосаждения рения. — ЖПХ. 1966, т. 39, вып. 10.
26. Никитина А. А., Соминская З. М., Ваграмян А. Т. О совместном электрохимическом осаждении рения и меди. — Защита металлов. 1965, т. 1, вып. 4.
27. Остроумов В. В. Электролитическое осаждение германия. — ЖПХ, 1964, т. 37, вып. 7.
28. Остроумов В. В., Ананьева Г. В. Электролитические слои германия. — ЖПХ, 1964, т. 37, вып. 7.

29. Победимский Г. Р. Воздействие ультразвука на процесс образования тройного сплава никель — кобальт — таллий. — ЖПХ, 1964, т. 37, вып. 3.

30. Полукаров Ю. М. Получение покрытий, обладающих особыми магнитными свойствами. — Электролитическое осаждение сплавов. М., Машгиз, 1961.

31. Складенко С. И., Лавров И. И. Получение электролитических покрытий сплавами редких элементов из водных растворов. — Прогрессивные технологические процессы нанесения гальванических защитно-декоративных покрытий. МДНТП, 1961.

32. Соминская З. М., Никитина А. А. Гальванические покрытия рением и его сплавами. — Защитные покрытия. Вып. 3. ЦИНТИАМ. 1963.

33. Терехова Л. С., Марченко Н. А. Исследование процесса электроосаждения индия и его сплавов из аммиачно-тарtratных электролитов. — Исследования в области гальванотехники. Новочеркасский политехнический институт, 1965.

34. Темкина Б. Я., Мельникова М. М., Михайлов Н. И. Получение и применение гальванических покрытий редкими металлами и сплавами. ЛДНТП, 1964.

35. Федотьев Н. П., Бибииков Н. Н., Вячеславов П. М., Грилихес С. Я. Электролитические сплавы. М.—Л., Машгиз, 1962.

36. Францевич-Заблудовская Т. Ф., Заяц А. И. Электрохимическое получение сплавов никеля с молибденом и вольфрамом из водных аммиачных электролитов. — ЖПХ, 1958, т. 31, вып. 2.

37. Францевич-Заблудовская Т. Ф., Заяц А. И., Модылевская К. Д. К вопросу электролитического получения сплавов никеля с молибденом и вольфрамом. — ЖПХ, 1956, т. 29, вып. 11.

38. Францевич-Заблудовская Т. Ф., Заяц А. И. Исследование катодной поляризации при электроосаждении сплавов никель—вольфрам. — ЖПХ, 1957, т. 30, вып. 5.

39. Францевич-Заблудовская Т. Ф., Заяц А. И. Сравнительная характеристика процессов электроосаждения сплавов молибдена и вольфрама с металлами группы железа. — Труды 4-го Совещания по электрохимии, М., АН СССР, 1959.

40. Шлугер М. А., Липин А. И. Электролитическое осаждение антифрикционного сплава свинец—индий. — Защитно-декоративные и специальные покрытия металлов. Москва—Киев, Машгиз, 1959.

41. Ямпольский А. М. Гальванотехника драгоценных и редких металлов. М.—Л., Машгиз, 1958.

42. Chisholm C. U. «Trans. Inst. Met. Finish». 1965, v. 43, N 2.

43. Domnikov L. «Metal Finish». 1964, v. 62, N 1.

44. Fink C. G., Dockras V. M. «Trans. Electroch. Soc». 1949, v. 96, N 1.

45. Fogg H. C. «Trans. Electroch. Soc.» (prepr.). 1934, v. 66.

46. Hall J. I., Koenig A. E. «Trans. Electroch. Soc.» (prepr.), 1934, v. 65.

47. Holt M. L. «J. Electroch. Soc.» 1951, v. 98, N 1.

48. Menzies I. A., Hill L., Owen L. W. «Nature». 1959, v. 183, N 4664.

49. Michel R. «Corr., et anticorr». 1956, v. 4, N 1.

50. Netherton L., Holt M. «J. Electroch. Soc.» 1952, v. 99, N 1.

51. Rogers D., Burr A. «J. Electroch. Soc.» 1950, v. 97, N 2.

52. Sendroff S., Brenner A. «J. Electroch. Soc.» 1954, v. 101, N 1.

53. Siebert M., Steinberg M. «J. Electroch. Soc.» 1955, v. 102, N 11.

54. Wood G., Brenner A. «J. Electroch. Soc.» 1957, v. 104, N 1.

## Анализ цианистых электролитов серебрения

**Определение азотнокислого серебра.** В коническую колбу емкостью 250 *мл* отбирают 5 *мл* электролита, приливают 15 *мл*  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (уд. вес 1,84 *г/см*<sup>3</sup>) и 5 *мл*  $\text{HNO}_3$  (уд. вес 1,4 *г/см*<sup>3</sup>) и выпаривают до исчезновения творожистого осадка, что свидетельствует о полном разрушении цианистого серебра. Раствор охлаждают до комнатной температуры, приливают 100 *мл* воды, перемешивают, кипятят до полного растворения осадка сернокислого серебра и охлаждают. Затем в раствор добавляют 1—2 *мл* раствора железоммонийных квасцов и титруют 0,1 *н.* раствором  $\text{KCNS}$  до появления красной окраски раствора

$$\text{AgNO}_3 = \frac{a \cdot 107,8 \cdot 1,575}{n} \text{ г/л,}$$

где  $a$  — количество 0,1 *н.* раствора  $\text{KCNS}$ , израсходованное на титрование, *мл*;

107,8 — фактор пересчета на  $\text{Ag}$ ;

$n$  — нормальность раствора  $\text{KCNS}$ ;

1,575 — коэффициент пересчета с серебра на азотнокислое серебро;

$n$  — количество электролита, взятое на анализ, *мл*.

**Определение свободного KCN.** В коническую колбу емкостью 25 *мл* отбирают 5 *мл* электролита, разбавляют водой до 50 *мл*, приливают 2—3 *мл* 10%-ного раствора  $\text{KJ}$  и, перемешивая, титруют 0,1 *н.* раствором  $\text{AgNO}_3$  до появления желтоватой мути йодистого серебра.

$$\text{KCN} = \frac{a \cdot 130}{n} \text{ г/л,}$$

где  $a$  — количество 0,1 *н.* раствора  $\text{AgNO}_3$ , израсходованное на титрование, *мл*;

$n$  — нормальность раствора  $\text{AgNO}_3$ ;

130 — фактор пересчета на  $\text{KCN}$  (на  $\text{NaCN}$  — 98);

**Определение углекислого калия  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .** Его определяют объемным алкалиметрическим методом. Для этого в коническую колбу емкостью 250 *мл* отбирают 5—10 *мл* электролита, приливают 50 *мл* воды и 20 *мл* 10%-ного раствора  $\text{BaCl}_2$ . Раствору дают

отстояться, осадок отфильтровывают, промывают 4—5 раз водой, фильтр с осадком переносят в колбу, в которой велось осаждение, приливают 50 мл воды, 2—3 капли индикатора метилового оранжевого и титруют 0,1 н. раствором HCl до появления розовой окраски раствора.

$$K_2CO_3 = \frac{a \cdot 69n}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — количество раствора HCl, израсходованное на титрование, мл;

$n$  — нормальность раствора HCl.

69 — фактор пересчета на  $K_2CO_3$ .

**Определение железа.** Железо в электролите определяют одним из двух методов: колориметрическим или объемным бихроматным.

*Колориметрический метод.* В стакан емкостью 200 мл отбирают 5 мл электролита, приливают 15 мл  $H_2SO_4$  (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>), 2—3 мл  $HNO_3$  (плотность 1,4 г/см<sup>3</sup>) и выпаривают до исчезновения творожистого осадка, что свидетельствует о полном разрушении цианистого серебра. Раствор охлаждают, разбавляют водой до 150 мл и кипятят до полного растворения осадка сернокислого серебра. Затем приливают 25 мл 25%-ного раствора  $NH_4Cl$  и 25%-ный раствор  $NH_4OH$  до появления запаха и нагревают до кипения.

Осадок гидратов окиси железа коагулируют, отфильтровывают, промывают горячей водой, растворяют на фильтре горячей соляной кислотой (разбавленной 1:1) и фильтр 4—5 раз промывают горячей водой, собирая фильтрат и промывные воды в стакан, в котором велось осаждение железа.

После охлаждения раствор переливают в мерный цилиндр емкостью 100 мл с притертой пробкой, добавляют 5 мл 25%-ного раствора  $NH_4CNS$ , 10 мл изоамилового спирта и перемешивают. Окраску спиртового слоя в цилиндре сравнивают с окраской спиртового слоя в другом цилиндре той же емкости, содержащем такое же количество воды, роданистого аммония, изоамилового спирта и стандартный раствор железа, который приливают из микробюретки по капле, каждый раз взбалтывая, пока окраска слоев в обоих цилиндрах не станет одинаковой.

$$Fe = \frac{ac \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — количество стандартного раствора, израсходованное на уравнивание окраски, мл;

$c$  — содержание железа в 1 мл стандартного раствора, г;

*Бихроматный метод.* В коническую колбу емкостью 250 мл отбирают 10 мл электролита, приливают 15 мл  $H_2SO_4$  (плотность

1,84 г/см<sup>3</sup>), 2—3 мл HNO<sub>3</sub> (уд. вес 1,4 г/см<sup>3</sup>) и выпаривают до исчезновения творожистого осадка, что свидетельствует о полном разрушении цианистого серебра. Раствор охлаждают, разбавляют водой до 150 мл и кипятят до полного растворения осадка серно-кислого серебра. Затем приливают 25 мл 25%-ного раствора NH<sub>4</sub>Cl и 25%-ный раствор NH<sub>4</sub>OH до появления запаха и нагревают до кипения.

Осадок гидратов окиси железа коагулируют, отфильтровывают, промывают горячей водой, растворяют на фильтре горячей соляной кислотой (разбавленной 1 : 1), после чего фильтр 4—5 раз промывают горячей водой, собирая фильтрат и промывные воды в колбу, в которой велось осаждение железа.

В раствор добавляют 2—3 кусочка цинка (или примерно 0,5 г алюминия) и кипятят до обесцвечивания раствора и растворения металла, затем колбу с раствором быстро охлаждают, приливают 2—3 мл H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (уд. вес 1,7 г/см<sup>3</sup>), 3—4 капли дифениламина и титруют 0,05 н. раствором K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> до появления сине-фиолетовой окраски раствора, не исчезающей в течение 1—2 мин.

$$\text{Fe} = \frac{a \cdot 55,8}{n} \text{ г/л,}$$

где  $a$  — количество 0,05 н. раствора K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, израсходованное на титрование, мл;

$n$  — нормальность раствора;

55,8 — фактор пересчета на Fe.

**Определение меди.** Медь в электролите определяют одним из двух методов: электролитическим или объемным йодометрическим.

*Электролитический метод.* Цианистый комплекс предварительно разрушают нагреванием с серной и азотной кислотами. Железо отделяют раствором аммиака, а серебро — соляной кислотой, и после удаления соляной кислоты медь осаждают электролитически из кислого раствора на платиновый катод.

Фильтрат после отделения железа (стр. 224) нейтрализуют соляной кислотой (уд. вес 1,19 г/см<sup>3</sup>) и приливают избыток соляной кислоты для осаждения серебра. Осадок хлористого серебра коагулируют, отфильтровывают и промывают водой, содержащей 1 мл HCl (уд. вес 1,19 г/см<sup>3</sup>) на 100 мл воды, собирая фильтрат и промывные воды в стакан емкостью 150—200 мл. К фильтрату приливают 10 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (уд. вес 1,84 г/см<sup>3</sup>) и осторожно выпаривают до получения сухого остатка. Затем стакан охлаждают, приливают 100—150 мл воды, нагревают до растворения осадка сернокислых солей меди и аммония, приливают 3 мл HNO<sub>3</sub> (уд. вес 1,4 г/см<sup>3</sup>). После этого проводят электролиз при перемешивании в течение 40—60 мин при напряжении 2—3 в и токе 1—1,5 а с применением платиновых сетчатых электродов (ГОСТ 6563—58).

В конце электролиза проверяют полноту выделения меди, добавляя в стакан 15—20 мл воды, и если при этом поверхность катода, ранее находившаяся вне раствора, не покроеется медью в течение 5 мин, осаждение считают законченным. Не выключая тока, электроды вынимают из электролита и промывают поочередно в двух стаканах холодной дистиллированной воды. Затем ток выключают, катод отсоединяют от сети, промывают водой и спиртом, сушат в течение 5—10 мин в сушильном шкафу при 105—110° С, охлаждают и взвешивают.

$$Cu = \frac{(a - d) 1000}{n} \text{ г/л,}$$

где  $a$  — вес катода с медью, г;

$d$  — вес катода, г;

**Йодометрический метод.** Фильтрат после отделения железа (стр. 224) нейтрализуют соляной кислотой (уд. вес 1,19 г/см<sup>3</sup>) и к нему приливают избыток соляной кислоты для осаждения серебра. Осадок хлористого серебра коагулируют, отфильтровывают, промывают водой, содержащей 1 мл HCl (уд. вес 1,19 г/см<sup>3</sup>) на 100 мл, собирая фильтрат и промывные воды в колбу емкостью 250 мл.

К фильтрату приливают 10 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (уд. вес 1,84 г/см<sup>3</sup>) и осторожно выпаривают до получения сухого остатка. Затем колбу с осадком охлаждают, приливают 50 мл воды, нагревают до полного растворения осадка сернокислых солей меди и аммония, вновь охлаждают, приливают 10 мл раствора Брунса и титруют 0,1 н. раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в присутствии крахмала до исчезновения синей окраски раствора.

Содержание меди в электролите рассчитывают по следующей формуле:

$$Cu = \frac{an \cdot 63,5}{n} \text{ г/л,}$$

где  $a$  — количество 0,1 н. раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, израсходованное на титрование, мл;

$n$  — нормальность раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

63,5 — фактор пересчета на Cu.

**Определение ртути.** В коническую колбу емкостью 250 мл отбирают 20 мл электролита, разбавляют водой до 100 мл, приливают 5 мл 6 н. раствора (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S и нагревают до полной коагуляции сернистых солей. Осадок сернистых солей отфильтровывают и промывают горячей водой с сернистым аммонием. Промытый осадок сернистых солей помещают в ту же колбу, в которой велось осаждение, приливают 100 мл 0,1 н. раствора NaOH, 1 мл 6 н. раствора (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S и нагревают на водяной бане в течение 30 мин. Затем раствор фильтруют, осадок промывают горячей водой и в фильтрат добавляют 10 мл 10%-ного раствора NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Если

в электролите присутствует ртуть, то образуется черный осадок сернистой ртути. В этом случае раствор нагревают до удаления аммиака, фильтруют через тигель с пористой пластинкой № 3, тигель с осадком промывают последовательно водой, спиртом, сероуглеродом и эфиром, сушат при 100° С и взвешивают.

$$\text{Hg} = \frac{a \cdot 0,8621}{n} \frac{1000}{g/l},$$

где  $a$  — вес осадка сернистой ртути,  $g$ ;  
0,8621 — коэффициент пересчета с сернистой ртути на ртуть.

#### Анализ цианистого электролита серебрения с добавкой сурьмы

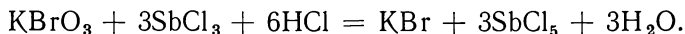
**Определение азотнокислого серебра.** В коническую колбу емкостью 250 *мл* отбирают 5 *мл* электролита, приливают 15 *мл*  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (уд. вес 1,84 *г/см³*), 5 *мл*  $\text{HNO}_3$  (уд. вес 1,4 *г/см³*) и выпаривают до исчезновения творожистого осадка, что свидетельствует о полном разрушении цианистого серебра. Раствор охлаждают до комнатной температуры, приливают 100 *мл* воды, перемешивают, кипятят до полного растворения осадка серно-кислого серебра и охлаждают.

Затем в раствор приливают 1—2 *мл* раствора железоммонийных квасцов и титруют 0,1 *н.* раствором  $\text{KCNS}$  до появления красной окраски раствора. Расчет серебра ведут по формуле, приведенной выше (стр. 223).

Определение свободного  $\text{CN}^-$  и углекислых солей производится по методике, приведенной выше (см. стр. 223).

**Определение сурьмяновиннокислого калия.** Сурьмяновиннокислый калий в электролите определяют по сурьме объемным броматометрическим методом.

Предварительно цианистый комплекс разрушают нагреванием с  $\text{HCl}$ ;  $\text{Sb}^{3+}$  окисляют до  $\text{Sb}^{5+}$  раствором бромноватокислого калия в кислой среде по реакции



Конец реакции устанавливают по метилоранжу: по исчезновению окраски последнего вследствие разрушения его свободным бромом.

Содержание  $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  в стандартном растворе определяют следующим образом: в колбу емкостью 250 *мл* отбирают 20 *мл* стандартного раствора, приливают 100 *мл*  $\text{H}_2\text{O}$ , 10 *мл*  $\text{HCl}$  (уд. вес 1,19) и кипятят в течение 2—3 *мин.*

Затем раствор охлаждают и титруют 0,05 *н.* раствором  $\text{KMnO}_4$  до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 30 *сек.* Содержание  $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  в 20 *мл* стандартного раствора рассчитывают по формуле:

$$h = aT,$$



где

$h$  — содержание  $K(SbO) C_4H_4O_6$  в 20 мл стандартного раствора;

$a$  — количество 0,05 н. раствора  $KMnO_4$ , израсходованное на титрование;

$T$  — титр  $KMnO_4$  по  $K(SbO) C_4H_4O_6$  (теоретический 0,00835 г/мл);

$KBrO_3$  — 0,05 н. раствор (1,3915 г/л).

В колбу емкостью 250 мл отбирают 20 мл стандартного раствора  $K(SbO) C_4H_4O_6$ , приливают 100 мл  $H_2O$ , 10 мл  $HCl$  (уд. вес 1,19), нагревают до 60—70° С, затем в горячий раствор приливают 2—3 капли метилоранжа и титруют 0,05 н. раствором  $KBrO_3$  до обесцвечивания.

Титр рассчитывают по формуле:

$$T = \frac{h}{a},$$

где  $h$  — количество  $K(SbO) C_4H_4O_6$  в 20 мл стандартного раствора, г;

$a$  — количество 0,05 н. раствора  $KBrO_3$ , израсходованное на титрование, мл.

В колбу емкостью 250 мл отбирают 10 мл электролита, приливают 20 мл  $HCl$  (уд. вес 1,19), осторожно выпаривают до объема 3—4 мл, затем приливают 20 мл  $H_2O$  и вновь выпаривают до объема 3—4 мл.

В полученный раствор приливают 100 мл  $H_2O$ , 5 мл  $HCl$  (уд. вес 1,19), нагревают до 60—70° С, в горячий раствор приливают 2—3 капли метилоранжа и титруют 0,05 н. раствором  $KBrO_3$  до исчезновения розовой окраски раствора от одной капли  $KBrO_3$  (в конце титрования добавляют еще 1—2 капли метилоранжа и титрование ведут медленно, по каплям).

$$K(SbO) C_4H_4O_6 = \frac{aT \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

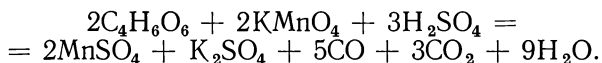
где  $a$  — количество 0,1 н. раствора  $KBrO_3$ , израсходованное на титрование, мл;

$T$  — титр 0,05 н. раствора  $KBrO_3$  по  $K(SbO) C_4H_4O_6$  (теоретический титр 0,00835 г/мл).

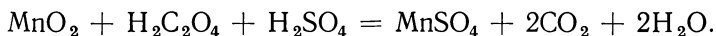
**Определение калия—натрия виннокислого.** Сегнетову соль в электролите определяют по винной кислоте объемным перманганатометрическим методом.

Предварительно цианистый комплекс разрушают нагреванием с  $HCl$  серебро и сурьму восстанавливают цинком до металлического состояния и отделяют.

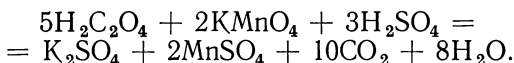
В фильтрате винную кислоту окисляют  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде в присутствии  $\text{MnSO}_4$  в качестве катализатора:



Избыток  $\text{KMnO}_4$  образует в этих условиях осадок  $\text{MnO}_2$ , который растворяют в щавелевой кислоте



Избыток щавелевой кислоты титруют раствором  $\text{KMnO}_4$ .



**Установка и расчет титра 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ .** В стакан емкостью 100 мл отбирают 20 мл стандартного раствора винной кислоты и далее выполняют все операции, как описано в ходе анализа.

Титр рассчитывают по формуле:

$$T_{\text{KMnO}_4/\text{винной к-те}} = \frac{h}{a - (cl - a_1)},$$

где  $h$  — количество винной кислоты, содержащейся в 20 мл стандартного раствора, г;

$a$  — количество 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ , израсходованное на титрование до образования осадка  $\text{MnO}_2$ , мл;

$c$  — количество 0,1 н. раствора щавелевой кислоты, прибавленное для растворения осадка  $\text{MnO}_2$ ;

$l$  — соотношение между растворами  $\text{KMnO}_4$  и щавелевой кислоты;

$a_1$  — количество 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ , израсходованное на титрование избытка щавелевой кислоты.

Электролит разводят в мерной колбе и отбирают в стакан емкостью 100 мл аликвотную часть раствора, содержащую 1 мл электролита, приливают 20 мл  $\text{HCl}$  (уд. вес 1,19), раствор осторожно выпаривают до объема 3—4 мл, затем приливают 20 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и вновь выпаривают до объема 3—4 мл. В полученный раствор приливают 20 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , 5 мл  $\text{HCl}$  (уд. вес 1,19), прибавляют 1,5—2 г металлического цинка и нагревают на слабом огне в течение 15—20 мин. При этом  $\text{Ag}$  и  $\text{Sb}$  восстанавливаются до металлического состояния и выпадают в виде серо-черного осадка. Раствор с осадком фильтруют в коническую колбу емкостью 500 мл, положив на фильтр кусочек металлического  $\text{Zn}$ , и промывают стакан и фильтр несколько раз горячей водой.

В фильтрат приливают 10 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , разбавленной 1:1, 10 мл 10%-ного раствора  $\text{MnSO}_4$ , разбавляют горячей  $\text{H}_2\text{O}$  до 200—250 мл, нагревают до 80—90° С и титруют 0,1 н. раствором  $\text{KMnO}_4$

до появления исчезающей мути  $\text{MnO}_2$ . Затем добавляют 5 мл 0,1 н. раствора щавелевой кислоты и при 80—90° С вновь титруют 0,1 н. раствором  $\text{KMnO}_4$  до появления розовой окраски раствора.

Общее содержание винной кислоты в электролите рассчитывают по формуле:

$$H_1 = \frac{[a - (cl - a_1)] T \cdot 1000}{n},$$

где  $a$  — количество 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ , израсходованное на титрование до образования осадка  $\text{MnO}_2$ , мл;

$c$  — количество 0,1 н. раствора щавелевой кислоты, прибавленное для растворения осадка  $\text{MnO}_2$ , мл;

$l$  — соотношение между растворами  $\text{KMnO}_4$  и щавелевой кислоты;

$a_1$  — количество 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ , израсходованное на титрование избытка щавелевой кислоты;

$T$  — титр 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$  по  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  (теор.  $T = 0,00225$ ).  
Содержание  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  в электролите рассчитывается так:

$$H_2 = [H_1 - (H \cdot 0,449)] 1,88,$$

где  $H_1$  — общее количество винной кислоты в электролите, г/л;

$H$  — количество  $\text{K}(\text{SbO}) \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  в электролите, г/л;

0,449 — коэффициент пересчета с  $\text{K}(\text{SbO}) \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  на винную кислоту;

1,88 — коэффициент пересчета винной кислоты на  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ .

**Определение КОН.** В коническую колбу емкостью 250 мл отбирают 10 мл электролита, приливают 50 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , 0,1 н. раствор  $\text{AgNO}_3$  в удвоенном количестве от израсходованного на определение свободного цианида, 30 мл 10%-ного раствора  $\text{BaCl}_2$ , несколько капель фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором  $\text{HCl}$  до исчезновения розовой окраски раствора.

Содержание КОН в электролите рассчитывают по формуле:

$$H = \frac{an \cdot 56}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — количество 0,1 н. раствора  $\text{HCl}$ , израсходованное на титрование, мл;

$n$  — нормальность раствора  $\text{HCl}$ ;

56 — фактор пересчета на КОН.

#### Анализ роданистосинеродистого электролита серебра

**Определение азотнокислого серебра.** В коническую колбу емкостью 250 мл отбирают 5 мл электролита и, перемешивая, осторожно приливают небольшими порциями 10 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (уд. вес 1,84 г/см<sup>3</sup>) и 5 мл  $\text{HNO}_3$  (уд. вес 1,4 г/см<sup>3</sup>), после чего его на-

гревают на песчаной бане до полного растворения осадка сернокислых солей. Раствор охлаждают до комнатной температуры, приливают 100—150 мл воды, перемешивают и вновь охлаждают. Затем к полученному раствору приливают 1—2 мл раствора железоаммонийных квасцов и титруют 0,1 н. раствором  $\text{NH}_4\text{CNS}$  до появления розовой окраски раствора.

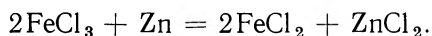
$$\text{AgNO}_3 = \frac{a \cdot 107,8 \cdot 1,575}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — количество 0,1 н. раствора  $\text{NH}_4\text{CNS}$ , израсходованное на титрование, мл;

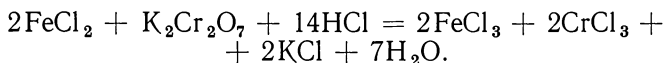
$n$  — нормальность раствора  $\text{NH}_4\text{CNS}$ ;

1,575 — коэффициент пересчета с серебра на азотнокислое серебро.

**Определение железистосинеродистого калия  $\text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .** Его определяют по Fe объемным бихроматным методом. Роданистосинеродистый комплекс разрушают нагреванием с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$ , серебро отделяют раствором  $\text{NaCl}$ . Железо осаждают  $\text{NH}_3$ , растворяют в  $\text{HCl}$  и трехвалентное железо восстанавливают металлическим цинком (или  $\text{Al}$ ) до двухвалентного по реакции



Полученный раствор титруют  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в присутствии дифениламина



В коническую колбу емкостью 250 мл отбирают 5 мл электролита, приливают 20 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (уд. вес 1,84), 8 мл  $\text{HNO}_3$  (уд. вес 1,4) и нагревают до обильного выделения паров  $\text{SO}_3$  (до полного разложения раствора с комплексом). Затем колбу с раствором охлаждают до комнатной температуры, приливают 150 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , перемешивают, кипятят до полного растворения осадка. В горячий раствор при помешивании приливают 5%-ный раствор  $\text{NaCl}$  до прекращения образования осадка и кипятят до коагуляции  $\text{AgCl}$ ; осадок отфильтровывают, промывают горячей водой, подкисленной  $\text{HNO}_3$ ; фильтрат и промывные воды собирают в колбу емкостью 500 мл. К фильтрату прибавляют 2—3 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , приливают 25%-ный раствор  $\text{NH}_3$  до появления запаха, кипятят для коагуляции  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ; осадок отфильтровывают, промывают горячей водой, затем осадок растворяют на фильтре горячей  $\text{HCl}$  (1 л), фильтр 5—6 раз промывают горячей водой, собирая фильтрат и промывные воды в колбу, в которой велось осаждение Fe. В полученный раствор добавляют 2—3 кусочка  $\text{Zn}$  металлического (или 0,3 г  $\text{Al}$ ) и кипятят до обесцвечивания раствора и растворения металла. Затем колбу с раствором быстро охлаждают, приливают

2—3 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (уд. вес 1,7), несколько капель дифениламина и титруют 0,05 н. раствором  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  до появления сине-фиолетовой окраски раствора, не исчезающей в течение 1—2 мин.

$$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \frac{a \cdot 422,4}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — количество 0,05 н. раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , израсходованное на титрование, мл;

$n$  — нормальность раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ;

422,4 — фактор пересчета на  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

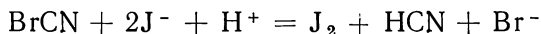
**Определение роданистого калия.** Роданистый калий в электролите определяют объемным йодометрическим методом. Метод основан на окислении ионов  $\text{CNS}^-$  бромом по реакции:



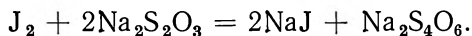
Избыток брома связывают фенолом



Образующийся бромциан разлагают йодистым калием



и выделившийся йод титруют серноватистокислым натрием в присутствии крахмала:



В колбу емкостью 200—250 мл с притертой пробкой отбирают микробюреткой 0,2 мл электролита, приливают 5 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (разбавленной 1 : 10) и, перемешивая, приливают небольшими порциями бромную воду до появления устойчивой желтой окраски раствора, не исчезающей при взбалтывании в течение 0,5 мин. Спустя 1—2 мин, перемешивая, прибавляют по каплям насыщенный водный раствор фенола, пока полностью не исчезнет желтая окраска раствора. После этого колбу закрывают пробкой и ставят в темное место на 10—15 мин, затем к раствору приливают 5 мл 30%-ного раствора  $\text{KJ}$ , колбу закрывают пробкой и снова ставят раствор в темное место на 15—20 мин.

Выделившийся йод титруют 0,1 н. раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  до появления светло-желтой окраски, затем приливают 1—2 мл раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски раствора.

$$\text{NH}_4\text{CNS} = \frac{a \cdot 38,06}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — количество 0,1 н. раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , израсходованное на титрование, мл;

$n$  — нормальность раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;

38,06 — фактор пересчета на  $\text{NH}_4\text{CNS}$ .

**Анализ цианистого электролита серебрения  
с добавкой палладия**

**Весовой метод.** 5 мл электролита переносят в стакан на 100 мл, добавляют 20 мл царской водки и кипятят для разложения цианидов и коагулирования осадка AgCl. Затем пробу упаривают почти досуха, добавляют 5—10 мл HCl (уд. вес 1,19) и опять упаривают до объема 1—2 мл, разбавляют водой до 50 мл, подогревают до кипения и затем отстаивают в течение 1—2 ч, после чего раствор с осадком отфильтровывают через предварительно взвешенный стеклянный фильтр № 3, промывают холодной водой, подкисленной несколькими каплями HCl, и сушат при 100° С. Фильтр сохраняют для определения палладия.

$$Ag = \frac{a \cdot 0,7526 \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — вес осадка AgCl, г;

0,7526 — коэффициент пересчета на Ag.

**Объемный метод.** Осадок AgCl растворяют на фильтре в NH<sub>4</sub>OH (25%-ный раствор), фильтр промывают водой с добавкой NH<sub>4</sub>OH и затем фильтрат упаривают до малого объема, после чего в него добавляют 5 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (уд. вес 1,84) и нагревают до полного растворения выпавшего осадка AgCl и начала выделения SO<sub>3</sub>. Затем охлажденную пробу разбавляют холодной водой, переносят в коническую колбу на 250 мл и титруют 0,1 н. раствором NH<sub>4</sub>CNS, как описано в методике анализа электролита для осаждения серебра из цианистого электролита.

**Определение палладия.** Фильтрат после отделения AgCl разбавляют водой таким образом, чтобы концентрация HCl в нем составляла 1%, приливают избыток (25 мл) 1%-ного спиртового раствора диметилглиоксима и оставляют стоять не менее 2 ч.

После полной коагуляции осадка фильтруют через стеклянный фильтр № 2, промывают холодной водой, подкисленной соляной кислотой (две капли HCl на 100 мл воды), и высушивают при температуре 110° С до постоянного веса.

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

где  $a$  — вес осадка диметилглиоксимата Pd, г;

0,3167 — коэффициент пересчета на Pd.

**Определение свободного KCN.** Анализ производится по методике, приведенной при анализе электролита для серебрения.

**Анализ литий-хлористого электролита серебрения  
с добавкой палладия**

**Определение серебра.** 5 мл электролита переносят в стаканчик емкостью 150 мл, прибавляют 5 мл HNO<sub>3</sub> (уд. вес 1,4) и выпаривают досуха для разложения комплексных соединений. После охлажде-

ния пробу разбавляют водой до 30—50 мл и осаждают серебро  $\text{HCl}$  (1 1) при нагревании до  $60^\circ \text{C}$ . Раствор с осадком оставляют в темном месте на 1 ч для коагуляции осадка хлорида серебра, затем фильтруют через предварительно взвешенный пористый стеклянный фильтр № 2 и промывают водой, подкисленной кислотой. Осадок сушат при  $105^\circ \text{C}$  в течение часа и взвешивают в виде  $\text{AgCl}$ . Содержание серебра подсчитывается по формуле:

$$\text{Ag} = \frac{a \cdot 0,7526 \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — вес осадка  $\text{AgCl}$ , г;

0,7526 — коэффициент пересчета с  $\text{AgCl}$  на  $\text{Ag}$ .

**Определение свободной  $\text{HCl}$ .** 1 мл электролита разбавляют водой до 20 мл, добавляют индикатор метилоранж и титруют 0,1 н. раствором  $\text{NaOH}$  до перехода красной окраски раствора в желтую.

$$\text{HCl} = \frac{a_{\text{н}} \cdot 36,5}{n},$$

где  $a$  — количество раствора  $\text{NaOH}$ , затраченное на титрование, мл;

36,5 — коэффициент пересчета на  $\text{HCl}$ ;

$n$  — нормальность раствора  $\text{NaOH}$ .

#### Анализ цианистого электролита для осаждения сплава серебро—медь

**Определение серебра.** 5 мл электролита переносят в стакан на 100 мл, добавляют 10 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (уд. вес 1,84), 2 мл  $\text{HNO}_3$  (уд. вес 1,4) и кипятят пробу до полного разложения цианидов и растворения осадка  $\text{AgCl}$ , после чего пробу охлаждают, обмывают стенки стакана холодной водой, приливают еще 5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и упаривают до выделения густых паров  $\text{SO}_3$ . После охлаждения пробу разбавляют водой, переносят в мерную колбу на 250 мл, доливают водой до метки и перемешивают.

Для титрования серебра берут аликвотную часть пробы (50 мл), переносят в коническую колбу на 250 мл и титруют 0,1 н. раствором  $\text{NH}_4\text{CNS}$  (как описано на стр. 223).

**Определение меди.** Существует два метода определения меди: йодометрический и трилонометрический.

**Йодометрический метод.** Аликвотную часть пробы (50 мл) переносят в коническую колбу на 250 мл, приливают 50 мл воды, 5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (уд. вес 1,84) и 10 мл 10%-ного раствора  $\text{KJ}$ . Через 5 мин выделившийся йод титруют 0,1 н. раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в присутствии крахмала до исчезновения синего окрашивания.

$$\text{Cu} = \frac{a_{\text{н}} \cdot 63,5}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — количество раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , затраченное на титрование,  $\text{мл}$ ;

$n$  — нормальность раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;

63,5 — коэффициент пересчета на  $\text{Cu}$ .

**Трилонометрический метод.** Аликвотную часть раствора (50  $\text{мл}$ ) переносят в коническую колбу на 250  $\text{мл}$  и нейтрализуют пробу 10%-ным раствором  $\text{NaOH}$  в присутствии метилоранжа. Затем добавляют щепотку мурексида и по каплям  $\text{NH}_4\text{OH}$  до зеленой окраски раствора, после чего пробу титруют 0,1 н. раствором трилона Б до вишнево-фиолетового окрашивания

$$\text{Cu} = \frac{aT_{\text{Cu}} \cdot 1000}{n} \text{ г/л}, \quad (1)$$

где  $a$  — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование,  $\text{мл}$ ;

$T_{\text{Cu}}$  — титр раствора трилона Б, выраженный в  $\text{г Cu}$ .

**Определение свободного KCN.** Определение производится по методике, приведенной при анализе электролита для осаждения  $\text{Ag}$  (см. стр. 223).

**Анализ пирофосфатного электролита для осаждения сплава серебро—медь**

**Определение серебра.** 5  $\text{мл}$  электролита переносят в стакан емкостью 150  $\text{мл}$ , прибавляют 10  $\text{мл}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  (уд. вес 1,84) для разложения комплекса. Пробу кипятят до полного растворения белого осадка, после охлаждения осторожно разбавляют водой до 50—80  $\text{мл}$  и переносят в коническую колбу на 250  $\text{мл}$ . Затем добавляют 1  $\text{мл}$  насыщенного раствора железоаммонийных квасцов и титруют серебро 0,1 н. раствором  $\text{NH}_4\text{CNS}$  до появления розового окрашивания

$$\text{Ag} = \frac{a \cdot 107,9n}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — количество раствора  $\text{NH}_4\text{CNS}$ , затраченное на титрование,  $\text{мл}$ ;

107,9 — коэффициент пересчета на  $\text{Ag}$ ;

$n$  — нормальность раствора  $\text{NH}_4\text{CNS}$ .

**Определение пирофосфата.** 5  $\text{мл}$  электролита разбавляют водой до 50  $\text{мл}$ , добавляют 5—7 капель смешанного индикатора (0,1%-ный раствор метилоранжа + 0,1%-ный раствор индикатора метиленового синего в отношении 10:7) и титруют 0,5 н. раствором  $\text{HCl}$  до перехода окраски из зеленой в фиолетовую.

$$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \frac{a \cdot 192 \cdot n}{n} \text{ г/л},$$



где  $a$  — количество раствора  $\text{HCl}$ , затраченное на титрование,  $\text{мл}$ ;

192 — коэффициент пересчета на  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;

$n$  — нормальность раствора  $\text{HCl}$ .

**Определение меди.** 3  $\text{мл}$  электролита переносят в коническую колбу на 250  $\text{мл}$ , разбавляют водой до 50—70  $\text{мл}$ , добавляют мурексид, по каплям аммиак (25 %-ный раствор) до получения желто-зеленого окрашивания и титруют 0,1  $n$ . раствором трилона Б до перехода желтой окраски в фиолетовую.

Расчет  $\text{Cu}$  производят по формуле (1).

#### Анализ щелочных цианистых электролитов золочения

**Определение золота.** *Весовой метод с купелированием.* 5  $\text{мл}$  электролита переносят в стакан на 150  $\text{мл}$ , осторожно (под тягой) приливают 5  $\text{мл}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  (уд. вес 1,84) и разлагают цианиды выпариванием до выделения белых паров  $\text{SO}_3$ . После охлаждения пробу осторожно разбавляют водой до 50  $\text{мл}$  и нагревают на плитке 5—10  $\text{мин}$ . Бурый осадок золота отфильтровывают, промывают горячей водой, фильтр с осадком высушивают, переносят в купель и купелируют.

$$\text{Au} = \frac{a \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — вес королька золота.

*Весовой метод с восстановлением золота.* 5  $\text{мл}$  электролита переносят в стакан на 150  $\text{мл}$ , добавляют 30  $\text{мл}$   $\text{HCl}$  (уд. вес 1,19) и почти досуха выпаривают для разложения цианидов. Затем пробу разбавляют водой до 50  $\text{мл}$  и приливают 50  $\text{мл}$  0,5  $n$ . раствора  $\text{FeSO}_4$  или 5  $\text{мл}$  20 %-ного раствора солянокислого гидразина. При этом выпадает осадок металлического золота. Для коагулирования осадка пробу кипятят 10—20  $\text{мин}$  и отфильтровывают после отстаивания через плотный фильтр. Осадок золота промывают горячей водой до отрицательной реакции на ион хлора с  $\text{AgNO}_3$ , просушивают, прокаливают при 500°  $\text{C}$  и взвешивают.

**Определение примеси меди и цинка.** Медь и цинк определяются в фильтрате после отделения золота методом разложения цианидов серной кислотой (метод с купелированием). Фильтрат переносят в мерную колбу на 250  $\text{мл}$ , доливают водой до метки и перемешивают.

Для определения меди берут 50  $\text{мл}$  полученного раствора в конической колбе на 250  $\text{мл}$ , добавляют 5—6 кусочков стружки чистого алюминия и кипятят. При этом медь выделяется в виде черного, а затем коричневого цвета осадка, который быстро отфильтровывают через неплотный фильтр, на который положена стружка алюминия. Фильтр с осадком быстро промывают водой (горячей) и затем растворяют медь на фильтре добавлением не-

большого количества (1—2 мл) горячей  $\text{HNO}_3$  (1 : 2). Полученный раствор собирают в коническую колбу на 250 мл, фильтр тщательно промывают горячей водой во избежание потерь меди на фильтре. Затем медь титруют 0,02 н. раствором трилона Б до перехода грязно-зеленой окраски в вишневую. Перед титрованием пробу нейтрализуют 10%-ным  $\text{NaOH}$  в присутствии одной капли метилоранжа до слабо щелочной реакции, добавляют несколько капель  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25%-ный раствор) до появления синего окрашивания и щепотку мурексида.

Расчет  $\text{Cu}$  производят по формуле (1).

Содержание цинка определяется по разности после титрования трилоном Б суммы меди и цинка. Для титрования также берут 50 мл раствора из мерной колбы (как и для титрования меди), нейтрализуют 10%-ным раствором  $\text{NaOH}$  в присутствии метилоранжа и титруют после добавления аммиака и мурексида трилоном Б (как описано на стр. 235).

$$\text{Zn} = \frac{(b - a) T_{\text{Zn}} 1000}{n} \text{ г/л},$$

где  $b$  — количество трилона Б, затраченное на титрование суммы цинка и меди, мл;

$a$  — количество трилона Б, затраченное на титрование меди, мл;

$T_{\text{Zn}}$  — титр трилона Б, выраженный в г  $\text{Zn}$ .

**Определение фосфатов.** Для определения берут 50 мл раствора из мерной колбы (как и для титрования меди), переносят в коническую колбу на 500 мл, добавляют 100—150 мл воды, 5—10 мл 50%-ного раствора лимоннокислого аммония, 50 мл магниальной смеси (55 г  $\text{MgCl}_2$ , 70 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 250 мл 10%-ного раствора аммиака в 1 л раствора), нейтрализуют 25%-ным раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  по метилоранжу, перемешивают стеклянной палочкой, добавляют еще по 10 мл 25%-ного раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  на каждые 100 мл раствора и снова перемешивают. Раствор с осадком фосфорнокислых солей отстаивают 1—2 ч и фильтруют через плотный фильтр с беззольной бумажной массой. Осадок промывают 1%-ным раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  и 3—4 раза водой и переносят вместе с фильтром в колбу, в которой велось осаждение, добавляют 60—70 мл воды, фильтр разбивают стеклянной палочкой, приливают 4—5 капель метилоранжа и из бюретки 0,1 н. раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до появления розовой окраски раствора и еще сверх 4—5 мл. Раствор тщательно перемешивают и через 10 мин избыток  $\text{H}_2\text{SO}_4$  титруют 0,1 н. раствором  $\text{NaOH}$  до перехода окраски раствора из розовой в желтую

$$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} = \frac{(a - lb) n \cdot 179}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — количество  $H_2SO_4$ , прилитое к пробе, *мл*;  
 $b$  — количество  $NaOH$ , пошедшее на титрование избытка  $H_2SO_4$ , *мл*;  
 $l$  — соотношение между растворами  $H_2SO_4$  и  $NaOH$ ;  
 $n$  — нормальность раствора  $H_2SO_4$ ;  
 179 — коэффициент пересчета на  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ .

**Определение свободного KCN.** 5 *мл* электролита в конической колбе на 250 *мл* разбавляют 50 *мл* воды, приливают 5 *мл* 25%-ного раствора  $NH_4OH$ , 2—3 *мл* 10%-ного раствора  $KJ$  и титруют 0,1 *н.* раствором  $AgNO_3$  до появления желтоватой муты

$$KCN = \frac{ан \cdot 130}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — количество  $AgNO_3$ , затраченное на титрование, *мл*;  
 $n$  — нормальность раствора  $AgNO_3$ ;  
 130 — фактор пересчета на KCN.

**Определение карбоната калия.** В коническую колбу на 250 *мл* переносят 5 *мл* электролита, добавляют 50 *мл* воды и 20 *мл* 10%-ного раствора  $BaCl_2$ . Осадок карбоната бария отстаивают, затем отфильтровывают, промывают несколько раз водой и осадок с фильтром переносят в колбу, в которой производилось осаждение, приливают 50 *мл* воды, 2—3 капли метилоранжа и титруют 0,2 *н.* раствором  $HCl$  до появления розовой окраски раствора

$$K_2CO_3 = \frac{ан \cdot 69}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — количество раствора  $HCl$ , затраченное на титрование, *мл*;  
 $n$  — нормальность раствора  $HCl$ ;  
 69 — фактор пересчета на  $K_2CO_3$ .

#### Анализ кислого электролита золочения

**Определение золота.** В фарфоровый тигель № 5 переносят 5 *мл* электролита и выпаривают досуха на песчаной бане. Затем для разложения органических кислот сухой остаток прокаливают в муфеле при  $900^\circ C$ . После охлаждения добавляют 40 *мл* смеси кислот (1 объем  $HNO_3$  конц. + 4 объема  $HCl$  конц. + 4 объема  $H_2O$ ) и выпаривают до начала образования сухой корки солей (остерегаясь выпадения металлического золота). Сухой остаток, содержащий соли золота и легирующей добавки, растворяют в горячей воде, раствор фильтруют через беззольный фильтр и 5—6 раз промывают теплой водой. К фильтрату прибавляют 30—40 *мл* 10%-ного раствора гидроксилamina и слабо нагревают для ускорения процесса осаждения золота и коагулирования осадка. Осадок золота отфильтровывают через беззольный

плотный фильтр, промывают несколько раз водой, подсушивают и прокаливают при 900—950° С.

$$Au = \frac{a \cdot 1000}{n} \text{ г/л}, \quad (2)$$

где  $a$  — вес прокаленного осадка золота.

**Определение никеля.** В фильтрате после осаждения золота определяют металл, добавляемый в качестве легирующей добавки, обычно этим металлом является никель. Определение никеля проводят следующим образом: фильтрат нагревают до 60—70° С добавляют 1 г лимонной кислоты и аммиак до слабого запаха. Затем никель осаждают добавлением 30 мл спиртового раствора диметилглиоксима в нагретую до кипения пробу, раствор с осадком выдерживают 30 мин в теплом месте (при температуре не выше 60° С). Далее пробу фильтруют, осадок промывают 6 раз 2%-ным раствором аммиака. Фильтр с осадком переносят в фарфоровый тигель, просушивают и прокаливают в муфеле при 650° С до закиси никеля.

$$Ni = \frac{a \cdot 0,7858 \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — вес осадка закиси никеля;  
0,7858 — фактор пересчета на никель.

#### Анализ железистосинеродистого электролита золочения

**Определение золота.** 5 мл электролита переносят в стакан на 150 мл, добавляют 10 мл  $H_2SO_4$  (уд. вес 1,84) и выпаривают для разложения до густых паров  $SO_3$ . После охлаждения пробу разбавляют водой и кипятят для растворения осадка сернокислого окисного железа. Затем после отстаивания осадок, состоящий из бурого осадка металлического золота и частично сернокислого железа, отфильтровывают через плотный фильтр, промывают горячей водой, подсушивают и прокаливают при 800—900° С. Прокаленный осадок, содержащий помимо металлического золота примесь  $Fe_2O_3$ , переносят в стаканчик на 100 мл, добавляют вначале 2—3 мл  $HCl$  (уд. вес 1,19) и подогревают для растворения окиси железа, а затем 1 мл  $HNO_3$  (уд. вес 1,4). После растворения золота пробу упаривают при умеренном нагревании почти досуха, добавляют 3—5 капель  $HCl$  (уд. вес 1,19) и опять вторично упаривают почти досуха. Затем пробу разбавляют водой и переносят в коническую колбу на 250 мл, доводят объем до 150 мл и после нагревания до кипения осаждают золото с помощью 5 мл 10%-ного раствора солянокислого гидразина. Для выпадения и коагулирования осадка золота пробу кипятят 10—20 мин, затем после отстаивания фильтруют через плотный фильтр, промывают горячей водой и прокаливают.

Расчет  $Au$  производят по формуле (2).

**Определение железистосинеродистого калия  $K_4[Fe(CN)_6]$ .** 5 мл электролита переносят в колбу на 250 мл, добавляют отмеренное количество (10—15 мл) 0,1 н. раствора йода, закрывают колбу пробкой и выдерживают 1 ч. Затем добавляют 50 мл воды, 5 мл  $H_2SO_4$  (5%-ный раствор) и избыток йода оттитровывают 0,1 н. раствором гипосульфита

$$K_4 [Fe (CN)_6] = \frac{(a - lb) 422n}{n} \text{ г/л,}$$

где  $a$  — количество раствора йода, добавленное к пробе, мл;  
 $l$  — соотношение между растворами йода и гипосульфита;  
 $b$  — количество раствора гипосульфита, пошедшее на титрование избытка йода, мл;  
 $n$  — нормальность раствора йода;  
422 — коэффициент пересчета на  $K_4[Fe(CN)_6]$ .

**Определение железосинеродистого калия  $K_3[Fe(CN)_6]$ .** 5 мл переносят в коническую колбу на 250 мл, приливают 10 мл воды, одну каплю метилоранжа и добавляют  $HCl$  (1 9) до кислой реакции. Затем добавляют 25 мл 4%-ного раствора  $ZnSO_4$  и 5 мл 10%-ного раствора  $KJ$ . Пробу выдерживают в течение 5 мин в темном месте, затем выделившийся йод титруют 0,02 н. раствором гипосульфита в присутствии крахмала.

$$K_3 [Fe (CN)_6] = \frac{a \cdot 329,2n}{n} \text{ г/л,}$$

где  $a$  — количество раствора гипосульфита, затраченное на титрование, мл;  
 $n$  — нормальность раствора гипосульфита;  
329,2 — коэффициент пересчета на  $K_3[Fe(CN)_6]$ .

#### Анализ цианистого электролита с легирующей добавкой серебра

Определение свободного цианистого калия и карбонатов производится по методике, приведенной выше (щелочные цианистые электролиты).

**Определение золота и серебра.** 5 мл электролита переносят в стакан на 150 мл, добавляют 5 мл  $H_2SO_4$  (уд. вес 1,84) и выпаривают для разложения цианидов до выделения густых белых паров  $SO_3$ . После охлаждения пробу разбавляют водой, осадок золота отфильтровывают через плотный фильтр (фильтрат сохраняют для определения серебра), промывают горячей водой и затем фильтр с осадком высушивают и прокаливают при  $800^\circ C$ . Прокаленный осадок в стаканчике на 100 мл растворяют в небольшом количестве царской водки (2—3 мл), упаривают на слабом огне почти досуха, добавляют 1—2 мл  $HCl$  (уд. вес 1,19), вторично упаривают и затем, разбавив водой, переносят в коническую колбу

на 250 мл, добавляют воды до 150 мл и после нагревания до кипения осаждают золото 5 мл 20%-ного раствора солянокислого гидразина. Пробу для свертывания осадка золота кипятят 10—20 мин, фильтруют через плотный фильтр и промывают горячей водой. Фильтр с осадком высушивают, прокаливают при 800° С и взвешивают в виде металлического золота.

Расчет Au производят по формуле (2).

**Определение серебра.** Серебро определяют в фильтрате после отделения осадка золота из сернокислого раствора титрованием пробы 0,05 н. раствором роданистого аммония. Для этого фильтрат переносят в коническую колбу на 250 мл, добавляют 1 мл насыщенного раствора железоаммонийных квасцов и титруют роданистым аммонием до появления не исчезающего желтоватого окрашивания.

$$Ag = \frac{an \cdot 107,9}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — количество раствора  $NH_4CNS$ , затраченного на титрование, мл;

$n$  — нормальность раствора  $NH_4CNS$ ;

107,9 — коэффициент пересчета на Ag.

**Анализ цианистого щелочного или нейтрального электролита золочения с легирующей добавкой меди**

**Определение золота.** Анализ производится выпариванием электролита с  $H_2SO_4$  (уд. вес 1,84) для разложения цианидов и выделения металлического золота, как описано на стр. 236. Так как золочению с добавкой меди (корпуса часов, крышки авторучек) подвергаются детали из томпака или латуни, то в электролите помимо легирующей добавки меди неизбежно присутствует и цинк, накапливающийся в результате растворения основы. Поэтому наряду с анализом на медь электролит должен анализироваться и на цинк.

**Определение меди и цинка.** Медь и цинк определяют в сернокислом фильтрате после отделения золота, как описано выше. Фильтрат помещают в мерную колбу на 250 мл, разбавляют водой до метки и для анализа на цинк и медь берут 50 мл этого раствора. Анализ может производиться двумя способами: с отделением меди контактным выделением последней на алюминии, как описано на стр. 236 или с применением цианистого калия по следующей методике: 50 мл сернокислого фильтрата из мерной колбы переносят в коническую колбу на 250 мл, добавляют 50 мл воды и нейтрализуют пробу аммиаком до запаха. Затем прибавляют 10 мл буферного раствора (54 г  $NH_4Cl$  + 350 мл  $NH_4OH$  в 1 л воды) и вводят по каплям 20%-ный раствор цианистого калия для связывания меди, с избытком 3—4 мл, в результате чего синяя окраска пробы

обесцвечивается. Затем добавляют 1 мл 4%-ного раствора формалина и быстро титруют пробу 0,1 н. раствором трилона Б в присутствии хромогена черного до перехода вишневой окраски в синюю. При анализе следует избегать избытка формалина, так как в противном случае может произойти частичное разложение формалином и комплекса меди, в результате чего при титровании перехода окраски не наблюдается

$$Z_{\text{п}} = \frac{aT_{\text{zn}} \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

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

$T_{\text{zn}}$  — титр раствора трилона Б, выраженный в г  $Z_{\text{п}}$  и определенный по стандартному раствору металлического цинка.

**Определение меди.** Медь определяется по разности, после титрования трилоном Б суммы цинка и меди, по следующей методике: 50 мл сернокислого фильтрата из мерной колбы (см. выше) переносят в коническую колбу на 250 мл, добавляют одну каплю метилоранжа и нейтрализуют пробу 10%-ным раствором NaOH до появления желтого окрашивания (при появлении зеленого осадка или мути добавляют одну каплю  $\text{HNO}_3$  конц.), затем добавляют щепотку мурексиды и по каплям аммиак до появления сине-зеленого окрашивания. Далее сумму цинка и меди титруют 0,1 н. раствором трилона Б до перехода окраски в ярко-фиолетовую

$$\text{Cu} = \frac{aT_{\text{Cu}} \cdot 1000}{n} - 0,972A,$$

где  $a$  — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование суммы цинка и меди, мл;

$T_{\text{Cu}}$  — титр трилона Б, выраженный в г Cu и определенный по стандартному раствору металлической меди;

$A$  — содержание цинка в электролите, г/л;

0,972 — коэффициент пересчета с цинка на медь.

**Определение свободного цианида, карбонатов и фосфатов.** Анализ производится по методике, приведенной на стр. 237—238.

**Анализ нейтральных пирофосфатноцианистых электролитов с легирующими добавками никеля**

**Определение золота.** 5 мл электролита переносят в стакан на 150 мл, добавляют 10 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (уд. вес 1,84) и выпаривают для разложения цианидов до густых белых паров  $\text{SO}_3$ . При этом выпадает черный осадок, представляющий собой продукты обугливания органических соединений. Для обеспечения раствора в еще не остывшую пробу осторожно добавляют одну-две капли  $\text{HNO}_3$  (уд. вес 1,4) и опять продолжают выпаривание до паров  $\text{SO}_3$ .

Затем после охлаждения добавляют воду, доводят до кипения и осадок золота отфильтровывают через плотный фильтр. Фильтрат сохраняют для определения легирующих добавок (кобальта или никеля). После промывания горячей водой фильтр с осадком подсушивают и прокаливают. Прокаленный осадок переносят в стаканчик на 100 мл, добавляют 2—3 мл царской водки для растворения золота и раствор упаривают почти досуха. Затем добавляют еще 1—2 мл HCl (уд. вес 1,19), пробу вторично упаривают, разбавляют водой и доводят до кипения. Если при этом раствор непрозрачный, то его фильтруют через плотный фильтр, собирая фильтрат в коническую колбу на 250 мл. Далее производят осаждение золота добавлением в нагретый до кипения фильтрат 5 мл 20%-ного раствора солянокислого гидразина. После кипячения в течение 10—20 мин осадок отфильтровывают через плотный фильтр, промывают горячей водой и после подсушивания прокаливают.

Расчет Au производят по формуле (2).

**Определение общего содержания никеля.** Сернокислый фильтрат после отделения золота переносят в мерную колбу на 100 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. Для определения никеля 50 мл полученного раствора переносят в коническую колбу на 250 мл и нейтрализуют в присутствии одной капли метилоранжа добавлением 10%-ного раствора NaOH. Затем в раствор добавляют щепотку мурексида, 5 мл NH<sub>4</sub>OH (25%-ный раствор) и титруют пробу 0,05 н. раствором трилона Б до перехода окраски в ярко-вишневую

$$\text{Ni} = \frac{aT_{\text{Ni}} \cdot 1000}{n} \text{ г/л}, \quad (3)$$

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

$T_{\text{Ni}}$  — титр раствора трилона Б, выраженный в г Ni и определенный по стандартному раствору металлического никеля.

**Определение пирофосфатного комплекса никеля.** 5 мл электролита переносят в коническую колбу на 250 мл, добавляют 60 мл воды, 5 мл NH<sub>4</sub>OH (25%-ный раствор) щепотку мурексида и титруют 0,05 н. раствором трилона Б до перехода желтой окраски в ярко-вишневую.

Расчет Ni производят по формуле (3).

**Анализ цианистопирофосфатного электролита с легирующей добавкой кобальта**

**Определение золота.** Золото определяется тем же методом, что и при анализе электролита с добавкой никеля.



**Определение общего количества кобальта.** Для титрования берут 50 мл раствора из мерной колбы на 100 мл, полученного из фильтрата после отделения золота (см. стр. 243), переносят в коническую колбу на 250 мл и нейтрализуют в присутствии метилоранжа добавлением 10%-ного раствора NaOH. Затем прибавляют щепотку мурексида и титруют 0,05 н. раствором трилона Б до перехода окраски в красную, после чего добавляют несколько капель аммиака (1–5) до появления желтого окрашивания и продолжают титрование до появления красного окрашивания. Затем опять производят добавление аммиака до перехода окраски в желтую и так продолжают титрование до тех пор, пока после добавления аммиака вишнево-красная окраска раствора не меняется.

$$C_{Co} = \frac{a T_{Co} \cdot 1000}{n} \text{ г/л,}$$

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

$T_{Co}$  — титр раствора трилона Б, выраженный в г Co.

**Определение пирофосфатного комплекса кобальта.** 5 мл электролита переносят в коническую колбу на 250 мл, добавляют 60–70 мл воды, щепотку мурексида и титруют трилоном Б с последующим добавлением аммиака, как описано выше.

#### Анализ цианистого электролита для осаждения сплава золото—сурьма

**Определение золота.** 5 мл электролита переносят в стакан на 100 мл, приливают 10 мл  $H_2SO_4$  (уд. вес 1,84) и нагревают для разложения цианидов и сегнетовой соли до выделения густых паров  $SO_3$ . Если при этом не исчезло темное окрашивание, связанное с наличием обуглившихся частиц органических соединений (сегнетовой соли), то в слегка остывшую пробу осторожно добавляют 1–2 капли  $HNO_3$  (уд. вес 1,4) и опять выпаривают до появления густых паров  $SO_3$ . Затем пробу после охлаждения разбавляют водой, подогревают и выпавшее металлическое золото отфильтровывают через плотный фильтр. Фильтр с осадком промывают горячей водой, подсушивают и прокаливают. Фильтрат сохраняют для определения сурьмы.

Расчет Au производят по формуле (2).

Для контроля осадок золота можно переосадить гидразином солянокислым, после растворения его в царской водке, как описано при анализе электролита с добавкой никеля.

**Определение сурьмы.** Сурьма определяется в фильтрате после отделения золота титрованием 0,1 н. раствором  $KBrO_3$  следующим образом: фильтрат разбавляется водой до 150 мл, добавляется 10 мл  $HCl$  (уд. вес 1,19) и кипятится в течение 3–5 мин. Затем

горячий раствор титруется в присутствии 3—4 капель метилоранжа 0,1 н. раствором  $\text{KBrO}_3$  до обесцвечивания.

Подсчет содержания сурьмы и определение титра раствора  $\text{KBrO}_3$  даны в методике анализа электролита для осаждения сплава  $\text{Ag—Sb}$  (см. стр. 227—228).

**Определение сегнетовой соли.** Анализ производится по методике, приведенной для электролита осаждения сплава  $\text{Ag—Sb}$  (см. стр. 227).

#### Анализ фосфатного электролита платинирования

**Определение платины.** 5—10 мл электролита переносят в стакан на 300 мл, прибавляют 5 мл  $\text{HCl}$  (1 : 1) и 5 мл  $\text{HNO}_3$  (конц.) и выпаривают раствор досуха. Затем приливают 5 мл  $\text{HCl}$  (1 : 1) и снова выпаривают досуха. Эту операцию повторяют три раза, после чего к сухому остатку приливают 1—2 мл  $\text{HCl}$ , 80 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . К полученному раствору добавляют 10—15 мл 25%-ного раствора уксуснокислого аммония и 2 мл муравьиной кислоты, тщательно перемешивают и кипятят в течение часа. На 0,25 г платины требуется 3 г уксуснокислого аммония и 1 мл муравьиной кислоты. Выпавшему черному осадку дают отстояться на закрытой плитке, затем отфильтровывают через беззольный фильтр, промывают горячей водой, прокаливают и взвешивают.

$$\text{Pt} = \frac{a \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — вес осадка платины, г.

**Определение фосфатов.** Фосфаты определяются осаждением магниезальной смесью, как указано ниже в методике анализа фосфатного электролита палладирования.

#### Анализ сернокислого электролита родирования

**Определение родия.** 25 мл электролита переносят в стакан на 200 мл, приливают 1 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (уд. вес 1,84), доливают водой до 100 мл, подогревают до  $60^\circ \text{C}$  и ставят на электролиз при силе тока 7 а и напряжении 4 в с медной сеткой в качестве катода. Через 20—30 мин силу тока снижают до 0,1 а и раствор охлаждают.

$$\text{Rh} = \frac{a \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — привес осадка родия, г.

**Определение  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .** 2 мл электролита (взятых с разбавлением) переносят в стакан на 150 мл, разбавляют водой до 100 мл, приливают 2 мл  $\text{HCl}$  (уд. вес 1,19), нагревают до кипения и при перемешивании палочкой приливают 10 мл 10%-ного горячего рас-

твора  $\text{BaCl}_2$ . После отстаивания в течение 2—3 ч осадок фильтруют через плотный фильтр, промывают горячей водой, сушат и прокаливают до постоянного веса.

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

где  $a$  — вес осадка  $\text{BaSO}_4$ , г;  
0,4201 — коэффициент пересчета на  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

#### Анализ фосфатного электролита палладирования

**Определение палладия.** 5 мл электролита переносят в стакан на 100 мл, добавляют 5 мл  $\text{HCl}$  (уд. вес 1,19) и кипячением разлагают палладиевый комплекс. Раствор выпаривают досуха, затем сухой остаток смачивают 2—3 мл  $\text{HCl}$  (1 10), добавляют горячей воды до 150 мл и осаждают палладий при температуре  $60^\circ \text{C}$  1%-ным спиртовым раствором диметилглиоксима. Раствор с осадком выдерживают в теплом месте 15—20 мин, затем фильтруют через стеклянный фильтр Шотта № 2, промывают холодной водой и сушат при  $110^\circ \text{C}$  до постоянного веса.

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

где  $a$  — вес осадка диметилглиоксимины палладия, г;  
0,3167 — коэффициент пересчета на палладий.

**Определение фосфатов.** 2 мл электролита (взятых с разбавлением) переносят в стакан на 30 мл, добавляют 15 мл раствора лимоннокислого аммония (500 г лимонной кислоты растворяется в 25%-ном  $\text{NH}_4\text{OH}$  до нейтральной реакции по лакмусовой бумажке и затем разбавляется водой до 1 л). Далее добавляют 3—4 капли фенолфталеина и раствор нейтрализуют 10%-ным аммиаком; осторожно приливая его. Затем медленно, не перемешивая, добавляют по стеклянной палочке 30 мл щелочной магниальной смеси, отстаивают в течение 5 мин, приливают 10 мл концентрированного аммиака, энергично перемешивают палочкой и отстаивают 15—18 ч. Затем раствор фильтруют через плотный фильтр с синей лентой, осадок промывают 2—5%-ным  $\text{NH}_4\text{OH}$  и после высушивания прокаливают при  $800\text{—}900^\circ \text{C}$  до постоянного веса. Для приготовления магниальной смеси в 1,5 л воды растворяют 400 г  $\text{MgCl}_2$  и 30 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , затем прибавляют аммиак до щелочной реакции по лакмусу.

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

где  $a$  — привес осадка,  $Mg_2P_2O_7$ ;

0,638 — коэффициент пересчета с  $Mg_2P_2O_7$  на  $P_2O_5$ .

Для пересчета на  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  полученный результат умножают на коэффициент 5,047.

#### Анализ аминоклоридного палладиевого электролита

**Определение палладия.** 0,5 мл электролита (взятых с разбавлением) переносят в стакан на 300 мл, добавляют 150 мл воды, одну каплю метилоранжа и  $HCl$  (1—2) до кислой реакции, нагревают до  $70^\circ C$ , осаждают палладий 20 мл 1%-ного спиртового раствора диметилглиоксима и далее проводят определение как описано выше (см. стр. 246).

**Определение иона хлора.** В коническую колбу на 250 мл наливают 100 мл воды и 1 мл электролита (взятого с разбавлением) и титруют 0,1 н. раствором  $AgNO_3$  в присутствии 2—3 капель индикатора  $K_2CrO_4$  (5%-ного) до изменения желтого цвета в розовый.

$$Cl = \frac{a \cdot 35,5}{n} \text{ г/л,}$$

где  $a$  — количество раствора  $AgNO_3$ , затраченное на титрование, мл;

35,5 — коэффициент пересчета на  $Cl$ ;

$n$  — нормальность раствора  $AgNO_3$ .

**Определение свободного  $NH_3$ .** 1 мл электролита (взятого с разбавлением) в конической колбе на 250 мл разбавляют водой до 100 мл и титруют 0,1 н. раствором  $HCl$  в присутствии пяти капель метилоранжа до розового окрашивания.

$$NH_3 = \frac{a \cdot 17}{n} \text{ г/л,}$$

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

$n$  — нормальность раствора  $HCl$ ;

17 — коэффициент пересчета на  $NH_3$ .

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
<b>Глава I. Электролитическое осаждение серебра</b>	<b>5</b>
1. Методы нанесения, свойства и применение серебряных покрытий	—
2. Электролитическое осаждение серебра из цианистых электролитов	7
3. Электролитическое осаждение серебра из нецианистых электролитов	20
4. Технологические особенности серебрения	37
5. Покрытие серебром изделий из алюминия, магния и титана	40
6. Специальное применение гальванических покрытий на основе серебра	45
7. Защита серебра от потускнения	56
<b>Глава II. Электролитическое осаждение золота</b>	<b>64</b>
8. Методы нанесения, свойства и применение золотых покрытий	—
9. Сравнительная характеристика электролитов золочения	71
10. Электролитическое осаждение золота из цианистых электролитов	75
11. Электролитическое осаждение золота из нецианистых электролитов	101
12. Технологические особенности золочения	109
13. Специальное применение гальванических покрытий на основе золота	115
<b>Глава III. Электролитическое осаждение металлов платиновой группы</b>	<b>144</b>
14. Электролитическое осаждение платины	—
15. Электролитическое осаждение палладия	150
16. Электролитическое осаждение родия	168
17. Электролитическое осаждение рутения	184
18. Электролитическое осаждение иридия	193
<b>Глава IV. Электролитическое осаждение редких металлов</b>	<b>199</b>
<b>Глава V. Контроль электролитов для осаждения благородных металлов</b>	<b>223</b>

