



БИБЛИОТЕЧКА ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

ВЫПУСК 6

А. М. ЯМПОЛЬСКИЙ

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ
ОСАЖДЕНИЕ
БЛАГОРОДНЫХ
И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

ИЗДАНИЕ 4-е, ДОПОЛНЕННОЕ
И ПЕРЕРАБОТАННОЕ

ПОД РЕДАКЦИЕЙ Д-РА ТЕХН. НАУК
ПРОФ. П. М. ВЯЧЕСЛАВОВА



Ленинград
„Машиностроение“
Ленинградское отделение
1977

Ямпольский А. М.

Я57 Электролитическое осаждение благородных и редких металлов. Изд. 4-е, перераб. и доп. Л., «Машиностроение» (Ленингр. отд-ние), 1977.

96 с. с ил. (б-чка гальванотехника).

В брошюре изложена технология нанесения покрытий из серебра, золота и прочих драгоценных и редких металлов, а также из сурьмы, висмута, марганца и др.

В четвертом издании (3-е изд. 1971 г.) освещены новые улучшенные и ускоренные методы осаждения благородных металлов, а также сурьмы, висмута, марганца.

Брошюра рассчитана на рабочих, лаборантов и мастеров гальванических цехов. Она также может быть использована технологами гальванических цехов.

Я $\frac{31104-121}{038(01)-77}$ 121-77

Предисловие

Из всех видов гальванических защитно-декоративных покрытий покрытия из драгоценных и редких металлов отличаются многими специфическими особенностями. Так, технологические процессы осаждения драгоценных и редких металлов характеризуются особой тщательностью проведения каждой операции и бережливым отношением к расходованию солей этих металлов и анодов.

Во всех областях электротехнической промышленности, особенно в радиотехнической, слаботочной и некоторых других, применяются покрытия серебром, палладием и родием. Эти покрытия повышают электропроводность и неокисляемость контактов в различных средах.

Осаждение платины, золота, иридия и некоторых других химически стойких металлов широко используется для получения неокисляющихся покрытий, устойчивых во многих агрессивных средах. Золочение, кроме того, широко применяется для защитно-декоративной отделки различных изделий. За последние годы указанные процессы получили применение в новых отраслях промышленности, разработаны новые электролиты и режимы осаждения. Эти изменения и дополнения нашли свое отражение в настоящей брошюре. Кроме того, в гл. IV дана подробная технология осаждения металлов, не входящих в группу благородных или редких металлов, например висмута, марганца, сурьмы и других, нашедших свое применение в современном машиностроении.

1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕРЕБРА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СЕРЕБРЯНЫХ ПОКРЫТИЙ

Серебро имеет плотность 10,49 и температуру плавления $960,5^{\circ}\text{C}$. Теплопроводность серебра в пределах от 0 до 100°C равна $1,0 \text{ кал}/(\text{с}\cdot\text{см}\cdot^{\circ}\text{C})$, удельная электрическая проводимость является наивысшей среди рассматриваемых металлов. Твердость самородного серебра равна $26 \text{ кгс}/\text{мм}^2$, но микротвердость гальванически осажденных серебряных покрытий возрастает до $80\text{—}100 \text{ кгс}/\text{мм}^2$, а при наличии специальных добавок, вводимых в электролиты серебрения, микротвердость возрастает еще в $1,5\text{—}2$ раза.

Серебро хорошо полируется, и полированная поверхность обладает наивысшей отражательной способностью по отношению к белому свету, достигающей до 95% , но с течением времени серебро тускнеет, покрываясь пленкой окислов и сернистых соединений. Особенно активны в этом отношении гальванически осажденные серебряные покрытия.

Химическая активность серебряных покрытий особенно высока при наличии шероховатой неполированной поверхности. Атомная масса серебра $107,88$. Серебро легко растворяется в азотной кислоте, слабо — в серной и практически нерастворимо в соляной кислоте и в щелочах. Легко также происходит анодное растворение серебра в цианистых солях с образованием растворимых комплексных соединений. Неустойчиво серебро и в растворах аммиака. Во всех химических соединениях серебро одновалентно. С сероводородом в присутствии влаги и кислорода воздуха серебро образует нерастворимое в воде сернистое серебро черного цвета. Все соли серебра чувствительны к свету и легко распадаются при его воздействии с образованием темной пленки металлического серебра. Поэтому соли серебра хранят в непрозрачной таре, установленной в лабораторном шкафу с закрытыми дверцами, а приготовление электролита ведут в ваннах из непрозрачных материалов с крышками или в затемненном помещении.

Стандартный электродный потенциал серебра равен $+0,81$ В, а электрохимический эквивалент его составляет $4,025$ г/(А·ч).

Потенциал серебра значительно положительней потенциалов алюминия, титана, железа и никеля. Поэтому покрытия серебром являются для этих металлов катодными покрытиями и не защищают их в условиях электрохимической коррозии. Для снижения разности потенциалов и повышения качества защиты при серебрении алюминия и железа часто применяют промежуточные прослойки никеля и меди и лишь после их нанесения производят покрытие серебром. Особенно надежны в этом отношении подслои меди, у которой нормальный потенциал менее чем на $0,5$ В отрицательней, чем у серебра.

Применение подслоя во всех случаях желательно, даже при серебрении деталей из меди и ее сплавов. При этом бывает достаточно наличие свежесаженного подслоя с толщиной менее 1 мкм.

Указанные выше свойства серебра определили и области применения серебрения. Так, серебрение широко применяется в электропромышленности для создания высокой электрической проводимости поверхностного слоя металлических и керамических деталей.

Серебрение применяется также для защитно-декоративной отделки предметов бытового назначения и в ювелирной промышленности. В этом случае серебряные покрытия, как правило, полируются, а иногда и оксидируются для отделки под старое серебро.

2. МАТЕРИАЛЫ И АНОДЫ

Характеристика материалов, применяемых при составлении электролитов серебрения, приведена в табл. 1.

Остальные общеизвестные, а также малоупотребительные химикаты приведены в описании тех электролитов, компонентами которых они являются.

Химический состав серебряных анодов в соответствии с требованиями ГОСТ 6836—72 должен отвечать серебру марки Ср999,9.

Размеры и масса анодов приведены в табл. 2.

Аноды изготавливаются с двумя отверстиями для завешивания диаметром 6, 10 или 15 мм в зависимости от их толщины.

Т а б л и ц а 1. Характеристика химикатов и реактивов, применяемых при составлении электролитов серебрения

Наименование и характеристика	Состав, примеси	Назначение
<p>Азотнокислое серебро AgNO_3 (ГОСТ 1277—75). Бесцветные кристаллы с растворимостью в воде до 600 г/л. Тара окрашенная стеклянная</p>	<p>Молекулярная масса 170. Плотность 4,3. Реактивная соль вредных примесей не содержит. Хранить и растворять только в темном месте</p>	<p>Применяется для получения комплексных солей серебра во всех электролитах для осаждения серебра и его сплавов</p>
<p>Цианистый калий KCN (ГОСТ 8465—69) Кристаллический порошок белого цвета с коричневым или серым оттенком с растворимостью в воде при 20° С до 700 г/л. Весьма ядовит</p>	<p>Молекулярная масса 65,1. Плотность 1,52. Первый сорт содержит не менее 95% KCN, не более 2,5% K_2CO_3 и не более 3% влаги. Второй сорт содержит не менее 90% KCN</p>	<p>Применяется для составления электролитов серебрения, золочения и сплавов золота и серебра. Замена его на цианистый натрий NaCN (ГОСТ 8464—69) возможна, но нежелательна</p>
<p>Железистосинеродистый калий $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 4207—75). Кристаллы светло-желтого цвета с растворимостью в воде при 20° С 220 г/л</p>	<p>Молекулярная масса 422,3. Плотность 1,93. Техническая соль известна также под названием желтой кровяной соли (ГОСТ 6816—72)</p>	<p>Применяется для составления нецианистых электролитов серебрения, золочения и других взамен цианистого калия</p>
<p>Иодистый калий KI (ГОСТ 4232—74). Бесцветные кристаллы с растворимостью в воде до 550 г/л</p>	<p>Молекулярная масса 166,0. Плотность 3,11. Реактивная соль вредных примесей не содержит</p>	<p>Применяется для составления нецианистого электролита серебрения как комплексообразователь</p>
<p>Сульфит натрия $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 903—66). Бесцветные кристаллы с растворимостью в воде до 250 г/л</p>	<p>Молекулярная масса 252. Плотность 1,56. Содержит не менее 88% 7-водного кристаллического сульфита</p>	<p>Применяется при составлении нецианистого сульфитного электролита серебрения как комплексообразователь</p>

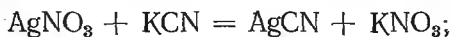
Наименование и характеристика	Состав, примеси	Назначение
Роданистый калий $KCNS$ (ГОСТ 4139—75). Белый порошок с растворимостью в воде 2000 г/л при 20° С	Молекулярная масса 97,2. Плотность 1,88. Препарат не содержит вредных примесей	Применяется как добавка во многих электролитах серебрения для устранения пассивирования серебряных анодов
Азотнокислый калий KNO_3 (ГОСТ 4217—73). Белый кристаллический порошок с растворимостью в воде до 250 г/л при 20° С	Молекулярная масса 101,1. Плотность 2,1. Реактивный KNO_3 вредных примесей не содержит	Применяется для устранения пассивирования серебряных анодов и повышения рабочей плотности тока
Углекислый калий (поташ) K_2CO_3 (ГОСТ 4221—65). Белый кристаллический порошок с растворимостью в воде до 500 г/л при 20° С	Молекулярная масса 138,2. Плотность 2,29. Реактивный K_2CO_3 вредных примесей не содержит	Применяется для повышения электропроводности цианистых и других электролитов серебрения
Меркаптобензотиазол $C_7H_5NS_2$ (ГОСТ 739—74). Светло-желтый порошок с характерным запахом	Молекулярная масса 167. Торговое название «Каптакс» (ускоритель вулканизации резины)	Применяется в качестве блескообразующей добавки в цианистые электролиты серебрения

Таблица 2. Размеры и масса серебряных анодов в соответствии с ГОСТ

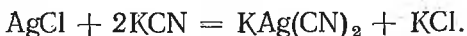
Толщина мм	Допуск по толщине, мм	Масса одного анода (г) при размерах, мм		
		100×50	200×100	300×150
2	0,2	105	420,0	945,0
3	0,3	157,5	630,0	1417,5
4	0,3	210	840,0	1890,0
5	0,4	262,5	1050,0	2362,5
6	0,4	315,0	1260,0	2835,0
7	0,5	367,5	1470,0	3307,5
8	0,5	420,0	1680,0	3780,0
10	0,5	525,0	2100,0	4725,0

3. ЦИАНИСТЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ СЕРЕБРЕНИЯ

При воздействии растворами цианистого калия или натрия на простые соли серебра образуется белый творожистый осадок цианистого серебра, который легко растворяется в избытке цианида с образованием комплексной соли. Эти реакции могут быть выражены следующими уравнениями:



или



Образовавшаяся комплексная соль $\text{KAg}(\text{CN})_2$ является основой цианистого электролита серебрения. Обычно наличия двух компонентов (соли серебра и цианистого калия) совершенно достаточно для получения светлых и мелкокристаллических покрытий. При этом концентрация солей серебра в электролитах может колебаться в пределах от 2—3 г/л в пересчете на металл до 40—45 г/л.

Концентрация свободного цианистого калия обычно приближается к концентрации связанного цианистого калия, но может и весьма значительно превышать ее без заметного снижения выхода по току, который у электролитов серебрения всегда близок к 100%. Кроме того, наличие высокой концентрации свободного цианистого калия частично подавляет ионную диссоциацию солей серебра.

Эта диссоциация у серебра как благородного металла настолько велика, что в цианистых электролитах с умеренной концентрацией свободных цианидов выпадение контактного серебра на поверхность деталей из более электроотрицательных металлов, в частности из меди и ее сплавов, неизбежно и, как правило, приводит к отслаиванию серебряных покрытий. Лишь чрезвычайно высокая концентрация свободного цианистого калия по отношению к солям серебра подавляет эту диссоциацию. Это позволяет использовать такие электролиты для предварительной первичной затяжки серебром взамен амальгамирования без заметного выпадения контактного серебра. Так, например, электролиты для предварительного серебрения могут содержать 1—2 г/л Ag^+ и 70—100 г/л свободного цианистого калия, но и в этом случае заведение деталей в электролит рекомендуется производить под током.

Повышение концентрации свободного цианистого калия существенно увеличивает электрическую проводимость электролита и катодную поляризацию и понижает анодную поляризацию.

Для процесса серебрения и качества получаемых покрытий существенным является и выбор цианида в качестве комплексообразователя. При сравнении для этой цели цианистого калия и цианистого натрия следует отметить, что цианистый калий обладает большей растворимостью и более высокой электропроводностью, допускает применение более высоких плотностей тока, а сами покрытия обладают более мелкокристаллической структурой и лучшим внешним видом. Поэтому замена цианистого калия цианистым натрием возможна, но весьма нежелательна, особенно для защитно-декоративного серебрения изделий.

Кроме серебра и цианистого калия в электролитах серебрения неизбежно присутствуют различные соли калия, образовавшиеся либо при составлении электролита, либо при длительной его эксплуатации. К первому типу солей относятся хлористый калий или азотнокислый калий, образующиеся при реакции AgCl или AgNO_3 с раствором KCN в качестве побочных продуктов реакции.

Ко второму типу солей относятся карбонаты в форме K_2CO_3 , являющиеся продуктом разложения цианистого калия углекислотой воздуха.

Прежде всего следует указать, что все эти соли не оказывают вредного влияния на процесс осаждения и качество покрытий и до известной степени улучшают их. Так, наличие хлористого калия повышает электрическую проводимость электролитов и их рассеивающую способность. Аналогично воздействует и наличие карбонатов, которые в некоторых электролитах специально вводят до 40—50 г/л.

Опытом промышленного использования электролитов установлено, что введение азотнокислого калия в цианистые электролиты серебрения значительно улучшает внешний вид покрытий и позволяет получать высококачественные серебряные покрытия при высоких плотностях тока. Поэтому приготовление электролитов серебрения можно упростить, отказавшись от операций осаждения хлористого серебра, фильтрования AgCl , промывок и прочих операций, неизбежно связанных с потерями

серебра, а также и времени. При изготовлении электролита из чистой соли AgNO_3 достаточно смешать в эквивалентных количествах растворы AgNO_3 и KCN , а также ввести дополнительно в полученный электролит азотнокислый калий в количестве до 100—150 г/л. При растворении металлического серебра или серебряных сплавов в азотной кислоте операция осаждения AgCl неизбежна. Следует лишь учитывать, что свежесаждаемые соли растворяются несравненно быстрее и полнее, чем приготовленные заранее.

В соответствии с уравнением реакции $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} = \text{AgCl} + \text{NaNO}_3$ из 170 г азотнокислого серебра получается 143,5 г хлористого серебра.

При отсутствии готового азотнокислого серебра его легко приготовить из металлического анодного или пробного серебра и даже из серебряных припоев. Серебро или его сплавы нарезают кусочками (для удобства растворения), помещают в большую фарфоровую чашку или кружку и заливают крепкой азотной кислотой, приливая ее постепенно, по мере растворения металла при постоянном помешивании. Вследствие сильного газовыделения операцию растворения производят в вытяжном шкафу или в свободной ванне с бортовой вентиляцией. Полученный раствор выпаривают на водяной бане для удаления избытка азотной кислоты и растворяют соли в дистиллированной воде. При наличии солей меди раствор имеет яркий синий цвет. Осаждение хлористого серебра лучше производить в темном помещении или при освещении красным светом. Это требование связано с высокой светочувствительностью серебряных солей, легко восстанавливающихся под действием света до металла. Осаждение производят раствором хлористого натрия, взятого в избытке против расчетного количества. Осадку белого творожистого хлористого серебра дают отстояться 2—3 ч, после чего отфильтровывают и промывают на фильтре до удаления солей меди. Промытый осадок хлористого серебра переносят в ванну серебрения и растворяют путем приливания крепкого раствора цианистого калия.

Все эти операции, вплоть до получения комплексных солей серебра KAg(CN)_2 , также следует производить с защитой солей серебра от света.

При составлении электролитов следует учитывать, что на каждые 170 г AgNO_3 или на 143,5 г AgCl теоретически

необходимо по 130 г цианистого калия. Практически цианистого калия всегда следует вводить с избытком. Кроме того, можно приближенно принять, что если концентрация Ag^+ в электролите указана в пересчете на металл, то содержание комплексной соли $\text{KAg}(\text{CN})_2$ в электролите вдвое больше.

Выбор состава электролита и режима его эксплуатации зависит от назначения покрытия и вида подготовки. Так, при отсутствии операции амальгамирования первичное покрытие серебром производят в специальном электролите, состав которого приведен на стр. 23.

Дальнейшее наращивание слоя серебра до заданной толщины производят в электролите с высокой концентрацией солей серебра и относительно низким содержанием цианистого калия. Для этой цели могут быть применены следующие электролиты (г/л) и режим процесса:

Цианистая соль серебра (в пересчете на металл)	
$\text{KAg}(\text{CN})_2$	30—40
Цианистый калий KCN	35—45
Температура, °C	15—25
Плотность тока $D_{\text{к}}$, А/дм ²	0,1—0,2
Выход по току $\eta_{\text{к}}$, %	99—100

Осаждение ведут с применением серебряных анодов. Для наращивания серебра могут быть использованы и другие электролиты.

Цианистые электролиты серебрения отличаются весьма высокой рассеивающей способностью и дают светлые мелкокристаллические покрытия. Ядовитость серебряных электролитов определяется наличием цианистых солей. Бортовая вытяжная вентиляция ванн с цианистыми электролитами серебрения является обязательной. При повышении рабочей температуры электролитов до 40—50° C и введении механического перемешивания или покачивания деталей плотность тока в приведенных выше электролитах может быть повышена до 0,7—1,0 А/дм², а при вращении цилиндрических деталей или при серебрении проволоки, непрерывно протягиваемой через ванну, до 10—15 А/дм². При определении скорости осаждения серебра следует пользоваться табл. 3.

Корректировка цианистых электролитов в основном заключается в поддержании концентрации цианистого калия. Основные неполадки при эксплуатации цианистых электролитов серебрения приведены в табл. 4.

Т а б л и ц а 3. Скорость осаждения серебра, мкм/ч

Плотность тока, А/дм ²	Выход по току, %					
	90	92	94	96	98	100
0,1	3,4	3,5	3,6	3,7	3,8	3,8
0,2	6,8	7,0	7,2	7,4	7,6	7,7
0,3	10,3	10,5	10,8	11,0	11,2	11,5
0,4	13,8	14,1	14,4	14,7	15,0	15,3
0,5	17,2	17,6	18,0	18,4	18,7	19,1
1,0	34,3	35,5	35,9	36,7	37,5	38,2

Т а б л и ц а 4. Неполадки и способы их устранения при эксплуатации электролитов серебрения

Характеристика неполадок	Возможная причина их образования	Способ устранения
Гальванически осажденный слой серебра шелушится или отслаивается при нагревании или во время полировки	<ol style="list-style-type: none"> 1. Недоброкачественная подготовка к покрытию 2. Передержка в растворе для амальгамирования 3. Мала концентрация свободного цианистого калия в электролите 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Проверить и откорректировать режим подготовки 2. Сократить время амальгамирования до 2—3 с 3. Повысить концентрацию свободного KCN по данным анализа
Серебряные покрытия темные и пятнистые. Аноды покрыты темным налетом	Мала концентрация свободного цианистого калия в электролите	Сделать анализ на содержание KCN и Ag ⁺ и добавить цианистого калия по расчету
Интенсивное выделение водорода на катоде. Серебряное покрытие хрупкое. Аноды чистые	Избыток свободного цианистого калия или очень низкая концентрация серебра в электролите	Ввести в электролит азотнокислое серебро по данным анализа
Серебряное покрытие рыхлое и крупнокристаллическое	Завышена катодная плотность тока	Отрегулировать реостатом катодную плотность тока

Характеристика неполадок	Возможная причина их образования	Способ устранения
Питтинг в форме точек или вертикальных стрелок на поверхности	Задержка пузырьков водорода вследствие загрязнения электролита	Применить реверсирование тока, встряхивание штанги, активированный уголь
Темные пятна на поверхности серебряных деталей. Аноды светлые	1. Засорение электролита анодным шламом или посторонними металлами 2. Обеднение прикатодного слоя электролита ионами серебра	1. Отфильтровать электролит. Ввести добавку NH_4OH 1—2 мл/л или гипосульфита до 1 г/л 2. Применить перемешивание электролита
Быстрое потемнение промытых и высушенных серебряных деталей	Наличие сернистых газов в атмосфере участка	Ввести пассивирование серебряных деталей в растворе хромпика
Неравномерность толщины слоя на различных участках. Пассивирование анодов	Чрезмерно велика поверхность изделий, например бухты проволоки, ленты, и мала площадь анодов	Увеличить соответственно площадь анодов из серебра, стали 0X18H10T или платинированного титана

4. ЦИАНИСТЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ С БЛЕСКООБРАЗОВАТЕЛЯМИ

Получение гладких и блестящих покрытий при серебрении необходимо для защитно-декоративной отделки изделий. Необходимость эта определяется тем, что гладкие и блестящие покрытия имеют гораздо менее развитую поверхность, чем матовые, и меньше поддаются коррозии. Поэтому серебряные покрытия, полученные из ванн с блескообразователями, подолгу остаются светлыми и не тускнеют. В качестве блескообразователей обычно применяются сернистые соединения и некоторые другие добавки.

Простым по режиму осаждения является электролит с добавкой каптакса в качестве блескообразователя, разработанный исследователями Ю. Ю. Матулисом, А. М. Молчадским и Б. И. Лебедникасом. Меркаптобензотиазол (каптакс) $C_7H_5NS_2$ является весьма недорогой и недефицитной добавкой, применяемой на заводах резиновой промышленности для повышения качества вулканизации резины.

Для получения зеркально блестящих покрытий рекомендуются следующие состав электролита (г/л) и режим осаждения:

Комплексная соль серебра $KAg(CN)_2$ в пересчете на металл	45—60
Цианистый калий KCN свободный	70—80
Калий углекислый (поташ) K_2CO_3	40—50
Каптакс $C_7H_5NS_2$	0,3—0,5
Температура, °C	15—25
Плотность тока D_K , А/дм ²	2—3

Электролит требует предварительной проработки с пропуском до 30—35 А·ч электричества на 1 л электролита, после чего уже вводят блескообразователь. Он позволяет получать блестящие покрытия в широком диапазоне плотностей тока от 0,4—0,5 до 2—3 А/дм².

Б. УСКОРЕНИЕ И УЛУЧШЕНИЕ ОСАЖДЕНИЯ СЕРЕБРА ИЗ ЦИАНИСТЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Серебрение в электролитах с добавками азотнокислого калия, как указывалось выше (стр. 10), позволяет применять плотности тока в 5—10 раз большие, чем при серебрении в таких же электролитах без KNO_3 , получать более светлые мелкокристаллические покрытия, а сами электролиты отличаются высокой рассеивающей способностью и стабильностью в эксплуатации. Поэтому серебрение с добавками KNO_3 получило промышленное применение. Так, Харьковский электромеханический завод использовал электролит с азотнокислым калием в стационарной ванне, в колоколе и для поточной линии серебрения в барабанах. Для серебрения принят электролит со следующими составом (г/л) и режимом работы:

Азотнокислое серебро $AgNO_3$	25—35
Цианистый калий KCN свободный	45—60
Азотнокислый калий KNO_3	50—70
Температура, °C	18—35
Плотность тока D_K , А/дм ²	0,5—0,7

При реверсировании тока с катодным периодом в 10 с и анодным в 1 с плотность тока повышается до 0,7—1,0 А/дм². Концентрацию азотнокислого калия в электролите рекомендуется доводить до 100—150 г/л.

Для предварительного серебрения деталей из меди и ее сплавов в барабанах на заводе применяются следующие электролит (г/л) и режим работы:

Азотнокислое серебро	4—6
Цианистый калий свободный	45—60
Азотнокислый калий	50—70
Температура, °С	18—35
Катодная плотность тока, А/дм ²	0,1—0,3
Выдержка, мин	3—5

Введение роданистого калия позволяет повысить рабочие плотности тока весьма существенно при условии замены свободного цианистого калия роданистым калием. Для этой цели можно рекомендовать следующие состав электролита (г/л) и режим работы:

Комплексная соль серебра KAg(CN) ₂	70—75
Роданистый калий KCNS	140—150
Азотнокислый калий KNO ₃	50—75
Температура, °С	15—25
Плотность тока D _к , А/дм ²	2,5

Электролит можно составлять на основе азотнокислого серебра, как это указано выше. Осажденное серебро имеет мелкокристаллическую структуру, а отсутствие свободного цианида снижает профессиональную вредность электролита. Растворение серебряных анодов происходит так же легко, как и при наличии свободного цианистого калия.

Применение ультразвуковых колебаний также позволяет значительно ускорить процесс серебрения. Частота колебаний в этом случае подбирается экспериментальным путем в зависимости от состава электролита, конфигурации деталей и прочих конкретных условий электролиза и колеблется в пределах от 15—20 до 40—50 кГц, при средней интенсивности звука 0,3—0,5 Вт/см²*

Осаждение серебра за счет процесса внутреннего электролиза с применением более электроотрицательного металла в качестве контакта является одним из удобных

* Широкого промышленного применения этот способ не получил вследствие высокой стоимости оборудования для него.

способов серебрения без внешнего источника тока. По этому методу покрываемые детали помещают в ванну с цианистым электролитом серебрения, имеющим следующий состав (г/л):

Цианистое серебро	10
Цианистый натрий свободный	20
Гипофосфит натрия	10
Температура, °С	50

Отдельно в пористом керамическом стакане, являющемся диафрагмой, составляют раствор, содержащий 20 г/л цианистого натрия и 10 г/л едкого натрия. Медные, латунные или мельхиоровые изделия предварительно амальгамируют и завешивают на медную шинку в указанный выше электролит на медной или латунной проволоке. Алюминиевую проволоку произвольного сечения контактируют одним концом с медной шинкой, а второй конец погружают в керамическую диафрагму с раствором. Указанным способом можно получить плотные и равномерные осадки серебра со скоростью в 10—15 мкм/ч.

Для повышения твердости и износостойкости серебряных покрытий на кафедре электрохимии Ленинградского технологического института им. Ленсовета разработан электролит, позволяющий повысить твердость слоя серебра в полтора раза, а износостойкость почти в три раза по сравнению с серебряными покрытиями из обычных электролитов.

Для серебрения рекомендуются следующие состав и режим работы электролита (г/л):

$KAg(CN)_2$ в пересчете на серебро	30
$K_3Co(CN)_6$ в пересчете на кобальт	1
KCN свободный	20
K_2CO_3	До 30
Температура, °С	15—25
Плотность тока D_k , А/дм ²	0,8—1,0

Для приготовления $K_3Co(CN)_6$ растворяют при нагревании углекислый кобальт или свежесажженный гидрат кобальта в цианистом калии. Полученный раствор добавляют к электролиту серебрения.

Кобальт, введенный в состав электролита в виде $K_3Co(CN)_6$, не входит в состав покрытия. Поэтому расход кобальтовых солей необходим только при составлении ванны. При серебрении в указанном электролите повышается допустимая плотность тока.

Там же разработан электролит для осаждения сплава, содержащего около 90% серебра и 10% меди, наиболее часто применяемого взамен чистого серебра.

Для электролита рекомендуются следующие состав (г/л) и режим осаждения:

КАg (CN) ₂ в пересчете на металл	30—50
K ₂ Cu (CN) ₂ в пересчете на металл	60—40
Цианистый калий KCN свободный	15—25
Поташ K ₂ CO ₃	15—25
Едкий натр NaOH	10—15
Температура, °С	20—22
Плотность тока D _к , А/дм ²	0,5—0,1
Выход по току η _к , %	99

В качестве анодов можно употреблять серебро с корректировкой состава электролита добавками солей меди. Предварительного амальгамирования поверхности деталей перед серебрением не требуется. Полученные покрытия имеют микротвердость, равную 135 кгс/мм², постепенно снижающуюся до обычных величин порядка 80—90 кгс/мм² по прибору ПМТ-3.

Удельная электрическая проводимость осажденного сплава не отличается по своим показателям от покрытия чистым серебром.

6. НЕЦИАНИСТЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Из-за высокой профессиональной вредности цианистых электролитов, необходимости отдельной вытяжной вентиляции и нейтрализации сточных вод всегда требовалась замена цианистых электролитов на безвредные или хотя бы менее вредные электролиты серебрения. В последние годы были разработаны и проверены в производственных условиях многие нецианистые электролиты и некоторые из них получили применение в промышленности. К таковым следует отнести железистосинеродистые, сульфитные, иодистые, роданистые, пирофосфатные и некоторые другие. Из них наивысшей рассеивающей способностью, превышающей такую даже у цианистых электролитов, обладают смешанные железистосинеродистороданистые электролиты, являющиеся наиболее равноценными заменителями цианистых.

Такой смешанный электролит по всем показателям не уступает цианистому и вместе с тем по профессиональной вредности несравненно безопаснее его.

Для состава электролита (г/л) и режима осаждения приняты следующие величины:

Хлористое серебро AgCl	30—40
Железистосинеродистый калий $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	100—150
Сода кальцинированная Na_2CO_3 или поташ K_2CO_3	30—60
Роданистый калий KCNS	120—150
Температура, $^{\circ}\text{C}$	15—60
Катодная плотность тока $D_{\text{к}}$, $\text{A}/\text{дм}^2$	0,3—1
Выход по току $\eta_{\text{к}}$, %	100

Удельная электрическая проводимость электролита $0,175 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Из электролита осаждаются светлые мелкокристаллические покрытия, обладающие высокой прочностью сцепления с основным металлом, в частности с медью и ее сплавами, без какой-либо специальной обработки. Поэтому осаждение серебра можно производить без амальгамирования или предварительного серебрения. Применение реверсирования тока с соотношением периодов 10 : 1 еще более улучшает качество покрытий.

Введение в электролит иона NO_3^- за счет составления электролита не из соли AgCl , а из AgNO_3 также улучшает качество электролита, как это имеет место для цианистых электролитов (см. стр. 14). При составлении электролита все компоненты растворяют отдельно, после чего растворы железистосинеродистого калия и поташа кипятят и приливают к соли серебра, находящейся в емкости, защищенной от света, после чего кипятят все три компонента несколько часов*.

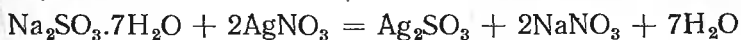
В качестве побочного продукта реакции в электролите образуется коричневый осадок гидрата окиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Следует отметить, что реакция расщепления $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ с выделением $\text{Fe}(\text{OH})_3$ обычно никогда не доходит до конца, вследствие чего часть непрореагировавшего осадка AgCl остается скрытой в коричневом осадке $\text{Fe}(\text{OH})_3$. При невнимательном отношении это явление может служить причиной весьма существенных потерь солей серебра при составлении электролита. Поэтому для устранения потерь серебра электролит после кипячения фильтруют в рабочую ванну серебрения, а осадок, содержащий гидрат окиси железа, совместно с хлористым се-

* Для ускорения реакции образования комплексной соли серебра и доведения ее до конца на каждый 1 л раствора можно приливать 60 мл 30%-го раствора перекиси водорода.

ребром вместе с фильтром переносят в фарфоровый стакан и заливают раствором химически чистой соляной кислоты с плотностью $1,19 \text{ г/см}^3$, разбавленной водой в соотношении 1 : 1. Полученную смесь перемешивают до полного растворения $\text{Fe}(\text{OH})_3$, вторично фильтруют, сливая желтый раствор хлорного железа, а осадок AgCl используют вновь для составления электролита. Если объем электролита велик, то осадок AgCl может пропитать фильтр и смыть его с фильтра не удастся. В этом случае фильтр сжигают, а пепел обрабатывают при кипячении соляной кислотой для полного улавливания всего серебра.

Лишь после того, как будут получены растворы комплексных солей серебра и слиты в рабочую ванну серебряния, растворяют требуемое количество роданистого калия, приливают его в ванну, доводят электролит до заданного уровня и приступают к эксплуатации.

Сульфитный электролит был разработан на кафедре электрохимии Харьковского политехнического института. Для приготовления электролита готовят отдельно насыщенный раствор сульфита натрия Na_2SO_3 и раствор азотнокислого серебра. Приливание сульфита натрия к азотнокислому серебру производят без подогревания растворов, точно по расчету, не допуская избытка сульфита. Реакция осаждения сернокислого серебра происходит по уравнению



Следовательно, на каждые 340 г AgNO_3 расходуется 252 г $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. При этом необходимо учитывать, что при длительном хранении сульфита натрия на складах происходит выветривание кристаллизационной воды, вследствие чего количество активного сульфита возрастает. Поэтому образовавшийся осадок Ag_2SO_3 отфильтровывают в темном помещении, а фильтрат, содержащий NaNO_3 , проверяют на отсутствие ионов Ag^+ . Промытый осадок сульфитного серебра растворяют в насыщенном растворе сульфита натрия с образованием сложной комплексной соли. После растворения электролит готов к эксплуатации без введения каких-либо добавок. Электролит допускает колебания концентрации серебра в перерасчете на металл от 6 до 40 г/л. Рабочая температура электролита $15\text{--}25^\circ \text{C}$. Осаждение серебра ведут при плотности тока $D_k = 0,2 \div 0,3 \text{ А/дм}^2$. Перемешивание электро-

лита не рекомендуется. Аноды серебряные. Выход по току $\eta_{\text{к}} = 100\%$. Электролит обладает высокой рассеивающей способностью и позволяет получать мелкокристаллические и хорошо полирующиеся покрытия. Корректировка электролита состоит в приливании сульфита натрия или в добавлении свежесажденного сульфита серебра.

Осаждение серебра из этого электролита на детали из меди и ее сплавов требует предварительной подготовки поверхности, заключающейся либо в амальгамировании, либо в контактном серебрении.

Для амальгамирования можно применять сульфитный же раствор каломели Hg_2Cl_2 , образующий устойчивый комплекс NaHgSO_3 . Для контактного осаждения серебра используется тот же сульфитный электролит серебрения, но содержание серебра в нем, в пересчете на металл, должно колебаться в пределах 0,3—6 г/л, не более, а содержание свободного сульфита натрия должно быть не менее 200 г/л. Раствор для контактного серебрения используется при температуре 15—25° С с выдержкой до 10 мин в зависимости от концентрации серебра и температуры.

При небольшом объеме программы и для лабораторных работ можно пользоваться также иодистым электролитом. Основой электролита является комплексная соль K_2AgJ_3 , получающаяся при растворении хлористого или сернистого серебра в крепком растворе иодистого калия.

При исследовании иодистых электролитов на кафедре электрохимии Ленинградского политехнического института К. П. Баташов установил, что при 60° С и $D_{\text{к}} = 2 \text{ А/дм}^2$ можно вести серебрение в электролите, имеющем по исходным компонентам состав (г/л):

Хлористое серебро	60
Иодистый калий	450
Желатин	3—4

При этом выходы по току на катоде и на аноде близки к 100%, что легко заметить, так как в этом случае электролит бесцветен. При окрашивании электролита в желтый цвет за счет восстановления иода выход по току снижается до 80%. Для связывания выделяющегося на аноде иода в электролит вводят добавки сульфита натрия.

При эксплуатации или хранении на складах деталей, прошедших серебрение в иодистых электролитах, имеет место пожелтение слоя серебра за счет разложения электролита, оставшегося неотмытым между кристаллами серебра. В связи с тем, что разложение электролита происходит именно при промывке деталей водой, необходимо для устранения этого дефекта промывать детали после серебрения сначала в 20%-ном растворе иодистого калия, а затем уже в воде.

Вместо желатина некоторые предприятия вводят полиэтиленполиамин в количестве 40—50 г/л*.

Несмотря на высокую стоимость иодистого калия, иодистые электролиты оказались наименее агрессивными по отношению к неметаллическим основам, например к стеклу, и поэтому нашли применение в некоторых специальных процессах серебрения.

Роданистый электролит вследствие своей нейтральности и неагрессивности при серебрении медных проводников на гетинаксе, текстолите, керамике и на прочих неметаллических материалах нашел применение в радиопромышленности. Электролит состоит на основе роданистого калия или аммония и для него рекомендуются следующие состав (г/л) и режим осаждения:

Соль серебра в пересчете на металл	25—30
Роданистый калий	300
Полиэтиленгликолевый эфир ОП-10	10
Температура, °С	15—25
Плотность тока D_K , А/дм ² : без перемешивания	0,5—0,7
с перемешиванием	1,0—2,0

При реверсировании тока с отношением $T_K : T_a = 10 : 1$ серебряные покрытия становятся более гладкими. Перед серебрением детали амальгамируют или подвергают предварительному серебрению в железистосинеродистом электролите.

Кроме указанных выше электролитов, получивших известное распространение, в лабораторных условиях разработаны аммиачные электролиты, электролиты на основе моноэтаноламина и на основе сульфосалициловой кислоты, знание которых может оказаться полезным.

* Необходимо учитывать токсичность полиэтиленполиамина и принимать соответствующие меры предосторожности.

Электролиты на основе сульфосалициловой и сульфаминовой кислот разрабатывались в одном из исследовательских институтов Ленинграда Д. С. Исаковой под руководством С. Я. Грилихеса. Электролиты корректируются аммиаком до $pH = 8,5 \div 9,0$ и позволяют вести осаждение серебра с плотностью до 1 А/дм^2 при условии предварительного амальгамирования.

7. ТЕХНОЛОГИЯ СЕРЕБРЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Схема технологического процесса серебрения латунных и медных деталей применяется следующая.

1. Протирка или промывка органическими растворителями для удаления полировальных паст.

2. Монтаж на приспособления. В качестве материалов для подвесных приспособлений наиболее целесообразно применять латунь или медь. Изоляцию нерабочих участков приспособлений производят фторопластом, полиэтиленом, винипластом, стеклянными и фарфоровыми трубочками.

3. Катодное электрообезжиривание. Для обезжиривания могут быть использованы обычные щелочные электролиты или электролит, содержащий тринатрийфосфат и кальцинированную соду с концентрацией $30\text{—}40 \text{ г/л}$ при температуре $60\text{—}70^\circ \text{C}$; катодная плотность тока $5\text{—}10 \text{ А/дм}^2$, продолжительность обезжиривания $2\text{—}3 \text{ мин.}$ При горячем обезжиривании в щелочах без тока в качестве эмульгаторов вводят добавки эмульгирующих веществ типа ОС-20 и др.

4. Промывка в горячей воде.

5. Анодное декапирование в $2\text{—}3\%$ -ном растворе цианистого калия при температуре $15\text{—}25^\circ \text{C}$ и анодной плотности тока $3\text{—}5 \text{ А/дм}^2$ в течение $5\text{—}10 \text{ с.}$ Эта операция является необязательной и применяется лишь при наличии высоких требований к прочности покрытия. Обычно достаточно произвести химическое декапирование в $5\text{—}10\%$ -ном растворе серной или соляной кислоты в течение $0,5\text{—}1 \text{ мин.}$

6. Промывка в холодной проточной воде.

7. Амальгамирование. Эта операция производится для предохранения от осаждения контактного серебра на поверхности меди во время завешивания деталей в ванну серебрения. Для амальгамирования служат растворы,

содержащие соли ртути. Так, для этой цели применяют раствор, состоящий из окиси ртути HgO в количестве 6—8 г/л, растворенной в цианистом калии с концентрацией 60—70 г/л, или раствор азотнокислой закисной ртути с содержанием HgNO_2 10 г/л, подкисленный азотной кислотой. Для всех растворов амальгамирования рабочая температура равна 15—25° С и выдержка — 3—5 с. Хорошо амальгамированные детали должны иметь ровный белый цвет с голубоватым оттенком без черных пятен и непокрытых участков. При отсутствии солей ртути их готовят из металлической ртути, растворяя последнюю в азотной кислоте.

Вместо амальгамирования часто применяют предварительное покрытие серебром в электролите с малой концентрацией серебра и высоким содержанием свободного цианистого калия, как об этом указано ранее на стр. 8. Кроме того, для этой цели может быть применен электролит, содержащий наряду с серебром также и медь. Состав электролита (г/л) и режим работы следующие:

Цианистая комплексная соль серебра (в пересчете на металлическое серебро)	0,8—1,5
Цианистая комплексная соль меди (в пересчете на металлическую медь)	6,0—7,5
Цианистый калий KCN свободный	50—60
Температура, °С	15—25
Плотность тока, А/дм ²	0,1—0,2
Выдержка, мин	5—10

Покрытие производят с применением никелевых или стальных никелированных анодов. Детали завешивают в ванну под током.

8. Промывка в непроточной холодной воде (улавливание серебра или ртути).

9. Серебрение. Для серебрения применяется какой-либо из указанных ранее электролитов.

10. Первая промывка в непроточной холодной воде (улавливание).

11. Вторая промывка в непроточной холодной воде (улавливание).

12. Отделочная обработка (крацевание, пассивирование, оксидирование, полирование).

13. Промывка в холодной воде.

14. Промывка в горячей воде.

15. Сушка сжатым воздухом или в сушильном шкафу.

При серебрении мелких деталей в колокольных ваннах применяют составы цианистых электролитов, указанные для стационарных ванн. Следует лишь повысить на 10—15 г/л концентрацию свободного цианистого калия и увеличить по мере возможности рабочую площадь серебряного анода для предупреждения быстрого падения концентрации солей серебра вследствие пассивирования анода. Еще производительнее барабанные ванны, в которых площадь анодов во много раз больше, чем в колоколах.

Серебрение алюминия и его сплавов может осуществляться как с непосредственным осаждением серебра на алюминий, так и с применением подслоев. При непосредственном серебрении алюминия детали подвергают двукратной цинкатной обработке в растворе, содержащем 30 г/л Zn^{++} и 120 г/л NaOH, с первой выдержкой 30—40 с и второй — 8—10 с.

Затем производят серебрение в трех электролитах с повышающейся концентрацией серебра, последовательно перенося детали из электролита с очень низкой концентрацией Ag^+ в более концентрированный. Загрузка деталей в ванну производится во всех электролитах под током. Рекомендуемые толщины слоя в этом случае колеблются от 12,5 мкм для легких условий эксплуатации до 50 мкм для жестких коррозионных условий.

Для непосредственного серебрения алюминия и его сплавов применяется также подготовка поверхности посредством анодного оксидирования в 25%-ном растворе ортофосфорной кислоты при температуре 20—30° С и напряжении 20—35 В. При оксидировании применяют плотность тока 2—3 А/дм² и выдержку 10—15 мин. После промывки в холодной проточной воде детали завешивают под током в железистосинеродистороданистый электролит (см. стр. 18) и серебрят при плотности тока 0,5—0,7 А/дм² до заданной толщины.

Кроме непосредственного серебрения алюминия широко применяется серебрение с подслоями других металлов. Наиболее употребительны для этой цели подслои никеля с цинкатной подготовкой или латуни. Применяется также меднение в сернокислом электролите по оксидной пленке, нанесенной из электролита на основе ортофосфорной кислоты. При использовании подслоя какого-либо металла термический контроль прочности сцепления также является обязательным.

Серебрение магниевых сплавов без подслоев не дает удовлетворительных результатов. Поэтому для получения доброкачественных покрытий детали предварительно меднят, после чего серебруют в одном из общепринятых электролитов.

Серебрение титановых сплавов, в частности сплава ВТЗ-1, производят по следующей схеме: сначала покрываемые участки зачищают наждачным полотном с зернистостью 180—220, после чего обезжиривают венской известью, замешанной с горячей водой.

После промывок в горячей, а затем в холодной воде стравливают окисные пленки в растворе, для которого приняты следующие состав (мл/л) и режим работы:

Азотная кислота HNO_3 (плотность 1,4 г/см ³)	150—180
Фтористоводородная кислота HF 40%-ная	10—25
Температура, °С	15—25
Выдержка, мин	1

При этом глубина стравливания металла доходит до 2 мкм. Затем детали промывают в холодной проточной воде, декапируют в соляной кислоте с плотностью 1,19 г/см³ при 15—25° С в течение 6—8 с и без промывки переносят в электролит следующего состава (г/л):

Хлористый никель $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	210—250
Соляная кислота HCl (плотность 1,19 г/см ³)	130—200

В электролите сначала выдерживают при 15—25° С в течение 3—4 мин без тока, после чего обрабатывают на катоде при плотности тока $D_k = 4 \div 6$ А/дм² в течение 4—5 мин.

После промывки в холодной проточной воде детали завешивают под током в электролит для предварительного серебрения со следующими составом (г/л) и режимом серебрения:

Ag^+ в пересчете на металл	0,5—1,5
Цианистый калий KCN	45—80
Поташ K_2CO_3	12—30
Температура, °С	15—25
Плотность тока, А/дм ²	4—6
Выдержка, с	25—40

После предварительного серебрения детали без промывки переносят в рабочий электролит. Для него приняты следующие состав (г/л) и режим осаждения:

Ag ⁺ в пересчете на металл	20—30
Цианистый калий KCN	45—80
Поташ K ₂ CO ₃	20—50
Температура, °C	15—25
Плотность тока, А/дм ²	0,4—0,6

При использовании реверсирования тока с соотношением периодов 7 : 1 с плотность тока может быть увеличена до 2 А/дм². Выдержка зависит от заданной толщины слоя покрытия. Работы по серебрению титановых сплавов ВТ-1 и ВТ-5 производились К. П. Баташовым в лаборатории при кафедре электрохимии Ленинградского политехнического института. Подготовка поверхности к покрытию заключалась в механической зачистке и в декапировании в 50%-ном по объему растворе серной кислоты, нагретом до 90—95° С в течение 1—2 мин. Серебрение производилось при 20—25° С и плотности тока 0,3 А/дм² до получения слоя толщиной 10—15 мкм в электролите (г/л), содержащем следующие компоненты:

Комплексная соль KAg(CN) ₂	15
Цианистый калий KCN свободный	15

Прочность сцепления покрытия с титаном составляла 65 кгс/см². Образцы подвергались также спайке оловянными припоями.

При использовании подслоя никеля, осажденного из солянокислого электролита, указанного выше, а затем меди, осажденной из обычного сернокислого электролита, прочность сцепления серебряных покрытий повышалась до 117 кгс/см².

Серебрение деталей из бериллиево-бронзы производят после механической обработки деталей перед отпуском, после чего уже подвергают их термообработке при 320—340° С в течение 1,5 ч. При этом отмечается повышение твердости слоя серебра и прочности сцепления его с бронзой. После отпуска детали вторично серебрят, осаждая слой толщиной около 7 мкм. По другому способу детали предварительно декапируют в 10%-ном растворе соляной кислоты с добавлением уротропина в количестве 40—50 г/л в течение 5 мин, после чего амальгамируют и серебрят в цианистом электролите

с общепринятым составом. При серебрении бериллия следует применять пиродифосфатный электролит с подготовкой поверхности путем пескоструйной очистки.

Химическое серебрение бериллия и его сплавов осуществляют в растворе со следующим составом (г/л):

Хлористое серебро	20—25
Цианистый калий свободный	65—70
Фтористый калий	180—200
Смачиватель ОП-7 или ОС-20	0,5—1,0
Температура, °С	18—25
pH	10,8—11,2

После осаждения тонкой пленки серебра детали переносят в какой-либо из общепринятых электролитов серебрения, где и производят наращивание слоя серебра до заданной толщины.

Серебрение жаростойких сталей можно производить после предварительного никелирования в солянокислом электролите или после подготовки поверхности путем анодного травления в разбавленной смеси ортофосфорной и серной кислот при $D_a = 20 \div \div 25$ А/дм² и выдержке 5 мин. После промывки детали переносят в электролит для предварительной затяжки с очень низкой концентрацией серебра, а затем в электролит с высокой концентрацией солей и наращивают слой серебра заданной толщины. Для проверки качества покрытия всегда полезно произвести термообработку деталей при 400—500° С, особенно при наличии вакуум-печи.

Серебрение неметаллических материалов (местное или полностью) часто бывает необходимо для создания электропроводных участков. При подготовке поверхности к покрытию прежде всего производят струйную очистку мелким наждачным порошком, после чего монтируют детали в приспособления и обезжиривают щелочными растворами или путем протирки щетками с венской известью. После тщательной промывки детали обрабатывают в растворе хлористого олова SnCl₂ с концентрацией его 80—100 г/л и с выдержкой 1—2 мин. Затем детали промывают в воде и обрабатывают в растворе азотнокислого серебра с концентрацией его 8—12 г/л и с выдержкой 1—2 мин. Обработанные детали без промывки помещают в сушильный шкаф и выдерживают при 70—80° С до полного высыхания. Следующей операцией является химическое меднение

в общепринятом растворе, состоящем из медного купороса, глицерина и щелочи, с добавлением формалина. После образования первого слоя меди в течение 10 мин детали промывают в воде и меднят методом гальванического осаждения до заданной толщины в серноокислом медном электролите. Заключительными операциями являются амальгамирование или осаждение предварительного слоя в электролите с очень малой концентрацией серебра и серебрение в одном из описанных выше электролитов. При этом для наращивания слоя серебра могут быть использованы и нецианистые электролиты серебрения.

8. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ ОСАЖДЕНИЯ СЕРЕБРА

Осаждение твердых и износостойких серебряных покрытий производят путем введения в состав осадка тончайших порошков абразива. Для этой цели применяют наждачные и корундовые микропорошки с номерами зернистости М5, М7 и М10, алмазную пыль и прочие абразивы. Их вводят в электролиты серебрения в количестве до 100 г/л. Осаждение серебра производят во взмученном электролите с механическим перемешиванием. Количество включенных зерен абразива зависит от расположения деталей по отношению к оседающему абразиву, от интенсивности перемешивания и колеблется обычно в пределах 0,5—1,5% от общего веса покрытия. Такие покрытия получают гладкими, твердыми и весьма износостойкими. В связи с тем, что переходное электрическое сопротивление их не отличается от сопротивления обычных серебряных покрытий, твердые покрытия можно применять для электрических контактов в различных отраслях промышленности. Толщина их находится в пределах 15—30 мкм, причем для их осаждения наиболее целесообразно применять роданидножелезистосинеродистый электролит, как наиболее стойкий в условиях интенсивного перемешивания.

Серебрение внутренней поверхности труб большой длины и сложного сечения является специфической областью гальваностегии. Наиболее правильное решение сложной задачи равномерного распределения покрытия найдено на одном из ленинградских предприятий [11]. Для этой цели латунные

трубы обезжиривают и протравливают по общепринятой технологии подготовки латунных деталей к гальваническим покрытиям, после чего изолируют наружную поверхность труб перхлорвиниловыми эмалями марок ПХВ или ХСЭ. Гибкие растворимые аноды изготавливают из серебряной проволоки, пропущенной через литые полиэтиленовые звенья с габаритами, соответствующими сечению трубы, как это показано на рис. 1. При серебрении в цианистом электролите и при отсутствии серебряной проволоки допускается использование проволоки из стали 0Х18Н10Т. Смонтированную трубу погружают в электролит для предварительного серебрения или в раствор для амальгамирования общепринятого состава. После этого трубу переносят в ванну с основным электролитом серебрения и осаждают на стенках трубы слой толщиной 0,8—1,0 мкм при плотности тока 0,2—0,3 А/дм² и с покачиванием трубы или с возвратно-поступательным движением катодной штанги. Затем к одному из концов трубы подключают насос с небольшой производительностью порядка 30—40 л/мин и производят дальнейшее наращивание серебра до заданной толщины. При этом используют реверсирование тока с продолжительностью катодного периода 3 с и анодного — 1 с.

В конце процесса анодный период доводят до 1—2 мин и выключают ток. Для того чтобы полиэтиленовые звенья не оставляли следов в точках касания, гибкий анод во время серебрения 1—2 раза передвигают вдоль трубы. Серебрение труб по этому способу обеспечивает высокую скорость наращивания и равномерность покрытия даже на трубах, имеющих до 5—8 изгибов.

При серебрении электрических контактов общими требованиями для приборов теплоэнергетического контроля являются надежная и неизменяемая электрическая проводимость при весьма низких

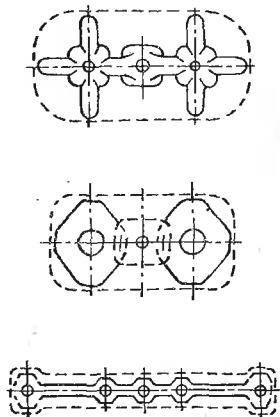


Рис. 1. Различные профили полиэтиленовых изоляторов для гибких проволочных анодов при серебрении изогнутых труб

напряжениях порядка 1 мкВ, малое переходное сопротивление, не превышающее 0,005 Ом, и высокая износостойкость, гарантирующая указанные величины после числа замыканий и размыканий в несколько миллионов раз.

Переходное электрическое сопротивление для свежеосажденных серебряных покрытий выражается следующими величинами: при силе тока 0,02 А и нагрузке 5 гс оно составляет 0,007—0,011 Ом; при такой же силе тока и нагрузке 200 гс оно почти не изменяется и равно 0,006—0,010 Ом; при силе тока 0,05 А и нагрузке 10 гс оно равно 0,0015 Ом. При повышении силы тока до 0,50 А сопротивление при нагрузках 5 гс и 200 гс остается неизменным и равным 0,007 Ом. С течением времени серебряные покрытия легко корродируют, особенно под действием сернистых газов, и их переходное сопротивление увеличивается. Микротвердость серебряных покрытий также невысока и не превышает 80—100 кгс/мм². Поэтому серебрение электрических контактов, как правило, производится в электролитах с добавками сурьмы, кобальта и прочих металлов, повышающих микротвердость покрытий, а сами серебряные покрытия дополнительно покрываются тонким слоем палладия или родия, создающего износостойкость и неокисляемость контактов. Широко практикуется также покрытие контактов серебром с добавками, обладающими повышенными твердостью и износостойкостью.

Так, для этой цели получил применение электролит со следующими компонентами (г/л):

Серебро в пересчете на металл	: 30—40
Калий цианистый свободный	60—70
Сегнетова соль	40—50
Трехокись сурьмы	20—30
Поташ	50—80
Температура, °С	15—25
Плотность тока D_K , А/дм ²	0,3—0,4

Трехокись сурьмы (МРТУ 6-09-3292—66) вводят в электролит в мешочке из льняной ткани и завешивают в один из углов ванны. В состав покрытия она входит в количестве 0,3—0,7%, повышая его износостойкость вдвое. Электрическое сопротивление возрастает при этом на 40—50%.

9. ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ОБРАБОТКА СЕРЕБРЯНЫХ ПОКРЫТИЙ

Для предохранения поверхности серебряных покрытий от окисления и образования сернистых пленок, а также для декоративной отделки серебро подвергают дополнительной обработке. Хорошо защищают серебро от потускнения покрытия родием толщиной 0,1—0,3 мкм. Наиболее простой операцией является химическое пассивирование серебра, которое производят в однопроцентном растворе хромпика $K_2Cr_2O_7$. Для этой цели детали выдерживают в указанном растворе в течение 20 мин при температуре 15—25° С с частым перемешиванием или встряхиванием. Показатель кислотности раствора рН поддерживают в пределах 3,0—4,5. Корректирование рН производят хромовым ангидридом. Полученная бесцветная пассивная пленка повышает стойкость серебра против окисления при сохранении электропроводности поверхности.

Для защиты от потемнения применяется лак КПЭЦ, названный так по начальным буквам его составляющих. Для его приготовления составляют в отдельности две смеси. Первая из них содержит следующие компоненты (%) по массе:

Канифоль	25
Полистирол	25
Эпоксидная смола	25
Церезин синтетический	25

Вторая смесь состоит из растворителей: ацетона, ксилола и толуола, взятых в соотношении 1 : 1 : 1. Первую смесь растворяют во второй так, чтобы получить ее трехпроцентный раствор, которым и пользуются для защиты. Полученная пленка хорошо защищает от коррозии, не мешает пайке, но создает большое переходное сопротивление.

В настоящее время наиболее целесообразным можно считать способ катодного пассивирования серебра в следующих электролите (г/л) и при режиме работы:

Хромовокислый калий K_2CrO_4	100—150
Сода кальцинированная Na_2CO_3	1—2
Температура, °С	15—25
рН	8—9
Катодная плотность тока, А/дм ²	4—8
Выдержка, мин	15—5

При обработке крепежных деталей в барабанах расчетная плотность тока снижается до 1—1,5 А/дм², а выдержка доходит до 30—35 мин.

Электроизоляционное фосфатирование серебра осуществляют путем анодной обработки изделий в электролите со следующими составом (г/л) и режимом работы:

Натрий фосфорнокислый двухзамещенный	65—70
Кислота ортофосфорная	15—18
Натрий азотнокислый	0,2—0,5
Температура, °С	75—85
Анодная плотность тока, А/дм ²	0,8—1,2

Обработку ведут в течение 3—5 мин с использованием листовой меди в качестве катодов. Получаемое пробивное напряжение составляет 200—400 кВ/мм².

10. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ПОКРЫТИЙ И ИСПРАВЛЕНИЕ БРАКА

Все детали после серебрения подлежат внешнему осмотру. Поверхность деталей должна иметь светлый молочно-матовый цвет и быть ровной, гладкой, без вздутий, отслаивания, подгара, пятнистости и прочих дефектов, которые не могут быть удалены последующим крацеванием или другими видами дополнительной обработки. Определение расхода серебра на покрытие производят путем взвешивания деталей перед серебрением и после него. Толщину покрытий определяют также химически, капельным или струйно-периодическим методом. Пористость определяется по ГОСТ 16875—71.

Детали, забракованные по качеству покрытия, могут быть разделены в зависимости от вида брака на две группы: 1) подлежащие местному исправлению; 2) требующие удаления забракованного покрытия с последующим повторным покрытием. К первой группе относятся достаточно крупные детали и изделия с небольшой толщиной покрытия и мелкими дефектами в виде единичных вздутий, непокрытых мест в точках контакта с подвеской и пр.

Перед исправлением дефектный участок полируют, обезжиривают венской известью и покрывают серебром методом электронатирания. Для этой цели к детали подключают проводник отрицательного полюса источника тока, а в качестве анода применяют серебряный или угольный стержень, обернутый плотным слоем марли и смочен-

ный электролитом из ванны серебрения. При натирании участка металла таким анодом плотность тока может быть повышена во много раз по сравнению с применяемой в стационарной ванне. Поэтому заданная толщина покрытия при этом способе может быть достигнута за несколько минут.

Химическое растворение забракованных покрытий на меди производят в подогретой до 80°C смеси серной и азотной кислот, взятых в соотношении 19 : 1.

Для полного удаления забракованных серебряных покрытий детали завешивают в электролит, состоящий из раствора цианистого калия с концентрацией 50—70 г/л, и подвергают анодному растворению. В качестве катодов могут быть использованы угольные или графитовые пластины.

Предложен также способ анодного растворения серебра с медных изделий в электролите, содержащем 50—90 г/л фтористого калия, подкисленном до $\text{pH} = 5,0 \div 5,5$ плавиковой кислотой или бифторидом калия. Катодом является медная фольга с площадью в 5—10 раз большей, чем общая площадь деталей. При начальном напряжении около 2В скорость растворения серебра составляет 1 мкм/мин. При этом серебро в виде мелкодисперсного порошка оседает на дно ванны. При накоплении серебра в электролите его удаляют путем проработки с графитовым анодом. Работоспособность электролита при этом сохраняется. Ценным свойством этого метода является отсутствие растравливания меди или медного подслоя. Необходимо лишь строгое поддержание величины pH электролита.

При анодном растворении серебра в цианистом калии возможно и растворение меди или медного подслоя деталей. Поэтому после использования цианистого электролита находящееся в нем серебро может быть извлечено в виде AgCl путем осторожного подкисления электролита малыми дозами HCl в вытяжном шкафу. Ввиду высокой опасности указанной операции ее выполнение может быть поручено только квалифицированным исполнителям.

Аналогичным путем извлекается серебро из отработанных электролитов ванн серебрения, как указывается в инструкции треста «Вторцветмет» по предварительной обработке отходов, содержащих драгоценные металлы. Серебро осаждается в виде белого творожистого осадка

AgCl , которому дают отстояться не менее суток. Проверку на полноту осаждения серебра производят добавлением соляной кислоты к отфильтрованной пробе раствора. Осадок хлористого серебра фильтруют через плотную бязевую ткань, промывают и сушат при $105\text{--}120^\circ\text{C}$.

Возможно также извлечение серебра из цианистых щелочных электролитов путем введения эквивалентного количества цинковой пыли или стружки.

Извлечение серебра из ванн с непроточной промывной водой, которые служат для улавливания солей серебра, уносимых на поверхности деталей, можно производить посредством выпаривания воды и разрушения остатка соляной кислотой, как описано выше.

Ювелирные фабрики СССР для извлечения серебра из промывных вод применяют фильтрацию через колонки, заполненные ионообменными (анионитными) смолами, которые адсорбируют серебро, золото и прочие тяжелые металлы. После насыщения смолу сжигают, а серебро извлекают из золы азотной кислотой с последующим осаждением его хлоридами.

Расход, хранение и сдачу остатков серебряных анодов производят в соответствии с инструкцией Министерства финансов СССР «О порядке получения, расходования, учета и хранения драгоценных металлов и драгоценных камней на предприятиях и учреждениях».

II ЗОЛОЧЕНИЕ

11. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗОЛОТА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЗОЛОЧЕНИЯ

Золото является весьма ковким и пластичным металлом, обладающим низкой твердостью. Микротвердость гальванически осажденных золотых покрытий колеблется в пределах от $40\text{--}60$ до 100 кгс/мм². Плотность самородного золота $19,3$ г/см³ и температура плавления $1063,4^\circ\text{C}$. Плотность гальванически осажденного золота может быть гораздо ниже.

Атомная масса $197,2$. В соединениях золото одновалентно и трехвалентно. Одновалентное золото имеет стандартный потенциал $+1,5$ В, а трехвалентное $+1,38$ В.

Электрохимический эквивалент для одновалентного золота равен 7,357 г/(А·ч) и для трехвалентного 2,45 г/(А·ч). Золото устойчиво в щелочах и кислотах, но растворяется в царской водке с образованием хлорного золота.

От действия атмосферы и сернистых газов золото не тускнеет. Благодаря высокой химической пассивности золота и красивому внешнему виду золоченых изделий гальваническое золочение широко применяется в ювелирном деле, часовой промышленности, производстве точных приборов, разновесов аналитических весов и лабораторных приборов. Цвет гальванического покрытия может быть различен в зависимости от примесей других металлов в электролите золочения.

Толщина золота при покрытии различных изделий колеблется в зависимости от назначения покрытия и условий эксплуатации. Шероховатость поверхности перед покрытием при всех условиях должна быть не ниже 8-го класса.

12. МАТЕРИАЛЫ И АНОДЫ

Соли золота готовят непосредственно в цехе при составлении электролитов золочения. Способы приготовления и характеристика солей указаны на стр. 36—38. В электролитах золочения нет такого разнообразия составов и режимов, как это имеет место, например, в электролитах серебрения. В основном все электролиты золочения составляются на основе цианистого калия либо железистосинеродистого калия с некоторыми изменениями в составе и характеризуются введением добавок, изменяющих цвет и твердость получаемых покрытий.

Цианистый калий KCN и железистосинеродистый калий $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ описаны на стр. 6.

Для электролитов с низкой концентрацией солей золота часто применяют графитовые аноды; при более высокой

Т а б л и ц а 5. Характеристика золотых анодов

Размеры анодов, мм	Толщина, мм	Допускаемые отклонения толщины, мм	Масса одного анода, г
100×50	0,1	0,02	9,65
200×10	0,2	0,03	77,2
200×10	0,3	0,04	115,8
300×150	1,0	0,10	868,5
300×150	1,5	0,15	1302,7
300×150	2,0	0,20	1737,0
300×150	2,5	0,20	2171,2
300×150	3,0	0,25	2605,5
300×150	5,0	0,30	4342,5

концентрации солей — золотые. Химический состав золотых анодов должен соответствовать золоту марки ЗЛ999,9 в соответствии с ГОСТ 6835—72. Размеры и вес анодов приведены в табл. 5.

Допускаемые отклонения по длине и ширине анодов могут колебаться в пределах ± 5 мм.

Аноды изготавливают с двумя отверстиями для завешивания. Золотая проволока для внутренних анодов поставляется по ГОСТ 7222—75.

13. ПРИГОТОВЛЕНИЕ СОЛЕЙ ЗОЛОТА И ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Проще всего и наиболее целесообразно пользоваться при составлении электролитов готовым хлорным золотом или дицианоауратом калия $\text{KAu}(\text{CN})_2$, который поставляется нашей промышленностью.

Этот способ приготовления электролитов обеспечивает наименьшие потери золота и существенно экономит время. При отсутствии готовых солей золота их готовят непосредственно в цехе двумя способами: анодным и химическим растворением металлического золота. Первый способ пригоден лишь для приготовления цианистых электролитов и является технологически более простым и экономичным, чем химическое растворение.

При анодном методе растворения рабочую ванну золочения наполняют электролитом, состоящим из раствора цианистого калия в дистиллированной воде с концентрацией 20—30 г/л, и подогревают его до 70°C . В качестве анодов применяют золотые аноды с возможно большей площадью растворения. Для этой цели полезно прокатать аноды на вальцах до толщины 0,2—0,3 мм, после чего гофрировать. Приготовленные аноды помещают в чехлы из белого натурального шелка, обработанного предварительно в 2-, 3%-ном растворе серной или соляной кислоты. Процесс анодного растворения золота ведут с применением пористых диафрагм, отделяющих прикатодное пространство от раствора, в котором происходит анодное растворение, т. е. от анолита. В качестве диафрагм применяют цилиндрические сосуды, изготовленные из неглазированной обожженной глины или фарфора, с микропористыми стенками и дном, пропускающими ток, но не допускающими смешивания растворов. Сосуды

заполняют 3%-ным раствором едкого калия КОН или 6-, 7%-ным раствором поташа K_2CO_3 и подвешивают к катодной штанге рабочей ванны так, чтобы уровни щелочи в диафрагмах и цианистого калия в ванне были приблизительно одинаковы. В качестве катодов используют стальные стержни, подключенные к катодной штанге ванны и опущенные в щелочной электролит, налитый в диафрагмы и называемый к а т о л и т о м. Напряжение тока при электролизе зависит от сопротивления диафрагм и обычно находится в пределах от 2 до 8 В. Анодную плотность тока поддерживают в пределах 1—1,5 А/дм². При этом катодная плотность тока может быть произвольно велика. Анодное растворение золота в цианистом калии происходит с образованием комплексной соли, которая и служит основой электролита золочения. Анодный выход по току колеблется в пределах 70—80%. Остальная часть тока расходуется на выделение кислорода.

На катоде в процессе электролиза происходит лишь бурное выделение водорода. При этом уровень католита в диафрагмах быстро понижается и его необходимо поддерживать на уровне анолита доливанием воды.

Продолжительность (ч) процесса анодного растворения невелика и рассчитывается по формуле:

$$t = \frac{PV100}{Ie\eta_a},$$

где t — продолжительность электролиза, ч; P — заданная концентрация золота по металлу, г/л; V — объем электролита, л; I — сила тока, А; e — электрохимический эквивалент золота, равный 7,357 г/(А·ч); η_a — анодный выход по току, равный в среднем 70%.

Так, для получения электролита с концентрацией золота в пересчете на металл 5 г/л требуется 1 А·ч на литр электролита.

Следовательно, при площади анодов 2 дм², анодной плотности тока 1 А/дм² и рабочей емкости ванны 10 л для получения электролита с концентрацией золота 5 г/л достаточно 5 ч.

По достижении заданной концентрации золота электролиз прекращают, убирают диафрагмы, а полученный электролит золочения доливают дистиллированной водой до требуемого уровня, анализируют на содержание золота и свободного цианистого калия и по мере надобности

корректируют. Контрольный расчет концентрации золота в электролите производят также путем взвешивания золотых анодов до и после электролиза.

Второй способ получения солей золота пригоден для приготовления как цианистых, так и железистосинеродистых электролитов и состоит в химическом растворении золота в царской водке. Для этой цели анодное золото также прокатывают на вальцах до толщины 0,2—0,3 мм, нарезают на кусочки, укладывают в фарфоровую чашку или стакан и заливают свежеприготовленным раствором, состоящим из трех объемов соляной и одного объема азотной кислоты. Для растворения применяют лишь химически чистые кислоты. Количество раствора определяют из следующего расчета: на 1 г металлического золота необходимо 8 мл соляной кислоты (плотность 1,19 г/см³) и 2,7 мл азотной кислоты (плотность 1,4 г/см³). Растворение ведут в вытяжном шкафу, установив чашку на водяной бане, при температуре 70—80° С до полного растворения золота и удаления окислов азота. Процесс упаривания ведут лишь до получения буро-желтой, сиропообразной массы, содержащей хлорное золото HAuCl_4 . При перегревании массы хлорное золото кристаллизуется в виде желтых игольчатых кристаллов $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а затем переходит в хлористое золото AuCl — лимонно-желтый порошок, не растворимый в воде.

Сиропообразную массу HAuCl_4 , содержащую кислоты, нейтрализуют раствором поташа K_2CO_3 до прекращения выделения пузырьков CO_2 . Для приготовления цианистого электролита в нейтрализованный раствор приливают раствор цианистого калия из расчета 3—4 г на 1 г металлического золота. Затем доводят электролит до рабочего уровня, проверяют состав анализом и корректируют.

Если электролит загрязнен примесями, полученными при анодном или химическом растворении золота, то электролит фильтруют, а отфильтрованный осадок анализируют на наличие золота. Лучшей качественной пробой на присутствие ионов в отходах, в промывных водах и прочих растворах с весьма низкой концентрацией солей золота является чувствительная реакция с хлористым оловом, с которым хлорное золото дает розовое или красное окрашивание даже при концентрациях до 1 мг/л (кассиев пурпур).

14. ЦИАНИСТЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Цианистые электролиты характеризуются высокой рассеивающей способностью, тонкой структурой осажденного металла и удовлетворительным выходом по току.

Из числа различных цианистых электролитов ниже приведены состав (г/л) и режим работы одного из наиболее распространенных:

Комплексная соль $\text{KAu}(\text{CN})_2$ в пересчете на металлическое золото	3—5
Цианистый калий KCN общий	15—25
Цианистый калий KCN свободный	3—6
Температура, °C	60—70
Плотность тока D_K , А/дм ²	0,2—0,3
Выход по току η_K , %	60—80

На основании работ, проведенных на кафедре электрохимии Ленинградского технологического института, установлена возможность повышения твердости и износостойкости золотых покрытий путем введения добавок солей никеля, сурьмы или кобальта и других металлов в электролиты золочения. Такие электролиты имеют характер сплавов и поэтому рассматриваются в отдельной брошюре.

Цианистые электролиты имеют свои эксплуатационные особенности. Так, при золочении в стационарных ваннах из-за высокой чувствительности электролитов к примесям и загрязнениям другими металлами, а также необходимости поддерживать рабочую температуру электролита не ниже 60—70°С используются фарфоровые емкости для рабочих, декапировочных и промывных ванн. Такие ванны в форме цилиндрических баков выпускаются нашей промышленностью с размерами, удовлетворяющими производственные потребности. Золочение производят с растворимыми анодами из золота или с нерастворимыми. В последнем случае в качестве анодов применяют пластины из угля или графита, а также из стали 08X18H10T, а корректировка электролита по содержанию золота систематически производится добавками концентрированного раствора цианистой комплексной соли золота.

15. НЕЦИАНИСТЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Из нецианистых электролитов золочения широкое применение получили железистосинеродистые электролиты, что связано с использованием сравнительно без-

вредной соли $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ для получения комплексных солей золота. По структуре осажденного металла, по рассеивающей способности электролитов и выходу по току железистосинеродистые электролиты уступают цианистым.

Для приготовления железистосинеродистого электролита золочения растворяют отдельно желтую кровяную соль $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ и безводную соду. Растворы сливают вместе, кипятят и в кипящий раствор вводят горячий раствор хлорного золота. Для повышения выхода по току и улучшения качества покрытий приготовленный электролит рекомендуется прокипятить 4—5 ч, после чего он пригоден для эксплуатации.

Для железистосинеродистого электролита можно применять следующий состав (г/л) и режим работы:

Хлорное золото $HAuCl_4$	2,65
» $HAuCl_4$ в пересчете на металл	1,5
Железистосинеродистый калий	
$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	15
Сода безводная Na_2CO_3	15
Температура, °С	50
Плотность тока D_K , А/дм ²	0,1—0,2
Выход по току η_K , %	25—35

Концентрация $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ в электролите может доводиться до 200 г/л, что способствует улучшению его эксплуатационных свойств.

Так, например, в последнее время практическое применение получил электролит с добавками роданистого калия, имеющий следующие состав (г/л) и режим работы:

Соль золота в пересчете на металл	4
Железистосинеродистый калий	200
Углекислый натрий безводный	65
Роданистый калий или	100
Сегнетова соль	60
Температура, °С	50—60
Плотность тока, А/дм ² :	
катодная	0,2—0,3
анодная	0,1—0,15

Процесс лучше вести с реверсированием тока при соотношении катодного и анодного периодов 10 : 1.

Из кислых электролитов золочения следует упомянуть о лимоннокислом электролите, разработанном в Ленинградском технологическом институте имени Ленсовета под

руководством проф. П. М. Вячеслава. Электролит прост по составу и содержит следующие компоненты (г/л):

Соль золота в пересчете на металл	7—8
Лимонная кислота	100—150

Процесс осаждения ведут при температуре 50—60° С, катодной плотности тока 0,5—1,0 А/дм² и величине рН = 4. Катодный выход по току составляет около 50%. Аноды нерастворимые из платины или платинированного титана. Из этого электролита можно получать светлые покрытия толщиной до 20 мкм без промежуточного крацевания. Микротвердость покрытий составляет 100—120 кгс/мм² при нагрузке в 20 гс. Микротвердость и износостойкость осадков примерно в 1,5 выше, чем у осадков, получаемых из щелочных электролитов.

Для определения скорости осаждения золота при различных величинах выхода по току следует пользоваться табл. 6.

Т а б л и ц а 6. Скорость осаждения золота, мкм/ч

Плотность тока, А/дм ²	Выход по току, %							
	20	30	40	50	60	70	80	90
0,1	0,8	1,1	1,5	1,9	2,3	2,7	3,0	3,4
0,2	1,5	2,3	3,0	3,8	4,5	5,3	6,1	6,8
0,3	2,3	3,4	4,5	5,7	6,8	8,0	9,1	10,3
0,4	3,0	4,5	6,1	7,6	9,0	10,6	12,2	13,7
0,5	3,8	5,6	7,6	9,5	11,3	13,3	15,2	17,1
1,0	7,6	11,3	15,2	18,9	22,6	26,6	30,4	34,3
2,0	15,2	22,6	30,4	37,8	45,2	53,2	60,8	68,2

Корректировка электролитов золочения при пользовании золотыми анодами заключается в основном в систематической добавке цианистого калия. Железистосинеродистый электролит корректируют добавками $K_4Fe(CN)_6$ и $AuCl_3$ по данным анализа.

Все электролиты золочения весьма чувствительны к примесям тяжелых металлов, что сказывается на оттенках покрытия.

Основные неполадки при золочении приведены в табл. 7.

Т а б л и ц а 7. Основные неполадки при золочении

Характеристика неполадок	Возможная причина	Способы устранения
Красный оттенок золота	Примеси солей меди в электролите	Проработать электролит
Белый или зеленоватый оттенок золота	Примеси серебряных солей в электролите	Проработать электролит
Светлый, бледный оттенок золота	1. Плотность тока ниже $0,05 \text{ А/дм}^2$ 2. Низкая концентрация золотых солей 3. Низкая температура электролита	1. Повысить плотность тока 2. Проверить анализом и добавить солей золота 3. Подогреть электролит
Темный рыхлый слой золота	Завышена плотность тока	Снизить плотность тока
Грязно-розовый оттенок золота	Накопление карбонатов свыше 90 г/л	Регенерировать соли золота из электролита

16. ЗОЛОЧЕНИЕ МЕЛКИХ СЕРЕБРЯНЫХ ИЛИ МЕДНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Золочение мелких изделий производят по следующей схеме технологического процесса.

1. Галтовка в барабанах со стальными шариками. Назначение этой операции — полировка поверхности деталей. Галтовка производится стальными шариками в щелочном растворе в деревянных барабанах со смещенными осями или в колоколах. Наиболее удобные размеры шариков от 2 до 5 мм. Объем загружаемых шариков должен быть в 3—4 раза больше объема загружаемых деталей при общей загрузке барабана или колокола не более 70—80%. Щелочной раствор содержит поташ 30—40 г/л и хозяйственное мыло — 8—10 г/л.

2. Промывка в горячей воде медных деталей и в ванне с дистиллированной горячей водой (для улавливания электролита) серебряных изделий.

3. Монтаж деталей на подвески или в сетки. В качестве материала для подвесок наиболее целесообразно применять медь с изоляцией всех поверхностей, кроме контактов, фторопластом, полиэтиленом, стеклом, фарфором и другими химически стойкими материалами.

4. Электрообезжиривание. Для этой цели может применяться следующий электролит (г/л):

Тринатрийфосфат $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	40—50
Сода кальцинированная Na_2CO_3	20—30
Температура, °С	60—70

Изделия обезжиривают только на катоде при плотности тока $D_k = 6 \div 8 \text{ А/дм}^2$ в течение 2—3 мин. В качестве анодов применяют никелированные пластины.

5. Промывка в горячей воде.

6. Отбельное травление. Применяется для серебряных деталей и производится в 10%-ном растворе серной кислоты, подогретой до 60—70° С в течение 10—15 мин.

7. Промывка в холодной воде.

8. Нейтрализация в 10%-ном растворе кальцинированной соды или поташа (для серебряных деталей).

9. Декапирование в растворе цианистого калия с концентрацией 30—40 г/л. Эта операция производится непосредственно перед золочением и обязательна как для серебряных, так и для медных деталей. При химическом декапировании раствор подогревают до 30—40° С и погружают в него детали на 20—30 с. Для анодного декапирования этот же раствор можно применять при температуре 15—25° С и анодной плотности тока 3—5 А/дм² с продолжительностью декапирования 3—5 с.

10. Промывка в холодной воде.

11. Золочение. Производится в одном из электролитов, характеристика которых приведена ранее.

12. Промывка в первой ванне с дистиллированной водой для улавливания электролита.

13. Промывка во второй ванне с дистиллированной водой для улавливания электролита.

14. Промывка в третьей ванне с дистиллированной водой для улавливания следов электролита.

Во избежание накопления солей золота в ваннах улавливания промывные воды в них периодически обновляют. При этом промывную воду из первой ванны доливают непрерывно выпаривающийся электролит золочения,

промывную воду из второй ванны доливают в первую и из третьей — во вторую. Третью ванну доливают дистиллированной водой.

15. Промывка в холодной воде. Выбор дальнейших операций зависит от требований, предъявляемых к внешней отделке поверхности. Так, для деталей или изделий, не требующих тщательной декоративной отделки, после промывки в холодной проточной воде следует промывка в горячей проточной воде, сушка и контроль.

Полируемые изделия подвергают вторично галтовке и, если необходимо, вторично золотят с кратковременной выдержкой в обычном электролите золочения или в электролите, содержащем добавку меди. В последнем случае изделия приобретают цвет, соответствующий золоту 583-й пробы. После такого подцветывания повторяют операции промывок и улавливания.

В процессе не указаны также операции взвешивания деталей перед операцией золочения и после золочения и промывок, применяемые для учета расхода золота.

17. ЗОЛОЧЕНИЕ БЕЗ ВНЕШНЕГО ИСТОЧНИКА ТОКА

Контактное золочение применяется для получения очень плотных и равномерных покрытий, отличающихся высокой прочностью сцепления, если не требуется покрытия большой толщины. Этот метод не требует источника внешнего тока при электролизе. Разность потенциалов, необходимая для осаждения, создается гальваническим элементом, в котором катодом служит покрываемое изделие, погруженное в электролит золочения, а анодом — цинковая пластинка, находящаяся в концентрированном растворе поваренной соли и соединенная с изделием проволокой, как это показано на рис. 2. Для электролиза может применяться любой подогретый электролит золочения из числа указанных выше.

Золочение способом погружения основано на создании разности потенциалов на границе поверхности покрываемого металла и прилегающего к ней слоя электролита. Покрытия хорошего качества образуются лишь на латунных или латунированных деталях. Поэтому детали из других металлов предварительно латунируют с толщиной слоя хотя бы 1—2 мкм. Процесс автоматически прекра-

щается при получении слоя золота толщиной около 0,1 мкм, но покрытие получается плотным, глянцевым и обладает хорошим сцеплением с поверхностью деталей. Для золочения могут быть применены составы растворов, приведенные в табл. 8.

Химическое золочение деталей из стекла или керамики осуществляют по следующей технологии: после обезжиривания в хромовой смеси и промывки в дистилляте поверхность деталей обрабатывают в 1%-ном растворе двуххлористого олова в течение 10 мин при перемешивании, снова промывают, сушат и прогревают в муфельной печи при 250—300° С в течение 1 ч. Остывшие детали снова погружают в раствор SnCl_2 при покачивании в течение 5 мин, промывают в дистилляте и погружают в раствор для химического золочения, содержащий на 1 л 125 мл 3,75%-ного водного раствора AuCl_3 , 500 мл 10%-ного водного раствора $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и 375 мл 0,93%-ного водного раствора формальдегида. Процесс ведут при перемешивании. После золочения детали промывают, удаляют шлам ватным тампоном, сушат и снова прогревают при 250—300° С 1 ч.

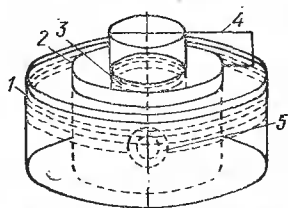


Рис. 2. Схема гальванического элемента для контактного золочения:

1 — стеклянная банка с раствором хлористого натрия; 2 — цинковый кольцевой анод; 3 — электролит золочения в стакане со стенками, служащими пористой диафрагмой; 4 — медный проводник, замыкающий цепь; 5 — покрываемое изделие на медной проволоке

Таблица 8. Составы растворов и режимы работы при золочении способом погружения

Наименование компонентов и режим работы	Концентрация растворов г/л		
	1-го	2-го	3-го
Хлорное золото AuCl_3	0,4	3,5	1,5
Кислый углекислый калий KHCO_3	150	—	100
Хлористый натрий NaCl	—	2	—
Сульфит натрия Na_2SO_3	—	30	—
Железистосинеродистый калий $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	—	3	—
Температура, °С	70—80	70—80	70—80
Выдержка, мин	3—5	5—10	5—10

18. ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ОТДЕЛКА ЗОЛОЧЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ

Способ отделки изделий зависит от требований к состоянию поверхности после золочения и отчасти от габаритов и конфигурации изделий. Так, мелкие изделия полируют в щелочном растворе в галтовочных барабанах со стальными шариками, как указано на стр. 42. Изделия, имеющие конфигурацию тел вращения, закрепляют на станках и, вращая, полируют полировальниками из твердых сплавов или из кровавика. Изделия сложной формы полируют вручную. Часто детали, для которых полировка нецелесообразна, подвергаются крацеванию на мягких латунных щетках с проволокой диаметром 0,10—0,15 мм. При крацевании детали смачивают 1-, 2%-ным раствором поташа. Крацовочные воды регенерируют.

Операция крацевания связана с потерями золота с поверхности и применяется лишь в тех случаях, когда другие виды отделки неприемлемы. К операциям отделки относится также подцветка изделий под золото 583-й пробы; подцветка заключается в повторном золочении изделий после полировки в электролите золочения с добавками солей меди. Толщина покрытия 0,2—0,3 мкм.

Вместо операций механического полирования применяют также электрополирование золотых покрытий.

19. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ПОКРЫТИЙ И ИСПРАВЛЕНИЕ БРАКА

При соотношении площади анодов к площади загружаемых деталей, равном 1 : 1, количество золота, израсходованного на золочение, равно количеству золота, растворенного с поверхности анодов. Это равенство выдерживается при строгом соблюдении заданного режима осаждения и концентрации. Поддерживанием постоянства состава электролита и подбором площади анодов указанное равенство может сохраняться с достаточно малыми колебаниями.

Контроль качества гальванических золотых покрытий производят по их внешнему виду, толщине, пористости и прочности сцепления с основным металлом. Внешний вид изделий после золочения должен соответствовать техническим требованиям. На поверхности деталей не должно

быть пятен, подтеков, непокрытых участков. Не допускается наличие прополированных участков, царапин, рисок, отслаивания и прочих дефектов, ухудшающих внешний вид изделий.

Толщину покрытия определяют весовым путем. Для этой цели детали взвешивают до и после золочения, по разности определяют вес золота, а толщину покрытия вычисляют по формуле

$$\Delta = \frac{P10\,000}{sd},$$

где Δ — толщина слоя золота в мкм; s — поверхность детали в см²; P — масса золота, г; d — плотность золота, равная 19,3 г/см³ (может быть меньше в зависимости от условий электролиза).

Проверке обычно подвергаются 3—10% деталей из партии. Иногда пользуются также автоматическими весами, соединенными с катодной штангой ванны, выключающими ток по достижении заданного привеса деталей. Кроме того, проверка толщины слоя производится выборочно, растворением медной или серебряной золоченой детали в азотной кислоте с последующим купелированием. По этому способу проверяют массу и толщину, отбирая 0,5% деталей из партии. Пористость золотых покрытий на латуни или на меди определяют в соответствии с ГОСТ 16875—71. Для этой цели лучше всегда применять не фильтровальную бумагу, а бромосеребряную фотобумагу, отфиксированную предварительно в гипосульфите и тщательно отмытую в воде. При испытании бумагу смачивают реактивом и прикладывают на 20 мин к детали, после чего фиксируют в растворе железистосинеродистого калия. Прочность сцепления покрытий с изделием проверяют при полировке или крацевании.

Исправление отдельных дефектов покрытия на крупных изделиях заключается в местном золочении дефектного участка методом электронатирания. Описание способа приведено на стр. 32.

Удаление золота с забракованных изделий производят анодным растворением в электролите, содержащем цианистый калий, с последующим извлечением золота из электролита в виде металла.

20. РЕГЕНЕРАЦИЯ ЗОЛОТА ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, РАСТВОРОВ И ПРОМЫВНЫХ ВОД

Восстановление золота из отработанных электролитов золочения и анодного растворения производят в соответствии с инструкцией треста «Вторцветмет». Для этой цели рекомендуется два способа. Первый из них заключается в медленном осаждении золота цинковой пылью или стружкой, которое производят из щелочного раствора с содержанием свободного KCN не менее 2 г/л. При осаждении стружкой ширина ее должна составлять 2—3 мм, а толщина 40—50 мкм. Стружку предварительно освинцовывают контактным путем, погружая ее на 1—2 мин в раствор уксуснокислого свинца с концентрацией 100 г/л. Электролит перед осаждением фильтруют, после чего засыпают в него освинцованную, но не просушенную стружку в количестве 8—10 г/л. Осаждение длится 10—15 сут с перемешиванием раствора один раз в двое суток. Если в электролите содержится примесь других металлов, стружку добавляют через каждые 4—5 сут.

При контактном осаждении золота газовыделения не происходит. Процесс осаждения ведут при температуре раствора 15—25° С. Проверка на полноту осаждения золота производится путем введения в раствор на 5—7 мин порции блестящей неосвинцованной цинковой стружки. При отсутствии потемнения стружки реакция восстановления считается законченной. Отработанный раствор фильтруют, а осадок тщательно промывают, переносят в фарфоровую чашку и сушат. Целесообразнее обработать осадок соляной кислотой (плотность 1,19 г/см³), тщательно промыть и затем обработать азотной кислотой (плотность 1,4 г/см³) с подогреванием до получения металлического золота.

Второй ускоренный метод осаждения золота заключается в разрушении цианистого электролита соляной кислотой, которую вводят в электролит с большим избытком. Кислоту вводят постепенно, небольшими порциями, особенно строго соблюдая правила техники безопасности при работе с цианом. Разрушение цианидов производят в закрытом вытяжном шкафу. В подкисленный раствор вводят цинковую стружку, как указано выше, и осаждают золото в течение 1—2 сут. Проверку на полноту осаждения и последующую обработку осадка производят, как указано при описании первого способа.

Осаждение золота можно производить и по методу Таллинской ювелирной фабрики. В отработанный электролит вводят каустическую соду до 10%-ной концентрации, подогревают раствор до 50—60° С и осаждают золото контактным путем, вводя постепенно в раствор полоски листового алюминия толщиной 1 мм. Полноту осаждения проверяют по сохранению блестящей поверхности введенной алюминиевой полоски. Осадок сплавляют с бурой. Безвозвратные потери золота при пользовании указанным методом составляют 0,012—0,022% от общего количества.

Отработанные электролиты золочения содержат в зависимости от состава от 2 до 15 г/л золота в пересчете на металл. Содержание золота в ваннах первой, второй и третьей промывок в дистиллированной воде после золочения колеблется от 250 до 1 мг/л. Количество металлических частиц золота в промывных водах после галтовки, крацевания и полировки может изменяться от 6 до 130 мг/л. Извлечение золота из этих растворов, особенно из промывных вод, посредством упаривания, является длительной и непроизводительной операцией и может выполняться лишь в лабораторных установках. В условиях производства наиболее целесообразно извлечение золота, серебра и платины посредством ионообменных смол. Для этой цели разработан способ извлечения благородных металлов посредством анионитов. Сущность метода заключается в том, что ряд синтетических нерастворимых смол, представляющих из себя твердые электролиты, диссоциирует в воде с образованием растворимых анионов, обладающих адсорбционной способностью по отношению к катионам и коллоидным частицам благородных металлов, также несущим отрицательные заряды. Для этого используются синтетические мало набухающие и высокопористые анионитные смолы.

К ним относятся смола марки НО, а также смолы марок МН, ЭДЭ-10П, АВ-17 и др.

Схема установки для улавливания драгоценных металлов приведена на рис. 3. Для обработки промывных вод, хранящихся в сборнике, их перекачивают в осадитель, нейтрализуют до нейтральной или слабокислой реакции и вводят пылевидные отходы указанных смол в количестве 0,5—1% от количества обрабатываемого раствора. Процесс адсорбции следует вести при интенсивном воздушном перемешивании в течение 2—4 ч,

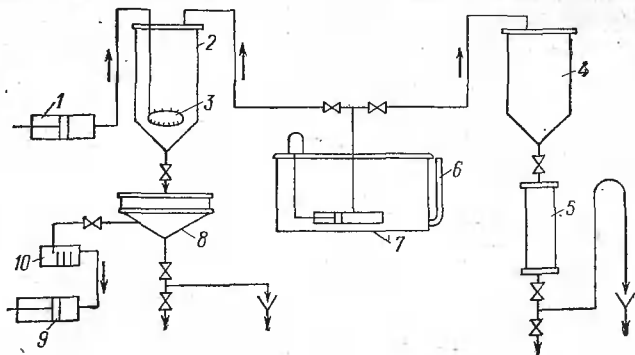


Рис. 3. Схема установки для улавливания драгоценных металлов ионообменными смолами:

1 — компрессор; 2 — осадитель; 3 — барбатор; 4 — напорный бак; 5 — адсорбционная колонка; 6 — водомерное стекло; 7 — сборник промывных вод с насосом; 8 — фильтрующее устройство; 9 — вакуум-насос; 10 — ловушка

после чего смесь подают на нутчфильтр, высушивают отделенную смолу и сжигают, а золото извлекают из золы химическим путем. При большом объеме производства улавливание драгоценных металлов можно производить непрерывным путем, пропуская промывные воды и растворы через адсорбционную колонку, наполненную анионитной смолой.

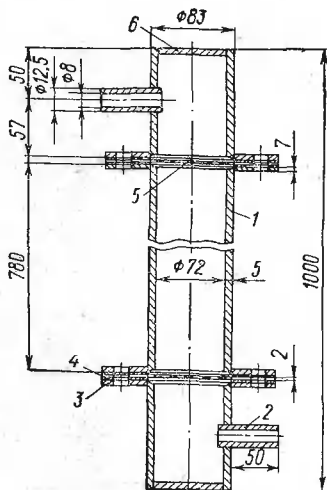


Рис. 4. Адсорбционная колонка для ионообменной смолы:

1 — труба из винилпласта; 2 — патрубков; 3 — фланец; 4 — сетка; 5 — прокладка из пластика; 6 — днище

Колонка изготовлена из винилпласта, как это указано на рис. 4. Промывные воды пропускают через колонку с удельной скоростью фильтрации около 40 мл раствора в минуту на 1 см² площади сечения. Адсорбция драгоценных металлов из солей происходит с частичным восстановлением их до металла.

С течением времени смола в колонке слеживается.

Для устранения этого явления поток раствора периодически пропускают на 10—15 мин в обратном направлении. Колонка работает при атмосферном давлении. Масса ее около 2 кг. Степень улавливания золота и других драгоценных металлов анионитными смолами близка к 100%.

При фильтровании промывных вод, содержащих после полировки взвешенные частицы металла, отфильтрованная жидкость должна быть совершенно прозрачной, без опалесценции, что указывает на полное извлечение металла.

Анионитные смолы способны поглощать до 100% металла от веса сухой смолы, но практический коэффициент их использования намного ниже.

III ОСАЖДЕНИЕ ПЛАТИНЫ И ПЛАТИНОИДОВ

21. ОСАЖДЕНИЕ ПЛАТИНЫ

Платина — серовато-белый металл с плотностью 21,4 г/см³ и температурой плавления 1773,5° С.

Тепло- и электропроводность платины примерно в 6 раз ниже, чем у серебра. Атомная масса 195,23. В соединениях главным образом четырехвалентна. Нерастворима в кислотах, но растворяется в царской водке. Электрохимический эквивалент платины Pt 1,821 г/(А·ч). Платинирование применяется для получения покрытий с высокой химической стойкостью.

В соответствии с ГОСТ 13498—68 металлическая платина для приготовления солей, а также для растворимых и нерастворимых анодов поставляется промышленностью в виде технически чистой платины трех марок: Пл. 99,9, Пл. 99,8 и Пл. 99,7. Для всех трех марок примесями являются драгоценные металлы: палладий, иридий, родий и золото.

Из электролитов, предложенных для платинирования, наиболее известны фосфатные и цис-диаминонитритные. Для составления фосфатного электролита металлическую платину растворяют в царской водке. Образовавшуюся хлорную платину, кристаллизующуюся в форме желтых

кристаллов $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, нейтрализуют аммиаком, а полученный хлорплатинат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ используют для составления электролита [3].

Для осаждения покрытий толщиной до 200 мкм И. Е. Гуревич и В. И. Калитова (Уральский политехнический институт) разработали аммонийный электролит, в котором хлорплатинат аммония переходит в раствор без добавок фосфата аммония. Для него рекомендуются следующие состав (г/л) и режим осаждения:

Хлорплатинат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$	24
Фосфат натрия $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	130
Температура, °С	60
pH	4,8
Плотность тока $D_{\text{к}}$, А/дм ²	0,4—0,5
Выход по току $\eta_{\text{к}}$, %	75—85

Электролит требует предварительной проработки из расчета до 20 А·ч/л, без чего доброкачественных покрытий получить нельзя, и выход по току чрезмерно низок.

Кроме того, необходимо применять перемешивание электролита сжатым воздухом и не допускать падения концентрации хлорплатината ниже 5 г/л в пересчете на металл. Для этой цели следует производить непрерывную корректировку электролита хлорплатинатом аммония. Скорость циркуляции электролита невелика и должна составлять не более одного объема ванны за 30 час. Насыщение электролита хлорплатинатом аммония производится в специальном сборнике в течение 4—5 ч при 60—65° С до повышения концентрации до 8—8,5 г/л в пересчете на металл.

Покрытия платиной с толщиной до 200 мкм получаются гладкие, плотные с небольшой пористостью, но обладают некоторой хрупкостью, которая полностью устраняется отжигом при 1300° С.

Цис-диаминонитритные электролиты изучались в Московском институте цветных металлов и золота В. И. Лайнером, который отмечает простоту их приготовления. Для этой цели металлическую платину растворяют в царской водке, как это делается и при получении фосфатного электролита.

Полученный раствор хлорной платины кристаллизуют. При смешивании растворов хлорной платины с раствором нитрита натрия NaNO_2 (или калия KNO_2), взятом в десятикратном избытке против расчетного ко-

личества, и подогревании полученной смеси до 40—50° С четырехвалентная платина восстанавливается до двухвалентной с образованием платинонитрита калия $K_2Pt(NO_2)_4$. К полученному раствору приливают расчетное количество аммиака до получения цисизомера диаминонитрита платины $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$, который постепенно выпадает в виде объемистой кристаллической массы. Для электролита рекомендуются следующие состав (г/л) и режим осаждения:

Диаминонитрит платины $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$	в	
пересчете на металл		10
Азотнокислый аммоний NH_4NO_3		100—120
Нитрит натрия $NaNO_2$		10—12
Аммиак 25%-ный водный		50—60
Температура, °С		98—100
Плотность тока D_K , А/дм ²		8—9

Аноды платиновые нерастворимые. При реверсировании тока с продолжительностью катодного периода 5 с и анодного — 2 с слой платины становится гладким и беспористым.

Существуют также соляно- и сернокислые электролиты с применением растворимых платиновых анодов. Оба электролита требуют наличия химически устойчивых металлов, например серебра, в качестве подслоя при осаждении платины.

При растворении металлической платины для получения различных электролитов большой теоретический и практический интерес представляет растворение платины в серной кислоте под действием переменного тока с общепринятой частотой 50 Гц. Этот процесс был изучен для ряда металлов проф. Л. И. Каданером. Концентрация серной кислоты берется с учетом наличия как связанной, так и свободной кислоты. Подогрева электролита не требуется. Электродами служат платиновые пластинки. Плотность тока 15—25 А/дм². Растворение платины происходит с низким выходом по току, равным 0,10—0,15%. Медленность процесса искупается его простотой.

Платинирование титана производится с целью изготовления нерастворимых анодов для электрометаллургических процессов и для гальванического осаждения металлов, а также для катодной защиты морских кораблей и различных подводных конструкций. Исследования, проведенные Л. В. Кудрявцевой [3], позволили установить

для этой цели и режим подготовки к покрытию, и состав электролита, дающий наиболее надежные результаты.

Для покрытия нешлифованных титановых электродов их предварительно тщательно обезжиривают и протравливают в растворе, содержащем 850 г/л серной кислоты при температуре 80° С в течение 20 мин или в растворе соляной кислоты с концентрацией 430 г/л при температуре 50—75° С в течение 30—60 мин.

После травления электроды немедленно завешивают в электролит платинирования со следующими составом (г/л) и режимом осаждения:

Платинохлористоводородная кислота	
$H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ в пересчете на металл	10
Нитрит натрия $NaNO_2$	100—280
Аммиак 5%-ный водный	1,0—1,5
Температура, °С	60—70
Плотность тока D_K , А/дм ²	2—10
pH	7—8
Выход по току η_k , %	10—16

Для шлифованных электродов предварительное протравливание в том же растворе серной кислоты длится всего 1 мин. Толщина слоя платины при использовании титана в качестве нерастворимых анодов не превышает обычно 0,13—0,15 мкм. В остальных случаях выбор толщины покрытия определяется агрессивностью среды.

Внутренние напряжения, создающиеся в слое платины, особенно на шлифованной поверхности, достигают 700 кгс/см². Поэтому платинированные электроды подвергаются отжигу в вакуумной печи при остаточном давлении $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. и температуре $780 \pm 10^\circ C$ в течение 1 ч. Прочность сцепления достигает при этом 25 кгс/мм².

Для приготовления платинового электролита раствор H_2PtCl_6 нагревают до кипения и приливают к нему постепенно и при перемешивании насыщенный раствор нитрита натрия в заданном количестве. По окончании реакции, что отмечается изменением цвета электролита от ярко-желтого до светло-желтого, вводят 5%-ный раствор аммиака до pH = 7 ÷ 8, после чего электролит готов к эксплуатации.

Платинирование тантала также производится для получения нерастворимых электродов, эксплуатируемых в очень агрессивных средах. Для подготовки поверхности

танталовых электродов к покрытию электроды анодно протравливают в 40%-ной фтористоводородной кислоте при температуре 15—25° С и анодной плотности тока 20 А/дм² в течение 10 мин. Хорошие результаты дает также травление в растворе, содержащем 1050 г/л серной кислоты, 230 г/л азотной кислоты и 36 г/л фтористоводородной кислоты. Травление производят при температуре 15—35° С в течение 10 с.

Протравленные электроды переносят в платиновый электролит, указанный выше для покрытия титана, и покрывают их платиной при том же составе и режиме, но при плотности тока 2—3 А/дм² до получения заданной толщины слоя. Платинированные электроды отжигают в вакуумной печи при давлении $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. и температуре 500° С в течение 2 ч, после чего поднимают температуру до 900° С и выдерживают 1 ч. После отжига прочность сцепления платины с танталом многократно повышается даже при толщине слоя до 3—5 мкм.

Платинирование с целью получения металлических зеркал разработано проф. А. Г. Самарцевым из электролита, для которого рекомендуются следующие состав (г/л) и режим осаждения:

Диаминонитрит платины $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ в пересчете на металл	8—10
Ортофосфорная кислота H_3PO_4	100—120
Температура, °С	15—25
pH	0,8—1,0
Плотность тока D_K , А/дм ²	0,5—0,6

После длительного кипячения при изготовлении электролит стабилен и имеет выход по току 30—35%. Полученные покрытия могут иметь толщину до 15 мкм и более, микротвердость около 600 кгс/мм² по прибору ПМТ-3 и отражательную способность 65—70%.

Контактное осаждение платины может производиться из различных хлоридных растворов. Так, для покрытия медных деталей применяют раствор, содержащий 7 г/л хлористой платины и 250 мл/л соляной кислоты. Процесс идет при температуре 65° С со скоростью до 1 мкм/мин с получением толщины до 6 мкм. Применяется также раствор, содержащий 40 г/л хлорплатината аммония $(NH_4)_2PtCl_6$ и 320 г/л хлористого аммония NH_4Cl . Осаждение ведут при температуре 70—100° С и длительности процесса до 60 мин. Видоизмененный раствор содержит

10 г/л хлорной платины $PtCl_4$ и 200 г/л хлористого натрия $NaCl$. Осаждение ведут в кипящем растворе.

Регенерацию отработанных электролитов и извлечение платины из промывных вод производят путем пропуска сероводорода через растворы, подкисленные соляной кислотой. При прокаливании полученный осадок сернистой платины восстанавливается до металла.

Удаление платиновых покрытий с поверхности деталей легко происходит при их завешивании в платиновый электролит в качестве анода с применением серебряных или графитовых пластин в качестве катодов.

22. ОСАЖДЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ

Палладий — серебристо-белый металл с плотностью $12,0 \text{ г/см}^3$ и температурой плавления 1554°C . Электрическая проводимость палладия почти в 7 раз ниже, чем серебра, но в отличие от серебра она неизменна в течение длительного времени, даже при нагревании до 300°C . При более высоких температурах поверхность металла покрывается коричневым налетом окислов. Гальванически осажденный палладий характеризуется высокой твердостью, уступающей лишь хромовым и родиевым покрытиям. Обладает высокой способностью к насыщению водородом. Атомная масса 106,7. В соединениях двухвалентен и четырехвалентен. Растворим в азотной кислоте, слабо в соляной кислоте и хорошо растворим в царской водке. Электрохимический эквивалент палладия Pd^{2+} 1,99 г/(А·ч) и стандартный электродный потенциал $+0,83 \text{ В}$. Металлический палладий Пд 99,7 или Пд 99,8 поставляется нашей промышленностью по ГОСТ 13462—68.

Благодаря своим физико-химическим свойствам палладий широко применяется во многих областях электротехнической промышленности для электрических контактов с неизменной электрической проводимостью и осаждается с прочным сцеплением на меди и ее сплавах и на серебре. Износостойкость палладиевых покрытий в 20 раз выше, чем серебряных. Палладирование применяют также для получения металлических зеркал с высокой отражательной способностью.

Для повышения износостойкости и защиты от коррозии толщина покрытий составляет 3—5 мкм, а для декоративных целей — 0,5—2 мкм. Палладий осаждают на медь или на серебро. При осаждении на другие металлы

в качестве подслоя необходимо покрытие медью или серебром.

Из электролитов палладирования получили применение фосфатные, нитритные и амиохлоридные. Для всех этих электролитов основной солью является хлористый палладий, поставляемый нашей промышленностью (МРТУ 6-09-1502—72).

В лабораторных условиях получают хлористый палладий H_2PdCl_4 , переходящий после многократного выпаривания с HCl в красновато-бурые кристаллы $PdCl_2 \times \times 2H_2O$. Для получения его мелко нарезают металлический палладий, помещают его в фарфоровую чашку, заливают крепкой азотной кислотой и нагревают до кипения на песчаной бане. Дальнейшее растворение ведут с добавками царской водки до полного перехода металла в раствор солей. После выпаривания избытка раствора до слабовлажного кристаллического состояния вводят добавки соляной кислоты с плотностью $1,19 \text{ г/см}^3$ и несколько раз выпаривают почти досуха. Полученные кристаллы хлористого палладия используют для дальнейшего составления электролитов.

Хлористый палладий легко можно также получить путем анодного растворения металлического палладия в соляной кислоте. Электролит получают разбавлением крепкой соляной кислоты водой в соотношении $1:1$, после чего завешивают аноды из палладия и переводят металл в раствор хлористого палладия при температуре $15-25^\circ C$ и анодной плотности тока $5-10 \text{ А/дм}^2$.

Для приготовления фосфатного электролита растворяют в воде хлористый палладий, приливают к нему бензойную кислоту и полученную смесь вводят небольшими дозами при помешивании в горячий раствор фосфатов.

Фосфатный электролит используют со следующими составом (г/л) и режимом осаждения:

Хлористый палладий $PdCl_2 \cdot 2H_2O$	30
Двузамещенный фосфат натрия $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	100
Двузамещенный фосфат аммония $(NH_4)_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	50
Бензойная кислота C_6H_5COOH	2,5
Температура, $^\circ C$	70—80
Плотность тока D_K , $A/дм^2$	0,7
pH	6,5—7,0
Выход по току η_K , %	90

Процесс ведется с использованием нерастворимых графитовых или палладиевых анодов. Этот же состав электролита пригоден и для колокольных ванн. Покрытия при толщине до 10 мкм получаются плотными и блестящими.

Корректирование электролита по составу производят главным образом хлористым палладием, растворенным предварительно в отобранной дозе электролита при нагревании. Технологический процесс палладирования деталей из меди и ее сплавов заключается в химическом обезжиривании щелочными растворами, травлении в смеси азотной и серной кислот, палладировании и промывке в непроточной (дистиллированной) воде с целью улавливания солей палладия.

Палладирование деталей из константана производят по указанной выше схеме, но с заменой травления декапированием в 15%-ном растворе серной кислоты.

Для палладирования вольфрамовых контактов их предварительно обезжиривают в спирте, затем производят анодное травление в 25%-ном растворе едкого натра при 80°С и плотности тока 10—12 А/дм² в течение 1—3 мин.

После этого детали промывают в горячей воде, декапируют в соляной кислоте, разбавленной 1:1, и после промывки в воде завешивают в ванну палладирования и анодно обрабатывают в течение 0,5 мин при $D_a = 0,1$ А/дм². Затем переключают полюса и покрывают детали палладием в фосфатном электролите.

Нитритные электролиты характеризуются возможностью использования растворимых палладиевых анодов. Так, для одного из них предложены следующие состав (г/л) и режим покрытия:

Хлористый палладий $PdCl_2 \cdot 2H_2O$	5—10
Нитрит натрия $NaNO_2$	15—20
Хлористый натрий $NaCl$	40—50
Борная кислота H_3BO_3	25—30
Температура, °С	50
Плотность тока D_k , А/дм ²	0,1—1
pH	5,6—6,5
Выход по току η_k , %	40—50

В качестве анодов завешивают пластинки из палладия и из графита с соотношением поверхностей 2:1. Покрытия толщиной до 2 мкм получаются блестящими.

Благодаря исследованиям Л. И. Каданера приготовление нитритных электролитов также легко осуществляется за 3—4 ч путем анодного растворения металлического палладия в нитритном электролите, содержащем все компоненты, кроме хлористого палладия, и подкисленном соляной кислотой до концентрации 10—15 мл/л. При анодной плотности тока 1—2 А/дм² и температуре 25—50° С растворение анодов и образование хлористого палладия идет с выходом по току 100%. Повышение концентрации хлористого палладия в электролите может контролироваться путем наблюдения за изменением окраски электролита. Так, при концентрации хлористого палладия 1 г/л в пересчете на металл электролит приобретает зеленоватый оттенок, при 4 г/л цвет электролита становится желто-зеленым, а при 8 г/л — желтым. Дальнейшее повышение концентрации приводит к появлению оранжевого и красно-коричневого цветов.

После растворения палладия электролит корректируют по содержанию нитрита натрия и по величине рН, после чего приступают к его эксплуатации. Этот способ получения хлористого палладия гораздо проще, быстрее и экономичнее, чем получение PdCl₂ путем растворения металла в царской водке, так как потери металла при этом отсутствуют.

С целью интенсификации процесса можно применять также аминохлоридный электролит, для которого рекомендуются следующие состав (г/л) и режим покрытия:

Тетраминхлорид палладия Pd (NH ₃) ₄ Cl ₂ в пересчете на металлический Pd	35
Аммиак водный 25%-ный	55
Хлористый аммоний NH ₄ Cl	18
Температура, °С	15—25
рН	8,5—9,5
Плотность тока D _к , А/дм ²	1—2
Выход по току η _к , %	98

В качестве нерастворимых анодов применяют палладиевые пластинки с соотношением площадей к катоду 3 : 1. Электролит обладает хорошей рассеивающей способностью. Покрытия с толщиной до 5 мкм получаются блестящими, эластичными и имеют хорошее сцепление с основой.

При составлении электролита исходят из хлористого палладия, получение которого для всех видов электролитов указано выше.

Для этой цели полученный хлористый палладий растворяют в соляной кислоте с плотностью $1,19 \text{ г/см}^3$, разбавленной водой в соотношении 1 : 4. Раствор подогревают до $70\text{--}90^\circ \text{C}$ и в него постепенно при перемешивании приливают 25%-ный раствор аммиака до растворения кирпично-красного кристаллического осадка. В полученный желто-зеленый раствор тетраминхлорида палладия добавляют по расчету хлористого аммония, после чего разбавляют дистиллированной водой до рабочего уровня ванны. Для повышения стабильности электролита в него вводят малеиновый ангидрид в количестве $0,10\text{--}0,15 \text{ г/л}$, после чего электролит прорабатывают на случайных катодах и приступают к работе.

Палладиование деталей из меди и ее сплавов производят по схеме технологического процесса, указанной для фосфатного электролита. Серебряные детали, если их серебрение было произведено ранее, обезжиривают в слабощелочном растворе, после чего промывают в воде и декапируют в растворе цианистого натрия с концентрацией его $50\text{--}70 \text{ г/л}$ и с добавкой сегнетовой соли в количестве 20 г/л .

Для корректировки истощенного электролита по составу, в него приливают по расчету концентрированный раствор тетраминхлорида палладия с содержанием его $100\text{--}150 \text{ г/л}$ в пересчете на металл. Этот раствор не должен содержать хлористого аммония, который вводят отдельно. Затем рН электролита доводят до рабочего значения аммиаком.

Процесс ведется с использованием нерастворимых графитовых или палладиевых анодов. Этот же состав электролита пригоден и для колокольных ванн.

Покрытия при толщине до $1,5 \text{ мкм}$ получаются плотными и блестящими. Для сохранения блестящего вида покрытий при толщине до $7\text{--}8 \text{ мкм}$ следует повышать температуру электролита до $80\text{--}90^\circ \text{C}$. Покрытия с толщиной $3\text{--}5 \text{ мкм}$ практически беспористы. Снижение концентрации палладия в электролите допускается не ниже 25 г/л , после чего покрытия становятся матовыми, затем темными с одновременным падением выхода по току. Корректировку электролита по составу производят

главным образом хлористым палладием, растворенным предварительно в отобранной дозе электролита при нагревании.

Регенерацию палладия из электролита производят осаждением диаминоклорида палладия соляной кислотой. Полученный осадок промывают, сушат, нагревают в тигле до образования черной окиси палладия, после чего прокаливают в муфеле при 1000°C 20—30 мин до получения металлического палладия.

Из остальных электролитов следует упомянуть о сульфаминовом и об электролите на основе моноэтаноламина. Первый электролит разработан Л. И. Каданером и имеет следующие состав (г/л) и режим работы:

Хлористый палладий в пересчете на металл	10—15
Хлористый аммоний	50—70
Сульфаминовая кислота	80—100
Нитрит натрия	50—70
Аммиак до рН	8,5—9
Температура, $^{\circ}\text{C}$	35—40
Плотность тока $D_{\text{к}}$, А/дм ²	0,5—1,0

Для получения хлористого палладия металлический палладий анодно растворяют в хлористом аммонии, после чего добавляют остальные компоненты. Моноэтаноловый электролит разработан К. П. Баташовым и содержит следующие компоненты (в г/л) и режим работы:

Хлористый палладий	30
Моноэтаноламин	60
Сернокислый аммоний	25
Температура, $^{\circ}\text{C}$	15—25
Плотность тока $D_{\text{к}}$, А/дм ²	0,3
Выход по току $\eta_{\text{к}}$, %	90—95

Аноды нерастворимые из платинированного титана. Отмечается высокая рассеивающая способность электролита и блеск покрытий.

23. ОСАЖДЕНИЕ РОДИЯ

Родий — серебристо-белый металл с плотностью $12,44\text{ г/см}^3$, температурой плавления 1966°C и температурой кипения 4500°C . Твердость отожженного металлургического родия невысока и составляет около 100 кгс/мм^2 , но гальванически осажденный родий имеет твердость до $800\text{—}900\text{ кгс/мм}^2$, что, видимо, связано

с включением водорода и других примесей в состав осадка. Высокая твердость и износостойкость родиевых покрытий сочетается с наличием значительных внутренних напряжений, вызывающих появление сетки трещин при гальваническом осаждении родия, особенно в слоях с большой толщиной.

В отличие от серебра родиевые покрытия не тускнеют и не окисляются при длительной эксплуатации на воздухе и при наличии агрессивных сред, что позволяет сохранять переходное электрическое сопротивление контактов неизменным. Родиевые покрытия обладают красивым внешним видом, а по коэффициенту отражения световых волн занимают второе место после серебряных (75—80%), сохраняя его длительное время постоянным. Поэтому родиевые покрытия применяют для защиты серебряных зеркал и отражателей от потускнения.

Родий в химических соединениях, применяемых в гальванотехнике, трехвалентен. Его атомная масса 102,91, а электрохимический эквивалент равен 1,28 г/(А·ч). Родий нерастворим в щелочах и во всех кислотах органических и неорганических и даже в царской водке. Растворим он лишь в концентрированной серной кислоте и в расплавленном бисульфате калия KHSO_4 . Металлический родий марки Рд 99,7 поставляется по ГОСТ 13098—67 и содержит 0,3% примесей благородных металлов. Кроме того, технические условия на поставку полос из металлического родия указаны в ГОСТ 8399—67, а сортамент полос из родия дан в ГОСТ 8398—57. Аффинированный родий в порошке, пригодный для приготовления электролитов, поставляется по ГОСТ 12342—66.

Из электролитов для осаждения родия наибольшее применение получили серноокислые, фосфорноокислые, а также возможно осаждение родия из аминохлоридных, борфтористоводородных, сульфаминовых и хлоридных электролитов.

Наиболее изучены серноокислые электролиты. Исследования В. И. Лайнера и Ю. А. Величко, Л. И. Каданера, А. Г. Самарцева, Н. Н. Акимовой и А. И. Квят позволили определить составы и режимы осаждения родия из этих электролитов. Электролиты просты по составу и содержат лишь серноокислый родий и серную кислоту. Но, несмотря на кажущуюся простоту состава, электролиты могут содержать различные комплексы ро-

дия, что сразу сказывается на качестве покрытий. Так, сульфат родия желтого цвета отвечает формуле $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ и из него осаждение металлического родия происходит в виде светлых и компактных покрытий, тогда как из красного сульфата $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$ осаждается лишь черный рыхлый порошок, что, видимо, связано со структурным строением их формул.

Л. И. Каданер и Т. А. Дик разработали простую и экономичную технологию составления серноокислых и фосфорноокислых электролитов путем растворения металлического родия в разведенных растворах серной или ортофосфорной кислот путем пропускания переменного электрического тока через родиевые электроды. Сущность этого процесса заключается в том, что пассивная пленка на поверхности родия, мешающая его растворению, периодически разрушается в моменты, отвечающие катодному процессу.

В результате этого явления в анодные периоды некоторое количество металла успевает перейти в раствор до наступления пассивации. Для приготовления электролита составляют раствор серной или фосфорной кислоты с концентрацией 50—60 г/л, как это предусмотрено составом электролита, погружают в него родиевые электроды и включают переменный ток промышленной частоты, т. е. 50 Гц. Плотность тока для серноокислого электролита поддерживают в пределах 15—30 А/дм², а для фосфорно-кислого — 12—20 А/дм². Выход по току весьма невелик и составляет обычно 0,15—0,30%, но при подборе плотности тока, температуры и частоты тока выход по току может быть доведен до 1—3%. Это же способ может быть применен и для корректировки указанных электролитов солями родия.

Так, для получения родиевых покрытий толщиной до 20 мкм, характеризующихся малыми напряжениями, прочным сцеплением с основным металлом и отсутствием сетки микротрещин, Л. И. Каданер рекомендует готовить серноокислый электролит так: в раствор серной кислоты с концентрацией 50 г/л вводят 30%-ный раствор перекиси водорода в количестве 1—1,5 г/л. Этот раствор заливают в U-образный стеклянный сосуд со впаянными в стенки платиновыми проволоками. Пластины металлического родия предварительно активируют в растворе соляной кислоты, разбавленной 1:1, при 15—25° С,

обрабатывая их переменным током с частотой 50 Гц при плотности тока 50 А/дм² в течение 5—10 мин. Затем пластины помещают в U-образный сосуд, подключают их в качестве электродов и ведут растворение при 20°С переменным током до требуемой концентрации родия. Полученный электролит кипятят 3—4 ч до удаления следов перекиси водорода.

Гальваническое осаждение родия ведут при 15—25°С и плотности тока 1—5 А/дм² с нерастворимыми анодами из платины или родия и со встряхиванием катодной штанги 120—180 раз в минуту.

Для получения плотных и светлых покрытий рекомендуются следующие электролит (г/л) и режим работы:

Родий сернокислый в пересчете на металл	2—3
Серная кислота	40—60
Температура, °С	15—25
Плотность тока D_k , А/дм ²	1,5—2
Выход по току η_k , %	30—40

Уменьшение количества трещин и снижение внутренних напряжений можно также эффективно осуществлять путем осаждения родия импульсно-реверсивным током, как это показали исследования К. М. Науменко [и Л. И. Каданера [4].

При осаждении постоянный ток состоял из ряда последовательных и одинаковых по величине синусоидальных импульсов с частотой 50 Гц.

Оптимальный режим осаждения заключался в выдерживании деталей на катоде в течение первых 1—1,5 мин, после чего осуществлялся переход на импульсно-реверсивный режим с плотностью тока $D_k = 2,0 \div 2,5$ А/дм², катодным периодом 20 с и анодным 1 с.

Полученные покрытия характеризуются высокой степенью блеска, малыми внутренними напряжениями и почти полным отсутствием трещин.

Хорошие результаты были также получены при исследовании борфтористоводородных и сульфаматных электролитов с различным соотношением компонентов.

Особо следует остановиться на осаждении родия из аминоклоридного электролита. Проведенными лабораторными исследованиями [10] установлено, что электролит содержит лишь одну аминоклоридную соль родия $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ с концентрацией Rh^{3+} около 4 г/л

в пересчете на металл. Для составления электролита на каждый литр берут 12 г $RhCl_3 \cdot 12H_2O$ и растворяют их в 100 мл дистиллированной воды, подогревают полученный раствор до 40—50° С и при энергичном перемешивании обрабатывают избытком 25%-ного водного аммиака. Смесь раствора с темно-красным осадком ставят на водяную баню и выдерживают при 90—95° С до перехода осадка в аммиачный комплекс лимонно-желтого цвета и удаления избытка аммиака. Реакция образования комплекса идет по уравнению



Полученный раствор доливают горячей дистиллированной водой до 1 л, корректируют величину рН в пределах 9 и приступают к эксплуатации электролита по следующему режиму:

Температура, °С	70—80
Плотность тока D_k , А/дм ²	10

В качестве нерастворимых анодов используют либо листовой родий с соотношением анодной площади к катодной 5 : 1, либо пластины спектрально чистого графита.

Для электролита необходимы механическое перемешивание и периодическое фильтрование. Корректировка электролита заключается в поддержании концентрации Rh^+ и величины рН. Полученные покрытия имеют светлую и блестящую поверхность, мелкокристаллическую структуру и микротвердость около 850 кгс/мм². Общим для всех электролитов родирования является высокая чувствительность ко всяким примесям и загрязнениям. Поэтому электролиты готовят лишь из химически чистых препаратов, не допуская каких-либо добавок органического происхождения.

Не допускается также изоляция подвесок и деталей лаками и пластмассами. Монтаж деталей целесообразнее всего осуществлять на медной проволоке. Электролит рекомендуется систематически подвергать кипячению и обработке активированным углем не реже одного раза в неделю. † †

Корпус ванны следует изготовить из стекла или фарфора, но не из пластмасс и снабдить его подогревающим и перемешивающим устройствами. В нерабочее время ванна закрывается крышкой.

Регенерацию родиевых солей из электролитов производят, осаждая родий на медную фольгу, которую затем растворяют в азотной кислоте. Также поступают с монтажной медной проволокой и с забракованными деталями. Мелкие чешуйки металлического родия или порошок металла промывают водой, сушат и механически измельчают в ступке.

Порошок металлического родия тщательно смешивают с трехкратным по весу количеством перекиси бария и спекают полученную смесь в фарфоровом тигле при 900°C в течение 4 ч. Спекшуюся массу обрабатывают соляной кислотой, упаривают до удаления избытка кислоты, разбавляют водой и удаляют из раствора соли бария добавками серной кислоты по каплям. Полученный раствор RhCl_3 используют для приготовления электролита.

Регенерацию солей родия из промывных ванн улавливания производят путем усреднения вод до $\text{pH} = 7$ и упаривания воды до получения раствора соли, которую можно выделить в виде $\text{Rh}(\text{OH})_3$.

24. ОСАЖДЕНИЕ ОСМИЯ

Осмий—металл синевато-серого цвета. Его плотность $22,5 \text{ г/см}^3$ и температура плавления 2700°C . Атомная масса осмия $190,2 \text{ г/см}^3$, а валентность 2, 3, 4, 8. Стандартный электродный потенциал $\text{Os}^{8+} + 0,02 \text{ В}$ и электрохимический эквивалент $0,88 \text{ г/(А}\cdot\text{ч)}$. Он устойчив к действию кислот, не содержащих кислород при $18\text{—}25^{\circ}\text{C}$. Концентрированная азотная кислота растворяет осмий с образованием осмиевой кислоты. Так, один из электролитов для осаждения осмия имеет следующие состав (г/л) и режим работы:

Осмий (в виде осмиевой кислоты)	1,8
Трилон Б	10,0
Виннокислый калий-натрий (сегнетова соль)	60
Температура, $^{\circ}\text{C}$	50—60
Плотность тока D_K , А/дм^2	26

Осаждение производят на медь с нерастворимыми анодами из платины.

Второй электролит предложен Л. И. Каданером [5]. Для его приготовления металлический осмий электролитически растворяют в соляной кислоте с применением

переменного тока промышленной частоты в 50 Гц. Для этой цели следует пользоваться специальной установкой, представленной на рис. 5. Эта установка является универсальной и пригодна для растворения всех порошкообразных металлов платиновой группы в любых кислотах, служащих основанием при составлении электролита, соляной, серной, фосфорной, сульфаминовой и др. Установка состоит из H-образного стеклянного сборника, наполненного кислотой. В нижние отсеки сборника засыпают порошок или пластины растворяемого металла. Через горловины сборника пропущены графитовые стержни, подводящие переменный ток. Для устранения возможности улетучивания соляной кислоты в пробки горловины введены обратные холодильники. Для поддержания заданной температуры установка смонтирована на водяной бане. Для растворения осмия плотность переменного тока можно изменять от 25 до 150 А/дм². После получения заданной концентрации соли раствор кипятят 10—20 мин до получения вишнево-красного цвета раствора. Для осаждения осмия принят следующий состав электролита (в г/л):

Солянокислая соль осмия в пересчете на металл	0,5—10
Соляная кислота (плотность 1,19 г/см ³)	50—200
Хлористый аммоний	40—200
Аммиак 25%-ный	До рН 1—1,5

Рабочая температура может колебаться в пределах от 20 до 100° С, а катодная плотность тока — от 0,2 до 20 А/дм². Процесс ведут на нерастворимых анодах, получая в зависимости от выбранной плотности тока блестящие, полублестящие или матовые покрытия осмием толщиной до 1—2 мкм.

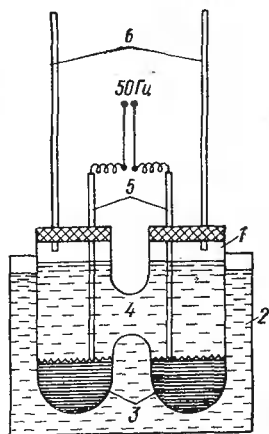


Рис. 5. Схема установки для растворения благородных металлов переменным током:

- 1 — H-образный сборник;
- 2 — водяная баня; 3 — порошок растворяемого металла; 4 — электролит; 5 — графитовые электроды; 6 — обратные холодильники

25. ОСАЖДЕНИЕ ИРИДИЯ

Иридий — серебристо-белый металл с плотностью 22,4 г/см³ и температурой плавления 2440° С.

Теплопроводность иридия в 5 раз ниже, а электрическая проводимость в 3,3 раза ниже, чем у серебра. Атомная масса его 193,1. Химически наиболее устойчивы его четырех- и трехвалентные соединения. Электрохимический эквивалент Ir⁴⁺ 1,801 г/(А·ч). Иридий химически устойчив в минеральных и органических кислотах и слабо растворим в царской водке. При действии хлора иридий образует смесь четырех- и треххлористого иридия. При растворении в соляной кислоте IrCl₄ переходит в кислоту H₂IrCl₆, которая с избытком хлористого аммония образует хлориридат аммония (NH₄)₂IrCl₆ — черные кристаллы с растворимостью в воде не выше 13 г/л.

Иридий различных марок выпускается нашей промышленностью по ГОСТ 13099—67. Сортамент полос и пластин из иридия для нерастворимых анодов приведен в ГОСТ 8398—57, а технические условия на их поставку — в ГОСТ 8399—57. Для составления электролита можно использовать аффинированный иридий в порошке, поставляемый по ГОСТ 12338—66.

Гальванические покрытия иридием отличаются значительной твердостью и стойкостью к окислению при высоких температурах. В связи с химической стойкостью и трудностью перевода металлического иридия в растворимые соли большой интерес представляет способ приготовления электролитов для осаждения иридия путем растворения металлического иридия в кислотах при воздействии переменного электрического тока промышленной частоты (см. стр. 66).

Для получения хлористого электролита пластины из металлического иридия завешивают в качестве электродов в электролит, состоящий из соляной кислоты с концентрацией ее 40 г/л. Процесс электролитического растворения ведут при 20° С и плотности тока 20—30 А/дм² с частотой 50 Гц. При этом выход по току достигает 2,5—2,8%.

В растворе серной кислоты при плотности тока 15 А/дм² выход по току достигает 4%. Концентрацию солей иридия при растворении его переменным током можно доводить до 40 г/л в пересчете на металл.

Работами И. Е. Гуревича установлен состав электролита, позволяющий получать слой иридия толщиной 1—

2 мкм. Для электролита рекомендованы следующие состав (г/л) и режим осаждения:

Хлоририд аммония $(\text{NH}_4)_2 \text{IrCl}_6$	6—8
Серная кислота H_2SO_4	0,6—0,8
Температура, °С	18—25
pH	1,4—1,7
Плотность тока D_K , А/дм ²	0,1
Выход по току η_K , %	23—30

В качестве анодов применяют платину.

Для составления электролита в отмеренное количество воды вводят по расчету серную кислоту, подогревают раствор до 60—70° С, после чего вводят хлоририд аммония малыми дозами при энергичном перемешивании. При этом каждая последующая доза добавляется только после полного растворения предыдущей. При указанном режиме осаждения получаются светлые, а на полированной поверхности — блестящие осадки иридия.

26. ОСАЖДЕНИЕ РУТЕНИЯ

Рутений — серебристо-белый металл, обладающий высокой хрупкостью. Его плотность 12,2 г/см³ и температура плавления 2450° С. Он обладает твердостью 220 кгс/мм и удельным электрическим сопротивлением $14,5 \cdot 10^6$ Ом/см. В химических соединениях рутений имеет валентность 3,4 и 8. Электрохимический эквивалент трехвалентных соединений рутения равен 1,26 г/(А·ч). Рутений нерастворим в щелочах и кислотах, и даже царская водка слабо воздействует на него. Гальваническое покрытие рутением может применяться для электрических контактов в силу своих твердости, износостойкости и низкого переходного сопротивления.

Для гальванического осаждения рутения разработан ряд электролитов, в том числе хлоридные, сульфаминные, нитрозохлоридные и др.

Наиболее простыми, как по способу приготовления, так и по составу являются хлоридные электролиты, разработанные Л.И. Каданером. Для приготовления электролита в стеклянную ванночку насыпают расчетное количество порошка металлического рутения и заливают его соляной кислотой с концентрацией $\text{HCl} = 35 \div 40$ г/л (1Н) в количестве, отвечающем заданному объему электро-

лита. Для ускорения процесса растворения порошок рутения разделяют на две части стеклянной переборкой по дну ванны и вводят в каждое из отделений ванны

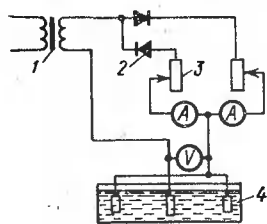


Рис. 6. Электрическая схема питания гальванической ванны асимметрическим переменным током:

1 — понижающий трансформатор; 2 — диоды; 3 — реостаты; 4 — гальваническая ванна

по платиновому электроду, погружая их в порошок и надежно изолируя участки электродов, соприкасающиеся с электролитом. Электроды подключают к источнику переменного тока с промышленной частотой 50 Гц и электролитически растворяют рутений при температуре 25—30° С и плотности тока 50 А/дм².

Этот способ обеспечивает высокую скорость растворения рутения (до 8 г/л в пересчете на металл за 24 ч) и минимальные потери металла при растворении. Он пригоден для растворения рутения в соляной, серной, сульфаминовой и других кислотах.

Для хлористого электролита рекомендуются следующие состав (г/л) и режим работы:

Хлористый рутений в пересчете на металл	2—3,5
Соляная кислота	35—40
Температура, °С	15—25

Осаждение металла ведут при использовании асимметричного переменного тока частотой 50 Гц и при соотношении катодной и анодной плотностей тока 3 : 1. Так, при катодной плотности тока 50 А/дм² анодная плотность составляла 17 А/дм². Электрическая схема питания ванны асимметрическим переменным током приведена на рис. 6. Как видно из схемы, направление тока меняется с помощью диодов, включенных в рабочую сеть в противоположных направлениях. Реостаты, последовательно соединенные с диодами, дают возможность подбирать любые соотношения плотностей катодного и анодного тока.

Выход по току η_k при этом режиме составляет около 2%. Покрывтия на меди, латуни, серебре и платине получаются светлые, матовые с толщиной до 12—15 мкм и твердостью по прибору ПМТ-3 до 1225 кгс/мм². Для

уменьшения потерь металла при электролизе в связи с образованием летучей и ядовитой четырехокиси рутения, катодное и анодное пространство рекомендуется разделять диафрагмой.

В лаборатории Ленинградского политехнического института, руководимой Б. П. Юрьевым, осаждение рутения производится из сульфаматного электролита со следующими составом (г/л) и режимом работы:

Сульфамат рутения $\text{Ru}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_3$ в пересчете на металл	4—7
Сульфаминовая кислота $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$	45—55
Температура, °C	70
Плотность тока D_K , А/дм ²	5—10
Выход по току η_K , %	12—13

Нерастворимые аноды из платины. Толщина слоя рутения за 30 мин электролиза составляет 3—5 мкм.

Составление электролита производится путем сплавления порошка рутения со щелочью и окислителем (на 1 г рутения 8 г едкого калия и 2,5 г KNO_3). Полученный $\text{Ru}(\text{OH})_3$ растворяют в сульфаминовой кислоте.

Растворение рутения для этого электролита можно производить и с помощью переменного тока, как это указано для хлоридного электролита.

В одном из электролитов с сульфаминовой кислотой рутений вводится в электролит в форме нитрозохлорида в количестве до 4 г/л в пересчете на металл*.

С. Я. Грилихес и Д. С. Исакова [2] рекомендуют осаждение рутения из нитрохлоридного электролита со следующими составом (г/л) и режимом осаждения:

RuNOCl_3 в пересчете на металлический рутений	4—5
Серная кислота H_2SO_4	5—15
Температура, °C	65—70
Плотность тока D_K , А/дм ²	1,0—1,5
Выход по току η_K , %	10—15

Из этого электролита получают светлые и плотные покрытия толщиной до 6 мкм.

* В работе Н. М. Шмелевой приводится электролит, в котором в качестве основной соли использовался гидроксилорид рутения $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$.

IV ОСАЖДЕНИЕ ПРОЧИХ РЕДКИХ И РАССЕЯННЫХ МЕТАЛЛОВ

27. ОСАЖДЕНИЕ ИНДИЯ

Индий — мягкий, пластичный металл, с плотностью 7,31 г/см³ и температурой плавления 155° С, атомная масса 114,8, электрохимический эквивалент 1,42 г/(А·ч). Индий растворим в серной, соляной и азотной кислотах.

Металлический индий поставляется в соответствии с ГОСТ 10297—75 марок 00, 0, 1 и 2. Для гальванического осаждения пригоден индий марки Ин-2, содержащий 99,96% чистого индия. Сернистый индий выпускается по ВТУ МГ УХП 457—60.

Покрытие индием и его сплавами со свинцом, цинком и медью применяют для получения металлических зеркал, а также как антифрикционное покрытие баббитовых подшипников скольжения в двигателях внутреннего сгорания, устойчивое против действия продуктов окисления смазочных масел. Осаждение индия можно производить из хлоридных, цианистых, сернистых, борфтористоводородных, кремнефтористоводородных, фенолсульфоновых, сульфаминовокислых и других электролитов.

А. А. Казаров и М. А. Лошкарев [6] рекомендуют для получения плотных, мелкозернистых и равномерных покрытий следующие состав (г/л) и режим работы электролита:

Хлористый индий	20—40
Хлористый натрий	30—60
Желатин	2
Тиомочевина	0,5
Температура, °С	15—25
pH	1,5—2,2
Плотность тока $D_{к}$, А/дм ²	До 1,5
Выход по току $\eta_{к}$, %	95—98

Аноды — индий.

К хлористым электролитам относится и высокотемпературный электролит, содержащий следующие компоненты (г/л):

Хлористый индий	20
Хлористый кальций	2300
Температура, °С	140
Плотность тока $D_{к}$, А/дм ²	0,5

После осаждения слоя индия заданной толщины рабочую температуру поднимают до 157° С, выключают ток и оплавливают полученное покрытие в течение 0,5 мин. Электролит готовят, разогревая кристаллический хлористый кальций до растворения в своей кристаллизационной воде, после чего вводят хлористый индий и соляную кислоту до полного растворения осадка. Оплавленные покрытия длительное время сохраняют способность к пайке.

Состав (г/л) и режим эксплуатации серноокислого электролита приведены ниже:

Серноокислый индий $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	50—70
Серноокислый натрий $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	10—15
Температура, °С	15—25
pH	2,0—2,7
Плотность тока D_K , А/дм ²	1—2
Выход по току η_K , %	60—80

Аноды — графит или металлический индий.

При получении борфтористоводородных электролитов предварительно готовят борфтористоводородную кислоту HBF_4 смешиванием борной и плавиковой кислот. В полученный раствор вводят кусочки металлического индия. Для ускорения растворения на каждый грамм металла приливают по 1—2 мл 30%-ного раствора перекиси водорода. Растворение индия в HBF_4 можно производить и электролитическим путем при D_a , равной 2—5 А/дм².

Для электролита применяются следующие состав (г/л) и режим работы:

$\text{In}(\text{BF}_4)_3$ в пересчете на металл	20—25
Борфтористоводородная кислота HBF_4 свободная	10—20
Борная кислота H_3BO_3	5—10
Клей столярный	1—2
Температура, °С	15—25
Плотность тока D_K , А/дм ²	2—3
Выход по току η_K , %	30—40

Аноды из металлического индия и из графита в соотношении 1 : 1. Скорость осаждения индия при плотности тока 2 А/дм² и выходе по току 30% составляет 11,7 мкм/ч.

Н. А. Марченко и Л. С. Ионычева [8] рекомендуют получать светлые и мелкокристаллические покрытия из

виннокислоаммиачного электролита со следующими составом (г/л) и режимом работы:

Сернокислый индий в пересчете на металл	20
Виннокислый натрий	250
Сернокислый аммоний	80
Хлористый натрий	80
Температура, °С	15—25
Плотность тока D_k , А/дм ²	До 3
Выход по току η_k , %	60—90
pH	9,0—10,5

Аноды — металлический индий. Доведение pH до указанных величин производится путем приливания 25%-ного водного аммиака в количестве 250 мл/л.

Для цианистых электролитов применяются следующие состав (г/л) и режим осаждения:

Ип (ОН) ₃ в пересчете на металлический индий	15—30
Цианистый калий KCN	140—160
Едкое кали KOH	30—40
Глюкоза	20—30
Температура, °С	15—35
pH	11
Плотность тока, А/дм ²	10—15
Выход по току, %	50—60

В качестве анодов можно применять графит, платину или нержавеющей сталь.

Для контактного осаждения индия на стальные детали применяется следующий состав раствора (г/л):

Хлористый индий	10—40
Хлористый аммоний	25—35
Температура, °С	15—25

При выдержке от 3 до 10 мин толщина покрытия может доходить до 5 мкм. При явлении гидролиза хлористого индия раствор подкисляют соляной кислотой до растворения осадка. Покрытие может быть использовано под пайку.

28. ОСАЖДЕНИЕ РЕНИЯ

Рений — серебристо-белый металл с плотностью 21 г/см³ и температурой плавления 3160° С. Рений пластичен; твердость его *HV* 250 кгс/мм², удельное электрическое сопротивление 21,1·10⁶ Ом·см при 20° С. На

воздухе не тускнеет. Рений нерастворим в HCl, HF и в H₂SO₄, растворим в HNO₃. Атомная масса 186,31. Стандартный потенциал +0,6 В. Электрохимический эквивалент 0,993 г/(А·ч). Гальванические покрытия рением применяются в электротехнике для покрытия термопар и как антикоррозионные покрытия при высоких температурах.

Электролиты для осаждения рения содержат перренат калия KReO₄, имеющий растворимость при 18°С — 9,5 г/л, при 28°С — 17,2 г/л и при 90° — 95 г/л. Перренат калия — белый кристаллический порошок. При отсутствии перрената электролиты можно готовить из металлического рения, который поставляется в виде порошка марки Ре-2 по РЭ ТУ 88—59.

Для осаждения рения наиболее целесообразно применить следующие электролит (г/л) и режим осаждения:

Перренат калия	15
Сернокислый аммоний	200
Температура, °С	70
Плотность тока D_k , А/дм ²	10—15
pH	1
Выход по току η_k , %	25—28

Аноды платиновые. Заданное значение pH получают путем приливания серной кислоты. Скорость осаждения доходит до 14—15 мкм/ч. Покрытия имеют светло-серый, блестящий вид. После осаждения 5—7 мкм полезно давать отжиг и затем производить осаждение снова.

Из электролитов известны также аммиачный и сернокислый. Состав (г/л) и режим работы аммиачного электролита следующие:

Перренат калия	1
Лимонная кислота	50
Аммиак	До pH=9,5
Температура, °С	70
Плотность тока, А/дм ²	8
Выход по току, %	2

Состав (г/л) сернокислого электролита и режим работы следующие:

Перренат калия	15
Серная кислота	12—15
Температура, °С	85—90
pH	0,9—1
Плотность тока D_k , А/дм ²	15
Выход по току η_k , %	15—19

В этом электролите получают плотные блестящие покрытия. Аноды нерастворимые платиновые.

Осаждение рения из электролитов с фтористоводородной кислотой осуществляется по нескольким вариантам. Так, для одного из электролитов приняты следующие состав (г/л) и режим осаждения:

Перренат аммония в пересчете на металл	5
Фтористоводородная кислота	25
Температура, °С	80
Плотность тока D_K , А/дм ²	10
Выход по току η_K , %	40

Осаждение ведут с нерастворимыми анодами и получают светлые и плотные покрытия.

Черный рений с коэффициентом светопоглощения 93—94%, осаждается из электролита со следующими составом (г/л) и режимом:

Перренат аммония в пересчете на металл	10
Плавиновая кислота	5
Едкий натр	20
Тиомочевина	0,01
Температура, °С	15—25
pH	7
Плотность тока D_K , А/дм ²	50

Этот электролит допускает широкие колебания pH от 3 до 11. Возможно электрохимическое осаждение рения и из расплава, содержащего 95% хлористого калия и 5% перрената калия. Процесс осаждения ведут при 850° С, применяя растворимые аноды из рения с плотностью тока 70 А/дм². Выход по току составляет 70%. При осаждении рения на медь электролиз необходимо вести в атмосфере инертного газа.

29. ОСАЖДЕНИЕ ГАЛЛИЯ

Галлий — металл светло-серого цвета с голубоватым оттенком. Его плотность 5,91 г/см³, температура плавления 29,8° С. Сверхпроводник при низких температурах. Атомная масса 69,72. Наиболее устойчив в трехвалентных соединениях. Нерастворим в HNO₃, слабо растворим в HCl и в H₂SO₄, хорошо растворим в царской водке, в HF и в NaOH. Электрохимический эквивалент Ga³⁺ 0,867 г/(А·ч). Металлический галлий поставляется по ТУ 05-37—69 с содержанием металла не менее 99,95%.

Покрyтия галлием применяются для получения оптических зеркал, в качестве металлической смазки для подшипников и для других целей [10]. Электролиты для осаждения галлия составляютcя на основе трехвалентных солей. Из кислых электролитов известны сернокислые, хлористые, борфтористые и сульфаминовые. Наиболее удовлетворительные результаты дает осаждение галлия из электролита со следующими составом (г/л) и режимом работы:

Хлористый галлий	50
Сульфаминовая кислота	100—150
Температура, °С	15—25
Плотность тока D_k , А/дм ²	80
Выход по току η_k , %	24

Величина рН корректируется аммиаком в пределах 1,5. Хорошие плотные покрытия толщиной до 20 мкм осаждаются из этого электролита со скоростью 7 мкм/мин непосредственно на медь, на латунь и на углеродистую сталь. На стали типа 0Х18Н10Т требуется осаждение подслоя никеля из солянокислого электролита.

Для приготовления щелочного электролита растворяют металлический галлий или Ga(OH)₃ в каустической соде NaOH из расчета 50 г металлического галлия на 1 л и ведут электролиз с небольшим избытком щелочи при 40—50° С и плотности тока $D_k = 0,5$ А/дм² с графитовыми анодами. Выход по току составляет около 35%.

К щелочным электролитам относится и пирофосфатный электролит, состав и режим для которого разработаны на кафедре электрохимии Ленинградского технологического института имени Ленсовета. Электролит составлялся путем введения хлористого галлия в подогретый до 60—70° С раствор пирофосфорнокислого калия. Величина рН при этом доводилась до 10,0—10,5 добавками едкого кали. Для осаждения светлых мелкокристаллических покрытий рекомендуются следующие состав (г/л) и режим электролита:

Хлористый галлий в пересчете на металл	10—13
Пирофосфат калия $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$	700—800

Процесс осаждения ведут при температуре 15—25° С без перемешивания с рН = 10,0÷10,5 и с плотностью

тока $D_k = 0,1 \div 0,2$ А/дм². Выход по току при этом составляет около 50%. В качестве нерастворимых анодов применялась платина.

30. ОСАЖДЕНИЕ ТАЛЛИЯ

Таллий — голубовато-серый ковкий металл. Его плотность 11,85 г/см³, температура плавления 303° С. Сверхпроводник при температуре — 270,7° С. Удельное электрическое сопротивление при 0° С равно $18 \cdot 10^6$ Ом·см. Таллий вдвое мягче свинца. Хорошо растворим в азотной кислоте и слабо — в серной. Атомная масса 204,39. В соединениях одновалентен и трехвалентен. Электрохимический эквивалент $Tl^+ = 7,625$ и $Tl^{3+} = 2,550$ г/(А·ч).

Металлический таллий выпускается по ЦМ ТУ 3244—56 и по ГОСТ 18337—73. Он токсичен, и хранение его следует производить под защитным покрытием.

Для гальванического осаждения таллия рекомендуются следующие состав (г/л) и режим работы:

Таллий сернокислый $Tl_2(SO_4)_3$	50—70
Клей столярный	1
Фенол	0,5
Температура, °С	15—25
Плотность тока D_k , А/дм ²	3
Выход по току η_k , %	96
pH	1

Аноды нерастворимые платиновые. Величину pH доводят до заданных значений приливанием серной кислоты.

31. ОСАЖДЕНИЕ ГЕРМАНИЯ

Германий — светло-серый металл с плотностью 5,32 г/см³ и температурой плавления 936° С. Его атомная масса 72,6 и электрохимический эквивалент 0,67 г/(А·ч). Растворяется в крепкой серной и в азотной кислотах и в царской водке. Поликристаллический зоноочищенный германий поставляется по ГОСТ 16154—70. Гальваническое осаждение германия, являющегося полупроводником, может применяться в радиоэлектронной промышленности. По исследованиям В. В. Остроумова [9], осаждение германия производится из неводного электролита, состоящего из 5%-ного раствора четыреххлористого германия $GeCl_4$ в этиленгликоле, при температуре 50—60° С и катодной плотности тока 20 А/дм².

В качестве анодов используют графитовые пластины. При указанном режиме германий осаждается в виде темно-серого покрытия с выходом по току η_k около 2%. Скорость осаждения составляет 1 мкм/ч.

Имеются также указания о получении весьма тонкослойных гальванических покрытий германием из водного электролита, содержащего 120 г/л едкого натра. Имеется описание водного электролита со следующими составом (г/л) и режимом работы:

Сернистый германий GeS_2	20
Едкое кали КОН	40
Сернистый натрий Na_2S	12
Температура, °С	30
Плотность тока D_k , А/дм ²	2,5

32. ОСАЖДЕНИЕ НИОБИЯ

Ниобий имеет плотность 8,55 г/см³ и температуру плавления 2500° С. Атомная масса ниобия 92,9. Стандартный электродный потенциал Nb —1,1 В и электрохимический эквивалент 1,15 г/(А·ч). Металлический ниобий (ГОСТ 16099—70 и ГОСТ 16100—70) хорошо растворим в смеси азотной и плавиковой кислот при подогреве*. Для гальванического осаждения ниобия проф. М. А. Шлугер предложил электролит на основе ниобиевой кислоты. Для составления электролита ниобиевую кислоту растворяют в плавиковой кислоте, после чего вводят остальные компоненты. Электролит, по исходным компонентам, имеет следующие состав (г/л) и режим работы:

Ниобиевая кислота	15—17
Плавиковая кислота	120—240
Фтористый аммоний	15—20
Формальдегид	7—15
Температура, °С	50±10
Плотность тока D_k , А/дм ²	15±5

Электролит требует предварительной проработки в течение 2 ч. Блестящие покрытия меняют оттенок от светло-серых до темно-серых с повышением температуры электролита и плотности тока. Выход по току составляет около 0,1%.

* Гальванические покрытия ниобием могут применяться в производстве сверхпроводников.

Второй электролит позволяет осаждать ниобий из неводных растворов пентахлоридов ниобия и составлен на основе органических растворителей. Для составления электролита пентахлорид ниобия, отвешенный из расчета 10—15 г/л электролита, растворяют в бензоле с образованием раствора оранжево-красного цвета. Затем в раствор добавляют по каплям амил, бутил или пропил-ацетат до полного растворения пентахлорида ниобия, что отмечается изменением цвета раствора до светло-желтого. В качестве последнего компонента вводят метанол, после чего электролит становится бесцветным и прозрачным. Электролит по исходным компонентам имеет следующие состав и режим работы:

Пентахлорид ниобия, г/л	10—15
Бензол, мл/л	500—600
Амилацетат, мл/л	20—30
Метанол, мл/л	300—500

Все растворители должны быть тщательно осушены, а готовый электролит выдерживают некоторое время для образования комплексных соединений, способных разряжаться на катоде. Готовый электролит весьма устойчив к гидролизу на воздухе. Процесс осаждения ниобия ведут при температуре $45 \pm 5^\circ \text{C}$ и катодной плотности тока $10 \pm 5 \text{ мА/см}^2$, применяя в качестве анодов ниобий, а катодов — железо. Соотношение площадей катода к аноду 1 : 7. Из указанного электролита при электролизе в течение 2 ч получают блестящие покрытия.

33. ОСАЖДЕНИЕ ВАНАДИЯ

Ванадий имеет плотность $6,11 \text{ г/см}^3$ и температуру плавления 1900°C . Атомная масса 50,94. Металлический ванадий растворяется в азотной и плавиковой кислотах, а также в концентрированной серной кислоте при нагревании. Стандартный электродный потенциал $V^{2+} -1,175 \text{ В}$ и электрохимический эквивалент $0,95 \text{ г/(А} \cdot \text{ч)}$. Для электрохимического осаждения ванадия из расплава предложены следующие состав (% по массе) и режим работы:

Дибромид ванадия	6—8
Бромистый калий	30—35
Хлористый натрий	25—30
Хлористый магний	17—21
Хлористый литий	12—16
Температура, $^\circ \text{C}$	500 ± 100
Катодная плотность тока; А/дм^2	0,1—50

Процесс осаждения ванадия ведут в герметическом электролизе, в среде очищенного аргона, с анодами из металлического ванадия. Толщина слоя покрытия может быть доведена до 2—3 мм при наличии плотной, беспористой структуры.

34. ОСАЖДЕНИЕ СУРЬМЫ

Сурьма — хрупкий металл серебристого цвета с плотностью $6,68 \text{ г/см}^3$ и температурой плавления 630°C . Атомная масса сурьмы 121,76, стандартный электродный потенциал $+0,20 \text{ В}$ и электрохимический эквивалент $1,51 \text{ г/(А}\cdot\text{ч)}$. Гальванические покрытия сурьмой могут быть использованы для частичной замены оловянных, так как легко поддаются пайке, для покрытия печатных радиотехнических схем, для замены кадмия при защите стальных деталей от коррозии в морских условиях и для других отраслей машиностроения.

Металлическая сурьма для анодов марки Су-0 поставляется в соответствии с ГОСТ 1089—73. Сурьма хорошо растворима в крепкой азотной кислоте и в царской водке. Окись сурьмы Sb_2O_3 в виде слегка желтоватого порошка с содержанием Sb_2O_3 не менее 97% поставляется по ЦМ ТУ 3243—52.

Для осаждения сурьмы существует несколько составов электролитов. Так, хорошие результаты дает осаждение из виннокислого электролита со следующими составом и режимом работы:

Сурьяновиннокислый калий, г/л	50—70
Сегнетова соль, г/л	3—5
Соляная кислота (плотность $1,19 \text{ г/см}^3$), мл/л	3—5
Формалин, мл/л	0,5—1
Температура, $^\circ\text{C}$	15—25
pH	1,75—1,90
Плотность тока $D_{\text{к}}$, А/дм ²	0,5—1,0
Выход по току $\eta_{\text{к}}$, %	95—98

В качестве анодов применяют литую сурьму марки Су-0. Электролит устойчив в эксплуатации, так как растворение анодов также идет с выходом по току, близким к 100%.

Сурьяновиннокислый калий готовят путем растворения окиси сурьмы Sb_2O_3 в винной кислоте с последующей нейтрализацией едким кали. Корректировку pH

производят соляной кислотой. Электролит требует предварительной проработки в течение 10—20 ч при плотности тока $0,25 \text{ А/дм}^2$. Отношение площади анодов к покрываемой поверхности следует поддерживать равным 4 : 1.

Толщину слоя сурьмы можно доводить до 200 мкм и более. Для скоростного осаждения сурьмы на одном из предприятий Ленинграда разработан электролит, который готовят из следующих исходных компонентов: 370 г металлической сурьмы растирают в ступке, просеивают через сито и заливают в фарфоровой чашке серной кислотой с плотностью $1,84 \text{ г/см}^3$ в количестве 817 г. Смесь подогревают при непрерывном помешивании до прекращения выделяющихся паров SO_3 и до образования однородной белой массы с тестообразной консистенцией. После этого рабочую ванну из винипласта заливают 444 мл 40 %-ной фтористоводородной кислоты HF и постепенно при перемешивании вводят полученную массу. Затем разбавляют полученную смесь, вводя в нее 370 мл дистиллированной воды, тщательно перемешивают и дают раствору отстояться несколько суток. Готовый электролит требует проработки при температуре $15\text{—}25^\circ \text{C}$ в течение 70—100 ч при плотности тока $D_k = 50 \div 60 \text{ А/дм}^2$ с анодами из сурьмы до получения хороших покрытий. Эксплуатация этого электролита производится при температуре $15\text{—}25^\circ \text{C}$ и плотности тока от 10 до 60 А/дм^2 . Аноды из сурьмы марки Су-0 литые с соотношением площадей анодов к покрываемой поверхности от 3 : 1 до 4 : 1. Выходы по току η_k и η_a близки к 100 %.

Гальваническое осаждение сурьмы высокой чистоты можно производить также из глицериново-щелочных электролитов. Для составления электролита применяют трехокись сурьмы Sb_2O_3 , которую отвешивают исходя из концентрации сурьмы в электролите $80 \pm 10 \text{ г/л}$ в пересчете на металл. Затем составляют раствор, содержащий 300 г/л глицерина и 50 г/л едкого кали или едкого натра, подогревают его до $60\text{—}70^\circ \text{C}$ и вводят в него трехокись сурьмы при перемешивании до полного ее растворения, на что требуется обычно около 0,5 ч. Осаждение сурьмы ведут с графитовыми анодами при рабочей температуре $40\text{—}50^\circ \text{C}$ и плотности тока $2\text{—}5 \text{ А/дм}^2$. Выход по току составляет около 100 %. Обеднение электролита сурьмой допускается до концентрации ее 25—30 г/л,

после чего в электролит вводят новую порцию трехоксида сурьмы и повторяют процесс вновь. Удельный расход глицерина составляет 0,25 кг и щелочи 0,15 кг на каждый килограмм осажденного металла.

35. ОСАЖДЕНИЕ ВИСМУТА

Висмут — металл серебристо-белого цвета, ковкий, с плотностью 9,8 г/см³ и температурой плавления 271° С. Удельное электрическое сопротивление его 115×10^{-6} Ом·см. Атомная масса 209,0. Электрохимический эквивалент трехвалентного висмута равен 2,6 г/(А·ч), и стандартный электродный потенциал равен +0,23 В.

Металлический висмут поставляется в соответствии с ГОСТ 10928—75, азотнокислый висмут $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ч. д. а. выпускается по ГОСТ 4110—75 и висмутат натрия $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ч. д. а. — по ГОСТ 4782—66. Висмут хорошо растворим в крепкой азотной кислоте. Соляная или серная кислота практически не действует на него. Висмут легко окисляется, образуя оксидную пленку черного цвета.

Для осаждения висмута применяют хлоридные, азотнокислые и борфтористоводородные электролиты.

Ниже приведены состав и режим работы электролита на основе висмутата натрия:

Висмутат натрия, г/л	70—100
Соляная кислота, мл/л	200—300
Клей столярный, г/л	2
Температура, °С	15—25
Плотность тока $D_{\text{к}}$, А/дм ²	До 2
Выход по току $\eta_{\text{к}}$, %	100

В качестве анодов применяется металлический висмут, который растворяется также с выходом по току, близким к 100%. Электролит готовят путем растворения NaBiO_3 в соляной кислоте с образованием NaBiCl_4 и с выделением хлора. Растворение производят под тягой при нагревании и перемешивании. Корректировка электролита производится в основном соляной кислотой. Покрытия толщиной до 30 мкм получают гладкими и блестящими.

Электролит на основе азотнокислого висмута имеет следующие состав и режим работы:

Азотнокислый висмут $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, г/л	15
Азотная кислота HNO_3 , мл/л	15—20
Температура, °С	15—20
Плотность тока $D_{\text{к}}$, А/дм ²	0,2
Выход по току $\eta_{\text{к}}$, %	100

В качестве нерастворимых анодов применяют платину. В начале процесса следует дать «толчок» тока. Покрытия получают гладкими и мелкокристаллическими. При повышении катодной плотности тока до 0,6—0,7 А/дм² качество покрытий сохраняется, но выход по току η_k падает на 90%. Отмечается хорошая рассеивающая способность электролита.

Борфтористо- и кремнефтористоводородные электролиты по своей характеристике не отличаются от приведенных выше.

Для получения толстослойных покрытий висмутом (порядка 100 мкм) разработан электролит на основе органических соединений. Электролит по исходным компонентам составляется из лимоннокислого висмута, трехзамещенного лимоннокислого натрия, сернокислого натрия и полиэтиленполиамины. Для толстослойных покрытий рекомендуется следующая концентрация его компонентов (г/л):

Лимоннокислый висмут	60
Лимоннокислый натрий	325
Сернокислый натрий	20
Полиэтиленполиамин	7,5

Для составления электролита заданное по расчету количество лимоннокислого натрия растворяют в половинном объеме воды, после чего подогревают полученный раствор до 50°С и раствором едкого натрия доводят величину рН до 14. Взвешенное количество лимоннокислого висмута вводят в раствор с перемешиванием до полного растворения. Затем вводят сернокислый натрий и полиэтиленполиамин, готовят отдельно раствор лимонной кислоты, доводят величину рН электролита до 7,5, заливают электролит водой до рабочего объема и приступают к работе. Рабочая температура электролита 25°С и катодная плотность тока 0,5 А/дм² при перемешивании. Получаемый слой висмута плотный, мелкокристаллический и полублестящий. Катодный выход по току 94%. Микротвердость покрытия 60 кгс/мм². Сцепление с медной основой прочное. Отмечается стабильность электролита в эксплуатации. Корректировку производят по результатам анализа, а добавки полиэтиленполиамины вводят через каждые 50 А·ч/л работы.

На основе органических соединений разработан и электролит [1] со следующими составом (г/л) и режимом работы:

Азотнокислый висмут	16—20
Трилон Б	150—170
Лимоннокислый аммоний	20—25
Клей столярный	2,5—3
Температура, °С	15—25
pH	9—9,5
Плотность тока D_K , А/дм ²	0,5—1

Осаждение ведут с нерастворимыми угольными анодами с выходом по току $\eta_K = 25\%$. Покрытие плотное, полублестящее, с микротвердостью 130·140 кгс/мм².

36. ОСАЖДЕНИЕ МЫШЬЯКА

Мышьяк — светло-серый металл с плотностью 5,7 г/см³ и температурой плавления 814° С при давлении 35 атм. На воздухе при нагревании мышьяк возгоняется не плавясь. Атомная масса 74,91. В соляной кислоте нерастворим. При обработке крепкой серной кислотой образуется мышьяковистая кислота H_3AsO_3 . Азотная кислота окисляет мышьяк в зависимости от условий в H_3AsO_3 или H_3AsO_4 . Стандартный электродный потенциал мышьяка +0,30 В, и электрохимический эквивалент 0,93 г/(А·ч), считая на трехвалентный мышьяк. Соединения мышьяка ядовиты.

Электролиты для гальванического осаждения мышьяка готовят на основе мышьяковистого ангидрида As_2O_3 , твердого фарфоровидного вещества, трудно растворимого в воде. Известны виннокислые и цианистые электролиты.

Для виннокислого электролита приняты следующие состав (г/л) и режим работы:

Мышьяковистый ангидрид As_2O_3	100
Сода каустическая NaOH	120
Сегнетова соль $KNaC_4H_4O_6$	100
Температура, °С	15—25
pH	8
Плотность тока D_K , А/дм ²	1—2
Выход по току η_K , %	100

Применяются нерастворимые аноды из пластины или графита. Корректировка электролита заключается в основном во введении добавок As_2O_3 для компенсации

металла, израсходованного на осаждение. Электролит отличается высокой рассеивающей способностью. Слой мышьяка осаждается блестящий, темно-серого цвета и с хорошей адгезией не только к металлам, но и к полупроводникам, например к германию.

Толщину покрытия можно доводить до 20 мкм. Хорошие результаты дает также осаждение мышьяка из раствора метаарсенита калия в глицерине при температуре 210° С и плотности тока $D_k = 8 \text{ А/дм}^2$. Для осаждения мышьяка на германий и кремний в Рязанском политехническом институте [7] разработан электролит также на основе метаарсенита калия. Для составления электролита элементарный мышьяк класса В₅ растворяют в химически чистой серной кислоте с плотностью 1,84 г/см³ при нагревании не свыше 200° С. Полученный осадок трехоксида мышьяка отделяют и затем растворяют в водном растворе химически чистого едкого калия. Образующийся метаарсенит калия с концентрацией 1 моль/л в пересчете на элементарный мышьяк и служит в качестве электролита для осаждения мышьяка. Процесс ведут при рабочей температуре 20° С с нерастворимыми анодами из платины и величиной рН = 8.

Покрытия, полученные из этого электролита при катодной плотности тока 1—2 А/дм², получаются гладкими с высокой прочностью сцепления с основой при толщине слоя до 50 мкм.

37. ОСАЖДЕНИЕ МАРГАНЦА

Марганец — металл серого цвета с красноватым оттенком, с плотностью 7,2 г/см³ и температурой плавления 1260. Легко растворим в кислотах. Атомная масса 54,93. Стандартный электродный потенциал — 1,10 В и электрохимический эквивалент $Mn^{2+} = 1,025 \text{ г/(А·ч)}$.

Осаждение марганца ведут из сернокислого электролита со следующими составом (г/л) и режимом работы:

Сернокислый марганец $MnSO_4 \cdot 5H_2O$	180—250
Сернокислый аммоний $(NH_4)_2SO_4$	140—150
Щавелевая кислота $(COOH)_2$	15—20
Селенистая кислота H_2SeO_3	0,1—0,2
Моющая добавка «Прогресс»	0,3—0,5
Температура, °С	15—25
рН	6—7
Плотность тока D_k , А/дм ²	До 15
Выход по току η_k , %	90—94

В качестве нерастворимых анодов применяют платину или графит с чехлами из хлопчатобумажной ткани. Для поддержания постоянства рН и состава электролита на дно ванны помещают мелко измельченный металлический марганец. Введение селената аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$ в количестве от 0,5 до 5 г/л взамен H_2SeO_3 позволяет получать блестящие покрытия и доводить толщину слоя до 1,5 мм.

Хорошие результаты дает осаждение марганца из электролита с добавками фтористых соединений. Электролит содержит следующие компоненты (г/л):

Сернокислый марганец	180
Сернокислый аммоний	130
Фтористый аммоний	15

В электролит вводится также 30%-ная перекись водорода в количестве 10—15 мл/л. Процесс осаждения ведут при температуре 15—25° С с величиной рН = 3 ÷ 4.

Нормальный цвет электролита бледно-розовый. От выбранной плотности тока меняются и остальные параметры процесса. Так, при плотности тока порядка 10 А/дм² выход по току $\eta_k = 65 \div 67\%$ и покрытия получаются более пластичные, с микротвердостью 90—100 кгс/мм², но без блеска. При плотности тока 50 А/дм² выход по току падает до 45—47%, а покрытия получаются более блестящие, с микротвердостью до 650 кгс/мм². Для осаждения применяют нерастворимые платиновые аноды.

Для осаждения черного марганца применяют электролит со следующим составом:

Сернокислый марганец, г/л	40
Фтористоводородная кислота, мл/л	2—6
Перекись водорода 30%-ная, мл/л	2—6

Осаждение производят при 18—25° С с величиной рН=3 на свинцовых анодах. Плотность тока может колебаться от 25 до 100 А/дм² при выходе по току 70% и микротвердости покрытий 500—650 кгс/мм².

При исследовании свойств гальванических покрытий марганцем установлено, что последующее фосфатирование повышает собственную стойкость марганца более чем в 300 раз, придавая поверхности тускло-серый вид. Анодное окисление в щелочных растворах создает на поверхности слоя черную оксидную пленку.

38. ОСАЖДЕНИЕ ТИТАНА

Титан — металл стального цвета с плотностью 4,54 г/см³ и температурой плавления 1800° С. По электропроводности близок к алюминию. Обладает высокой химической стойкостью. Из кислот лишь фтористо-водородная кислота легко растворяет титан. Атомная масса его 47,90, стандартный электродный потенциал Ti —1,21В и электрохимический эквивалент 0,446 г/(А·ч).

Электрохимическое осаждение титана производят либо из расплавов, либо из неводных растворов. При осаждении из расплавов выбирают наиболее легкоплавкую эвтектическую смесь хлоридов металлов, например смесь, содержащую 58,6 молекулярных долей, выраженных в процентах, хлористого лития и 41,4 хлористого калия и вводят в нее около 3% низшего хлорида титана. Электролиз расплава ведут при 400° С, при $D_k = 10$ А/дм² с растворимыми анодами из титана марки ВТ-1 в атмосфере инертного газа, например аргона. Покрытие толщиной 30 мкм осаждается при указанном режиме за 10 мин.

При осаждении титана из неводных растворов используют сложные салициланилиновые комплексы тетрахлорида титана в смеси этилового эфира с формамидом и ведут процесс со скоростью осаждения 1,0—1,5 мкм/ч при плотности тока 1,0 — 1,5 мА/дм².

Для контактного осаждения титана на сталь предложен неводный раствор, содержащий следующие компоненты (мл/л):

Тетрахлорид титана (5Н раствор)	200
Метиловый спирт	800

Процесс осаждения ведут при температуре 15—25° С в течение 0,5 ч без применения инертной атмосферы.

39. ОСАЖДЕНИЕ ВОЛЬФРАМА

Вольфрам — белый, ковкий металл с плотностью 19,3 г/см³ и температурой плавления 3370° С. Его удельное электрическое сопротивление $5,48 \cdot 10^{-6}$ Ом·см. Нерастворим в кислотах и в царской водке, но растворяется в смеси азотной и фтористоводородной кислот. Атомная масса 183,92, электрохимический эквивалент по шестивалентному вольфраму 1,14 г/(А·ч).

При осаждении вольфрама из сплава в лаборатории Ленинградского политехнического института, руководимой Б. П. Юревым, плотные покрытия вольфрамом производят из состава, содержащего 10—30% вольфрамата кальция и 70—90% хлористого кальция. Рабочая температура 1100° С, и плотность тока $D_k = 20 \div 30$ А/дм². В качестве растворимых анодов служат пластины вольфрама. Выход по току на катоде и аноде составляет 100%. По достижении толщины 15 мкм, т. е. через 30 мин, покрытые детали извлекают из ванны и удаляют дендриты, после чего наращивание вольфрама можно производить снова.

Для осаждения вольфрама предложен также электролит с более низкой температурой расплава. Он содержит молярные доли следующих компонентов в смеси (в молярной доле, %):

Эквимолекулярная смесь хлористого калия и хлористого натрия	89,25
Вольфрамат натрия	8,00
Метафосфат натрия	0,25
Пирофосфат натрия	2,50

Электроосаждение ведут при рабочей температуре 700° С и катодной плотности тока 10 А/дм² с анодами из вольфрама. Применение защитной атмосферы не требуется. Плотный, мелкокристаллический слой вольфрама толщиной 50 мкм получают за 20 мин.

Из водных растворов вольфрам осаждается с минимальной толщиной, для чего применяют электролит, содержащий следующие компоненты (г/л):

Вольфрамат натрия в пересчете на металл	10
Фтористоводородная кислота	50
Едкий натрий	20

Осаждение ведут при рабочей температуре 20—25° С и катодной плотности тока 200 А/дм². В качестве анодов применяют платинированный титан или графит. Процесс длится 20—30 мин до получения толщины слоя 3—4 мкм. Покрытие получается светлое, глянцевое, со степенью блеска 62%. Рассеивающая способность этого электролита составляет 10—12%.

40. ОСАЖДЕНИЕ МОЛИБДЕНА

Молибден — серебристо-белый металл с плотностью $10,2 \text{ г/см}^3$ и температурой плавления 2650°С . Удельное электрическое сопротивление $4,7 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Твердость *НВ* 240. Растворим в азотной кислоте и в царской водке при нагревании. Соляная и серная кислоты практически не действуют на него. Атомная масса 95,95 и электрохимический эквивалент по шестивалентному молибдену $0,596 \text{ г}/(\text{А}\cdot\text{ч})$.

Осаждение молибдена с получением толстослойных покрытий можно производить из расплава, содержащего следующие компоненты (% по массе):

Хлормолибдат калия K_2MoCl_6	25
Хлористый калий KCl	37,5
Хлористый натрий NaCl	37,5
Температура, $^\circ\text{С}$	600
Плотность тока D_k , А/дм^2	3

Отмечается, что из этого расплава можно получать слой толщиной до 500 мкм.

Из водных растворов возможно осаждение тонкослойных покрытий молибденом. Электролит для этой цели содержит следующие компоненты (г/л):

Молибденовокислый аммоний в пересчете на металл	5
Фтористоводородная кислота	25

Осаждение ведут при рабочей температуре $18\text{—}20^\circ \text{С}$ и катодной плотности тока 100 А/дм^2 с нерастворимыми анодами из платинированного титана или графита. Покрытия получаются плотные и блестящие с толщиной в пределах $2\text{—}3 \text{ мкм}$. При изменении концентрации компонентов осаждается черный молибден. При этом требуется следующий состав электролита (г/л):

Молибденовокислый аммоний в пересчете на металл	50
Фтористоводородная кислота	10

При рабочей температуре 40°С и катодной плотности тока 5 А/дм^2 осаждается покрытие черного цвета, имеющее коэффициент абсолютно черного тела порядка 90%. Во время осаждения величина рН поддерживается в пределах пятью корректировками аммиаком. Скорость осаждения колеблется в пределах $0,7\text{—}1,2 \text{ мкм/мин}$, и выдержка составляет 5 мин.

41. ОСАЖДЕНИЕ АЛЮМИНИЯ

Алюминий — серебристо-белый металл с плотностью $2,7 \text{ г/см}^3$ и температурой плавления 660°С . Его атомная масса 26,97, стандартный электродный потенциал $-1,66 \text{ В}$ и электрохимический эквивалент $0,335 \text{ г/(А}\cdot\text{ч)}$. В химических соединениях трехвалентен. Хорошо растворим в едком кали и едком натре, а из кислот — в соляной кислоте. Гальваническое осаждение алюминия осуществляется из неводных растворов или из расплавов.

При кафедре химии Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева разработан нетоксичный и безопасный в работе электролит, для приготовления которого смешивают 58% по массе хлористого алюминия и 42% хлористого тетраэтиламмония (МРТУ 6-09-4888—67). При этом происходит реакция, в результате которой температура смеси поднимается до $100\text{—}110^\circ \text{С}$, и она переходит из твердого в жидкое состояние и приобретает бурый цвет. Полученный электролит используется при температуре $50\text{—}70^\circ \text{С}$ и плотности тока $D_{\text{к}} = 100\text{—}150 \text{ А/дм}^2$. Анодами служит алюминий.

Список литературы

1. Виноградов С. Н., Кулагина Н. Ф. Электролитическое осаждение висмута. — «Защита металлов», 1971, № 4, с. 495—498.
2. Грилихес С. Я., Исакова Д. С. Электролитические покрытия палладием, родием и рутением. ЛДНТП, 1964. 16 с.
3. Гуревич И. Е., Калитова В. И. Гальваническое платинирование с получением толстых осадков. — В сб. трудов Уральского политехнического института. Свердловск, 1957, с. 69—76.
4. Каданер Л. И. Технология электроосаждения родия. Киев, УкрНИИТИ, 1968. 42 с.
5. Каданер Л. И. Электроосаждение благородных и редких металлов. Киев, «Техника», 1974. 160 с.
6. Казаров А. А., Лошкарев М. А. Электрокристаллизация индия из растворов с добавками. — В кн.: Электрохимические процессы в гидрометаллургии. Киев, 1967, с. 37—41.
7. Кочегаров В. М., Ломакина Т. П. Электроосаждение мышьяка на германий и кремний. — ЖПХ, 1971, № 7, с. 1654—1656.
8. Марченко Н. А., Ионычева Л. С. Осаждение индия и его сплавов из аммиачно-тарtratных электролитов. — В кн.: Некоторые вопросы теории и практики использования в гальванотехнике неядовитых электролитов. Казань, 1964, с. 64—72.
9. Остроумов В. В. Электролитическое осаждение германия. — ЖПХ, 1964, т. 37, с. 1483—1490.
10. Филатов А. Г. Электроосаждение родия из аминоклоридного электролита. — В кн.: Покрытия драгоценными и редкими металлами. Материалы семинара МДНТП, 1968, с. 1—224.
11. Шульгин В. Г. Новая технология серебрения изогнутых труб. ЛДНТП, 1968. 16 с.

Содержание

Предисловие	3
I. СЕРЕБРЕНИЕ	4
1. Физико-химические свойства серебра и области применения серебряных покрытий	—
2. Материалы и аноды	5
3. Цианистые электролиты серебрения	8
4. Цианистые электролиты с блескообразователями	13
5. Ускорение и улучшение осаждения серебра из цианистых электролитов	14
6. Нецианистые электролиты	17
7. Технология серебрения различных металлов	22
8. Специальные процессы осаждения серебра	28
9. Дополнительная обработка серебряных покрытий	31
10. Контроль качества покрытий и исправление брака	32
II. ЗОЛОЧЕНИЕ	34
11. Физико-химические свойства золота и области применения золочения	—
12. Материалы и аноды	35
13. Приготовление солей золота и электролитов	36
14. Цианистые электролиты	39
15. Нецианистые электролиты	—
16. Золочение мелких серебряных или медных изделий	42
17. Золочение без внешнего источника тока	44
18. Дополнительная отделка золоченых изделий	46
19. Контроль качества покрытий и исправление брака	—
20. Регенерация золота из электролитов, растворов и промывных вод	48
III. ОСАЖДЕНИЕ ПЛАТИНЫ И ПЛАТИНОЙДОВ	51
21. Осаждение платины	—
22. Осаждение палладия	56
23. Осаждение родия	61
24. Осаждение осмия	66
25. Осаждение иридия	68
26. Осаждение рутения	69
IV. ОСАЖДЕНИЕ ПРОЧИХ РЕДКИХ И РАССЕЯННЫХ МЕТАЛЛОВ	72
27. Осаждение индия	—
28. Осаждение рения	74
29. Осаждение галлия	76
30. Осаждение таллия	78
31. Осаждение германия	—
32. Осаждение ниобия	79

33.	Осаждение ванадия	80
34.	Осаждение сурьмы	81
35.	Осаждение висмута	83
36.	Осаждение мышьяка	85
37.	Осаждение марганца	86
38.	Осаждение титана	88
39.	Осаждение вольфрама	—
40.	Осаждение молибдена	90
41.	Осаждение алюминия	91
	Список литературы	92

БИБЛИОТЕЧКА ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

ПЕРЕЧЕНЬ ВЫПУСКОВ

1. С. Я. Грилихес. Обезжиривание, травление и полирование металлов.
2. В. А. Ильин. Цинкование, кадмирование, лужение и свинцевание.
3. А. И. Ямпольский. Меднение и никелирование.
4. М. Б. Черкез, Л. Я. Богорад. Хромирование.
5. П. М. Вячеславов. Электролитическое осаждение сплавов.
6. А. М. Ямпольский. Электролитическое осаждение благородных и редких металлов.
7. С. Я. Грилихес. Оксидные и фосфатные покрытия металлов.
8. В. А. Ильин. Металлизация диэлектриков.
9. П. М. Вячеславов, Н. М. Шмелева. Методы испытаний электролитических покрытий.

ИБ № 557

Анатолий Михайлович Ямпольский

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ

ОСАЖДЕНИЕ

БЛАГОРОДНЫХ

И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

(Библиотечка гальванотехника, выпуск 6)

Редактор издательства *Г. Г. Степанова*

Технический редактор *В. Ф. Костина*

Обложка художника *Н. И. Абрамова*

Корректор *Н. Б. Семенова*

Сдано в набор 29/III 1977 г. Подписано к печати 27/VII 1977 г. М-25171.

Формат 84×108^{1/32}. Бумага типографская № 3.

Прив. печ. л. 5,04. Уч.-изд. л. 5,09. Тираж 15 000 экз. Зак. № 90. Цена 20 коп.

Ленинградское отделение издательства «Машиностроение»,

191065, Ленинград, Д-65, ул. Дзержинского, 10

Ленинградская типография № 6 Союзполиграфпрома

при Государственном комитете Совета Министров СССР

по делам издательств, полиграфии и книжной торговли

193144, Ленинград, С-144, ул. Моисеенко, 10