

**А. Крузенштерн**

# **Гальванотехника драгоценных металлов**





SCHRIFTENREIHE GALVANOTECHNIK

Herausgeber: Professor Dr.-Ing. Robert Weiner

# **Edelmetall- Galvanotechnik**

Von Professor Arvid von Krusenstjern

EUGEN G. LEUZE VERLAG

**А. Крузенштерн**

# **Гальванотехника драгоценных металлов**

Перевод с немецкого  
канд. техн. наук И. И. Потапова

Под редакцией  
проф. докт. хим. наук Н. Т. Кудрявцева



**Москва «Металлургия» 1974**



Scan AAW

УДК 669.21/.23 : 621.357.7

УДК 669.21/.23 : 621.357.7

**Гальванотехника драгоценных металлов.** Крузенштерн А. Пер. с нем. М., «Металлургия», 1974. 136 с.

Изложены материалы по электролитическому осаждению драгоценных металлов (золота и серебра) и металлов платиновой группы. Приведены составы электролитов, их физико-химические свойства, а также условия осаждения защитно-декоративных покрытий.

Даны подробные сведения о физико-механических и других свойствах получаемых покрытий, условия получения блестящих покрытий и покрытий с особыми свойствами. Рассмотрены операции предварительной и окончательной обработки изделий после нанесения покрытий (глянцевание, полирование, защита от потускнения и т. д.).

Предназначена для инженерно-технических работников цехов и лабораторий гальванических производств. Может быть полезна студентам и преподавателям вузов. Ил. 63. Табл. 8. Список лит.: 216 назв.

© Издательство «Металлургия». 1974.

К  $\frac{31105-142}{040(01)-74}$  120—74

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к русскому изданию . . . . .	7
<b>Глава 1.</b>	
<b>Серебрение</b>	9
1. Составы простых цианистых электролитов серебрения . . . . .	9
2. Электролиты блестящего серебрения . . . . .	21
3. Физико-химические свойства электролитов . . . . .	29
4. Катодное осаждение серебра . . . . .	33
5. Аноды . . . . .	44
6. Свойства гальванических осадков серебра . . . . .	47
7. Предварительная обработка	60
8. Дополнительная и заключительная обработка серебряных покрытий . . . . .	67
9. Бесцианистые электролиты серебрения . . . . .	76
10. Химическое серебрение .	78
<b>Глава 2.</b>	
<b>Золочение</b>	
1. Составы цианистых электролитов золочения . . . . .	80
2. Электролиты блестящего и твердого блестящего золочения . . . . .	85
3. Бесцианистые электролиты золочения . . . . .	87
4. Процессы при катодном осаждении золота . . . . .	88
5. Золочение без тока . . . . .	90
6. Аноды . . . . .	92
7. Предварительная обработка . . . . .	93
8. Заключительная обработка	95
9. Свойства гальванических осадков золота . . . . .	96
<b>Глава 3.</b>	
<b>Металлы платиновой группы</b>	100
1. Родирование . . . . .	101
Составы электролитов родирования . . . . .	101
Процессы при катодном осаждении родия . . . . .	105
Аноды . . . . .	108
Предварительная обработка	108

Свойства гальванических родиевых покрытий . . . . .	109
2. Платинирование . . . . .	112
Составы электролитов платинирования . . . . .	112
Свойства гальванических платиновых покрытий . . . . .	116
3. Палладирование . . . . .	117
Составы электролитов палладирования . . . . .	117
Химическое палладирование . . . . .	120
Процессы при катодном осаждении палладия . . . . .	121
Свойства гальванических палладиевых покрытий . . . . .	123
Аноды . . . . .	124
4. Электролитическое осаждение рутения . . . . .	124
5. Электролитическое осаждение иридия . . . . .	126
Список литературы . . . . .	128

## **ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ**

Книга проф. А. Крузенштерна «Гальванотехника драгоценных металлов» под редакцией известного немецкого специалиста в области гальванотехники проф. Р. Вайнера содержит большой материал по вопросам нанесения покрытий драгоценными металлами методами электролиза и химическим восстановлением. В книге описаны процессы серебрения, золочения, родирования, платинирования, палладирования, а также кратко рассмотрены электролиты для электроосаждения рутения, иридия и осмия. Излагаются сведения об электролитах с разнообразной рецептурой, особенности катодного и анодного процессов, подробно описываются свойства гальванических осадков и их техническое применение. Кроме электролитического способа, кратко рассматривается также химический метод нанесения покрытий без наложения тока извне.

Подробно описан процесс электролитического серебрения, что объясняется более широким его применением в промышленности. Рассматриваются составы цианистых и нецианистых электролитов серебрения, электролитов для получения блестящих осадков серебра, методы их приготовления и корректирования, физико-химические свойства, рассеивающая способность электролитов, условия предварительной и последующей (после серебрения)



обработки поверхности изделий, условия электролитического серебрения различных типов изделий, причины брака при серебрении, методы исправления бракованных покрытий и очистки электролитов, обезвреживание сточных вод. Из нецианистых электролитов описаны нитратные, хлористые, иодистые, роданистые, сульфаминовые, пиродифосфатные и электролиты с органическими соединениями. Достаточно подробно изложен комплекс аналогичных вопросов и по золочению.

В русском переводе книга А. Крузенштерна «Гальванотехника драгоценных металлов» подвергнута значительному сокращению. Выпущены отдельные, не имеющие научной ценности и практического значения, а также общеизвестные положения и устаревшие сведения.

Существенным достоинством книги является большой список литературы, использованной автором.

Докт. хим. наук проф.  
*Н. Т. Кудрявцев*

# 1. Составы простых цианистых электролитов серебрения

## Глава 1 СЕРЕБРЕНИЕ

Серебро может осаждаться в компактной форме только из растворов, в которых оно находится в виде комплексных ионов, разряжающихся при повышенной катодной поляризации. Кроме цианистых комплексов, известны также комплексные соединения серебра с другими лигандами (роданистые, иодистые, тиосульфатные) и с органическими веществами. Несмотря на многочисленные исследования неядовитых комплексных солей серебра, последние не нашли применения в гальванотехнике.

Почти все применяемые в гальванотехнической практике электролиты серебрения состоят главным образом из цианистых комплексов серебра, свободного цианида щелочного металла и образующегося в электролите карбоната. Кроме того в электролиты блестящего и блестящего твердого серебрения вводят нужные добавки.

Составы некоторых простых цианистых электролитов серебрения следующие, г/л:

Серебрение легкое:

серебро (металлическое)	10
цианид калия (свободный) . . . . .	8—10
поташ . . . . .	30

Серебрение весовое:

серебро (металлическое) . . . . .	25
цианид калия (свободный) . . . . .	15—20
поташ . . . . .	30

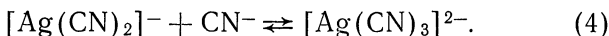
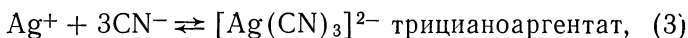
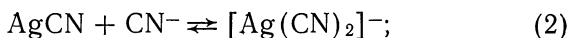
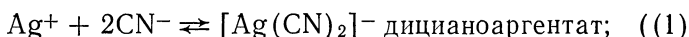
В зависимости от формы покрываемых изделий допустимая плотность тока при этом составляет 0,2—0,6 А/дм<sup>2</sup>.

Цианид серебра в воде практически нерастворим. В 1 л воды растворяется только  $2 \cdot 10^{-6}$  моля AgCN [1]. В комплексе с щелочным цианидом он растворяется легко.

Согласно Х. Реми [2] в цианистом растворе образуются следующие комплексные соединения серебра:  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  и  $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$ .

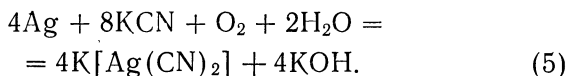
Наряду с комплексными соединениями в щелочных цианистых растворах могут присутствовать также простые гидратированные ионы серебра, образующиеся вследствие диссоциации комплексных ионов. Концентрация этих ионов очень мала и зависит от величины константы нестойкости комплекса.

В растворе, содержащем цианид серебра и цианид щелочного металла, устанавливается следующее равновесие:



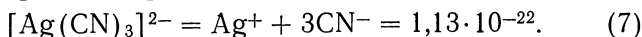
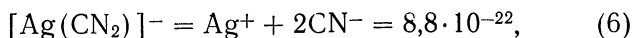
Результаты оптических и рентгенографических исследований кристаллизованных дицианоаргентата и тетрацианоаргентата приведены соответственно в работах [3, 4].

Г. Бодлендер и В. Эберлайн исследовали образование щелочного цианистого комплекса посредством растворения цианистого серебра в растворе цианида калия различной концентрации:



На основании измерения потенциала в растворах цианида калия различной концентрации авторы сделали заключение об образовании комплексов  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  и  $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$ .

Константы диссоциации указанных комплексов следующие:



При концентрации цианида калия ниже 0,05 моль/л образуется только  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ . В растворе с концентрацией цианида свыше 0,25 моль/л образуется  $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$ . При высокой концентрации свободного цианида образуется также комплекс  $[\text{Ag}(\text{CN})_4]^{3-}$ .

Х. Джонс и Р. Пеннеман [5] исследовали ультракрасные спектры комплексов серебра и золота. Из водного раствора были селективно поглощены отдельные комплексные соединения на сильно основной анионообменной смоле. Таким образом дицианоаргентат, трицианоаргентат и тетрацианоаргентат могут быть легко изолированы наряду с свободным цианидом калия. На рис. 1 приведена спектрограмма, полученная Х. Джонсом и Р. Пеннеманом. У более сложных комплексов группа CN располагается тетраэдрически вокруг атома серебра, причем на трицианоаргентат оказывает влияние молекула воды.

Х. Джонс и Р. Пеннеман приводят значения следующих констант диссоциации для отдельных комплексов:

$$\frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}]^-^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} \quad K = 8 \cdot 10^{-22}, \quad (8)$$

$$\frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}]^-^3}{[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}} \quad K = 1,6 \cdot 10^{-22}, \quad (9)$$

$$\frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}]^-^4}{[\text{Ag}(\text{CN})_4]^{3-}} \quad K = 2,3 \cdot 10^{-21}. \quad (10)$$

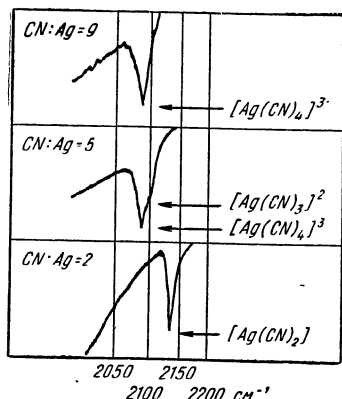


Рис. 1. Спектрограмма цианоаргентатных комплексов

Ниже приведены данные, свидетельствующие о том, что с увеличением содержания свободного цианида концентрация ионов серебра в электролите быстро снижается. (При 25°С нормальный потенциал серебра равен

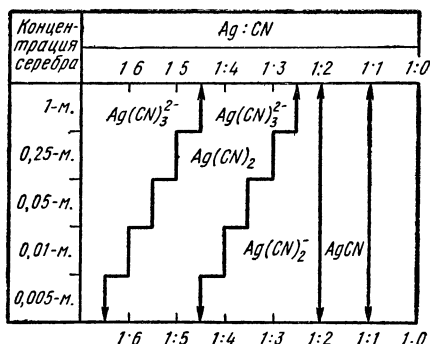


Рис. 2. Зависимость образования циано-аргентатного комплекса от содержания цианида в растворе

0,79 В). Эти данные получены Биллитером на основе измерения потенциалов.

Состав раствора	Потенциал, В	Концентрация $Ag^+$
0,25-н. $KAg(CN)_2$	+0,15	$10^{-11}$
0,25-н. $KAg(CN)_2 +$ +0,25-н. KCN	-0,217	$10^{-17}$
0,25-н. $KAg(CN)_2 +$ +0,25-н. KCN	-0,369	$10^{-20}$

А. Азам и Дж. Шими [6] исследовали образование комплекса цианида серебра в зависимости от отношения свободного цианида к содержанию серебра в электролите (рис. 2). В случае недостатка свободного цианида в растворе в зависимости от условий осаждения и растворения для цианида серебра устанавливается следующее равновесие:



Произведение растворимости  $[Ag^+] \cdot [(CN)^-]$

$$L_1 = 1,46 \cdot 10^{-16}, \quad (12)$$

произведение растворимости  $[Ag^+] \cdot [Ag(CN)_2]^-$

$$L_2 = 5,83 \cdot 10^{-12}. \quad (13)$$

Е. Рауб и Б. Вульхорст обнаружили аналитическим путем в осадках серебра присутствие цианида серебра. Внедрение цианида серебра в осадок серебра происходит наиболее активно при низких концентрациях свободного цианида (табл. 1).

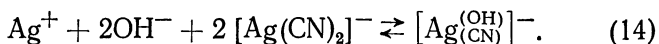
Таблица 1

Содержание цианида в электролитическом осадке серебра, полученном из цианистой ванны с 20 г/л Ag при 20° С

NaCN <sub>своб.</sub> г/л	Состояние электролита	Катодная плот- ность тока, А/дм <sup>2</sup>	Содержание ци- анида в осадке по массе
10	Спокойное	0,3	0,22
10	Перемешивание	0,5	0,1
10	»	1,5	0,05
100	Спокойное	0,3	0,01
100	Перемешивание	1,5	Следы

Во время электролиза прикатодный слой в значительной степени отличается по составу от остального электролита. При восстановлении серебра у катода накапливаются ионы цианида, что ведет к образованию более сложных цианистых комплексов. С другой стороны, происходит также усиленная диффузия ионов цианида в сторону анода. Характер изменения состава прикатодного слоя зависит от исходной концентрации электролита и от условий электролиза. При определенных условиях у катода может происходить также разложение цианидного комплекса до цианида серебра.

И. Колтхофт и Дж. Стокс [7] нашли, что при действии сильных щелочей происходит образование циано-гидрооксоаргентатных комплексов



Константа образования такого комплекса при 25° С, по данным автора, выражается следующей величиной:

$$\frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{2-}}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = 3,4 \cdot 10^6. \quad (15)$$

Соответствующая константа диссоциации имеет следующее значение:

$$\frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{CN}]^-}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{2-}} = 6 \cdot 10^{-14}. \quad (16)$$

М. Томсон указывает, что в применяемом в практике электролите серебрения присутствуют главным образом дицианоаргентат, в то время как трицианоаргентат и тетрацианоаргентат образуются в незначительном количестве. Однако согласно М. Фильштиху и Х. Геришеру [8], основным ионом в обычных концентрированных электролитах является трицианоаргентат.

Катодное перенапряжение, необходимое для осаждения серебра, определяется в значительной мере содержанием в электролите свободного цианида. Свободным цианидом называется цианид, содержание которого в электролите превышает величину, необходимую для образования комплекса  $K[Ag(CN)_2]$ .

Концентрация свободного цианида в электролите серебрения по сравнению с другими цианистыми электролитами может колебаться в относительно широких пределах и зависит от применяемой плотности тока и содержания серебра в электролите.

По А. Николу, наиболее благоприятное соотношение свободного и связанного цианида равно 1:1 или 1,5:1. В настоящее время при использовании электролитов блестящего и твердого серебрения работают со значительно большим содержанием свободного цианида. Свободный цианид оказывает благоприятное действие на растворение анода особенно при применении высокой плотности тока. Электропроводность электролита также зависит от концентрации свободного цианида.

Существует зависимость между свойствами полученного осадка и концентрацией цианида в электролите. Цианид действует как комплексообразователь, повышает катодную поляризацию и способствует растворению анода.

Цианиды калия и натрия являются солями слабо диссоциированной синильной кислоты. Водные растворы этой соли подвергаются гидролизу и вызывают щелочную реакцию



Синильная кислота и ее соли являются сильным ядом. Цианид щелочного металла, содержащийся в электролите серебрения, разлагается с образованием карбоната. Разложение цианида и образование карбоната может происходить под действием атмосферы или анодного окисления.

Е. Джордис и В. Страмер еще в 1903 г. указали на то,

что разложение цианида может происходить под действием кислорода воздуха и угольной кислоты.

Нормальная атмосфера содержит приблизительно 21 % кислорода и только 0,03 % угольной кислоты. В производственных помещениях содержание угольной кислоты может быть значительно выше.

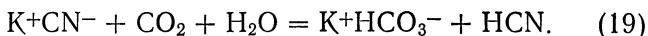
Окисление цианида кислородом воздуха происходит по следующему уравнению:



Однако согласно данным работы [9], эта реакция может происходить только под действием сильных окислителей, например перекиси водорода или перманганата. Окисляющего действия находящегося в атмосфере молекулярного кислорода для этого недостаточно. Выказано мнение [10], что под действием кислорода может произойти непосредственное окисление цианида в цианат, который затем в водном растворе гидролизуеться в карбонат.

Синильная кислота — очень слабая. Ее константа диссоциации составляет  $10^{-9,4}$ , а угольной кислоты —  $K_1 = 10^{-6,46}$  и  $K_2 = 10^{-10,42}$  [11].

Угольная кислота, диссоциирующая сильнее на первой ступени, вытесняет тем самым синильную кислоту из ее солей:



Если через две емкости, в которых находятся электролиты серебрения одного и того же состава, пропускать очищенный кислород или углекислый газ, то состав электролитов изменится (рис. 3).

Потери цианида при пропускании кислорода незначительны, в то время как концентрация цианида при пропускании углекислоты падает очень резко [12].

Было исследовано [9] влияние едкого натра на скорость разложения водного раствора цианида натрия. Растворы с добавкой едкого натра и без него подвергали действию атмосферы в открытых емкостях в течение 9 дней. Потери цианида, по данным химического анализа, приведены в табл. 2 и 3.

Опыты показывают, что при добавлении гидроокиси щелочного металла в раствор цианида происходит реакция обмена преимущественно между угольной кислотой (из атмосферы) и гидроокисью.



Таблица 2

Потери цианида из чистого раствора NaCN при комнатной температуре

Номер опыта	Содержание цианида натрия, г/л		Потери, %
	в начале опыта	после 9 дней	
1	116	96,2	17,0
2	116	95,5	17,6
3	116	85,3	26,5

Таблица 3

Потери цианида из раствора NaCN с добавкой 116 г/л NaOH при комнатной температуре [9]

Номер опыта	Содержание NaCl, г/л		Потери, %
	в начале опыта	после 9 дней	
1	116	115	0,8
2	116	115	0,8
3	116	112	3,4

Таким образом, на практике добавлением гидроокиси в цианистые электролиты можно ограничить разложение цианида. Если содержание карбоната превышает определенный предел, то он должен быть удален из электролита. Предельным содержанием карбоната в электролите для калийной соли является 100 г/л, а для соли натрия 45—50 г/л. Однако для улучшения работы ванны вновь приготовленный электролит должен содержать определенное минимальное количество карбоната.

Карбонат повышает проводимость и рассеивающую способность электролита, а также оказывает определенное действие на структуру осадка. Согласно А. Николя, при высоких концентрациях карбоната в электролите

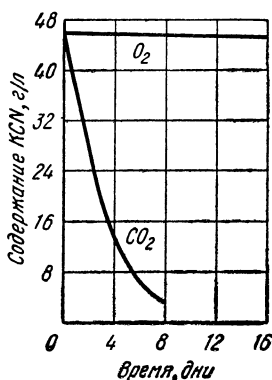


Рис. 3. Снижение содержания цианида при пропускании O<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> через ванну серебрения

должны получаться более мягкие осадки серебра. Анодная, а также катодная поляризации повышаются с увеличением содержания карбоната.

Методы удаления избытка карбоната заключаются в следующем [13, 14].

Разбавление электролита — наиболее простой и экономичный метод уменьшения содержания карбоната. При этом часть раствора заменяется новым, свободным от карбоната. Из отработанного электролита серебро осаждается добавлением цинка в виде пыли или порошка.

Выделение карбоната добавлением соответствующих соединений. Карбонат выпадает в осадок в виде труднорастворимых солей, который отфильтровывают и центрифугируют. Чтобы снизить потери серебра, осадок хорошо промывают. Дж. Крайн [10] предложил, например, для осаждения карбоната использовать раствор следующего состава, %: цианид кальция 45, цианид щелочного металла 34, окись кальция 15, нерастворимая окись 6.

Вымораживание — метод, возможный в том случае, если электролит составлен на основе солей натрия. Самый простой способ — составить электролит на холоде и затем отделить раствор от образовавшихся кристаллов карбоната. Вымораживание можно производить также с применением холодильного агрегата. Однако, следует обращать внимание на соблюдение температуры, в противном случае содержащийся в растворе комплекс цианида серебра может выкристаллизоваться.

Х. Гюнтхер [15] приводит способ удаления карбоната из электролита с помощью ионного обмена. Однако согласно А. Кнодлеру и Ф. Эльзеру [11], этот способ может быть успешно применен только в случае электролитов с низким содержанием цианида и высокой концентрацией карбоната.

Для промышленного серебрения применяют как соли натрия, так и калия. Уже давно обсуждается вопрос, должны ли для составления электролитов серебрения применяться соли натрия или соли калия. При этом ссылаются на то, что, согласно практике, из электролитов, содержащих ионы натрия, осадки получают с грубой структурой (шероховатыми) и часто с желтоватым оттенком. Практики называют такие осадки «с пригаром». При определенных условиях образуется только порошкообраз-

ный или губчатый осадок, который благодаря выпадению очень тонкодисперсного серебра может приобретать также черный цвет.

Осадки «с пригаром» получают в электролитах, содержащих ионы натрия, уже при относительно низкой катодной поляризации. При использовании солей калия можно работать при более высокой катодной плотности тока. Осадки при этом получают удовлетворительного качества. Причиной этого различия является лучшая электропроводность солей калия<sup>1</sup>.

Очень важными для образования и роста катодных осадков являются процессы, которые происходят в диффузионном слое электролита. Во время электролиза изменяется состав раствора, находящегося в непосредственной близости у электрода. Образуется слой, который по своим свойствам отличается от остального электролита. Концентрация разряжающихся комплексов в процессе электролиза снижается, в то время как концентрация других, неразряжающихся ионов, к кото-

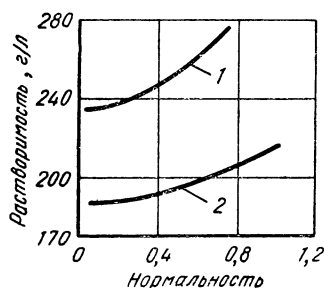


Рис. 4. Растворимость щелочных цианоаргентатных комплексов:

1 — соли калия; 2 — соли натрия

рым относятся щелочные ионы, увеличивается. Катодные реакции определяются толщиной и свойствами катодного диффузионного слоя. Толщина этого слоя, которая зависит от температуры, распределения тока, плотности тока и состава и движения электролита, оценивается величиной приблизительно от  $10^{-2}$  до  $10^{-3}$  см. В отдельных случаях толщина этого слоя может быть несколько выше. Определенные физические свойства электролита, например плотность, вязкость, поверхностное натяжение также влияют на толщину и состояние слоя.

Растворы, содержащие ионы натрия и калия, отличаются по своим физическим свойствам. В растворах, содер-

<sup>1</sup> Е. А. Нечаев и др. (Защита металлов, 1967, т. 3, № 4, с. 512) указывает, что в электролите, содержащем только соли калия, ухудшение структуры осадков серебра не происходит вплоть до предельного тока диффузии разряжающихся ионов. (Прим. ред.)

жащих ионы натрия, наблюдается тенденция к образованию более толстых диффузионных слоев и тем самым более высокая концентрационная поляризация, вследствие чего они работают при более низких плотностях тока [16].

Растворимость солей, содержащихся в электролите, также различна. Соли натрия, особенно карбонаты, растворяются труднее, чем соответствующие соли калия. При достижении определенного предела концентрации карбонат натрия начинает выпадать в виде тонкодисперсных кристаллов, которые в случае оседания на катоде приводят к образованию шероховатых осадков. Допустимая концентрация карбоната натрия 45 г/л, карбоната калия 113 г/л. Согласно данным В. Петерса и Ф. Фетцера [17], растворимость карбоната натрия значительно уменьшается с понижением температуры раствора.

Ф. Эльзер [18] исследовал растворимость щелочноцианистого комплекса серебра. Как следует из рис. 4, растворимость солей натрия ниже, чем растворимость соединений калия. Однако это имеет значение только в отношении изменения состава прианодного слоя, так как в обычно применяемых электролитах серебрения концентрация комплексной соли серебра ниже той, при которой начинает выпадать осадок.

Щелочные цианиды, как указывалось выше, подвергаются гидролизу с образованием очень слабо диссоциированной синильной кислоты:



Синильная кислота подвергается также гидролизу с образованием муравьиной кислоты или ее щелочных солей, формиатов и аммиака:

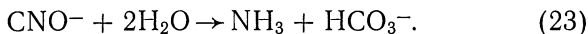


Кроме муравьиной кислоты и ее солей, а также аммиака, образуются еще и другие продукты распада цианида, например амины и другие соединения азота. При работе с нерастворимыми анодами, как это обычно принято в случае предварительного серебрения или при применении внутренних анодов из нерастворимого материала, в электролите образуется также дициан [19].

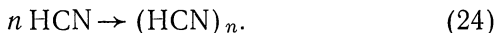
Однако образовавшийся дициан в щелочных растворах непроизвольно подвергается диспропорционированию на цианид и цианат.



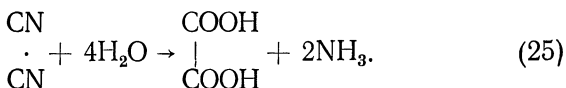
Ионы цианата гидролизуются с образованием аммиака или гидрокарбоната:



По достижении определенной концентрации цианистый водород подвергается полимеризации [19].



В водных растворах может образоваться и щавелевая кислота



Добавка нитрата способствует образованию более светлых осадков и улучшает растворение анодов, в результате чего становится возможным работать в электролитах, содержащих нитрат-ионы с низкой концентрацией свободного цианида и при более высокой плотности тока.

Н. Промизел и Д. Вуд [20] приводят состав электролитов серебрения с содержанием 11—15% нитрата калия, г/л:

Серебро (металлическое) . . . . .	16—18
Цианид натрия (свободный) . . . . .	15—22
Карбонат натрия . . . . .	22
Нитрат калия . . . . .	113—150

Исследования Д. Вуда показали, что при использовании нитрата калия получаются осадки лучшего качества, чем в случае солей натрия.

Н. Т. Кудрявцев с сотрудниками [21] и Л. Домников [22]<sup>\*1</sup> рекомендуют электролиты, содержащие нитрат-ионы. Они получили особенно хорошие результаты, когда работали с наложением переменного тока на постоянный <sup>\*2</sup>.

---

<sup>\*1</sup> Работа Л. Домникова [22] представляет собой сокращенный перевод работы [21], как и другие его статьи, приведенные в американской литературе по другим вопросам. (*Прим. ред.*)

<sup>\*2</sup> В присутствии нитрат-ионов увеличивается допустимая плотность тока и улучшается равномерность распределения металла на катоде. (*Прим. ред.*)

В. Нернст еще в 1902 г. указывал на то, что благодаря присутствию нитрата может быть улучшена работа цианистых электролитов.

В 1899 г. был получен патент на процесс серебрения алюминия. Электролит, кроме цианида калия, содержал нитрат и фосфат алюминия.

В начальный период применения процесса серебрения использовали электролиты серебрения на основе хлорида серебра. Вследствие незначительной диссоциации цианистого комплекса и связанной с этим незначительной концентрацией ионов серебра в электролите содержание хлорида в электролите не оказывает влияния на катодный процесс.

Проводимость электролита улучшается в присутствии хлор-ионов. Однако не рекомендуется применять хлориды, так как они уменьшают прочность сцепления осадка.

Обычно ванны серебрения не содержат щелочи. Однако было установлено [23], что щелочь способствует получению плотных осадков при высокой плотности тока и повышает твердость.

Н. Промизел и Д. Вуд [20] рекомендуют добавлять к электролиту тартрат калия, уменьшая за счет этого содержание свободного цианида. Количество тартрата составляет от 11 до 15%.

С. Глесстон и Б. Сейнигер исследовали влияние различных других добавок (формиата, ацетата, фосфата и сульфата). Эти добавки оказывают влияние частично на свойства осадков (твердость и хрупкость). Согласно данным Д. Вуда, сульфат оказывает такое же действие, как и нитрат.

## **2. Электролиты блестящего серебрения**

Из простых цианистых электролитов осадки серебра получаются матовыми. Последующее полирование вызывает не только увеличение расходов, связанных с полированием, но и потери серебра. Стремление получить толстые, блестящие покрытия привело к разработке электролитов блестящего серебрения. В этих электролитах можно применять высокие плотности тока.

Механизм образования блестящих серебряных покрытий в электролитах серебрения с различными добавками пока еще полностью не выяснен. Некоторые аспекты этого вопроса рассмотрены в работах [24—28].

Применяемые при получении блестящих серебряных покрытий добавки можно разделить на следующие группы:

1. Сероуглерод и его производные.
2. Неорганические соединения серы.
3. Органические соединения серы.
4. Соединения селена и теллура.
5. Металлы IV и V групп Периодической системы элементов.

Применение сероуглерода в качестве блескообразователя в электролитах серебрения известно давно, в настоящее время в чистом виде он употребляется довольно редко [29]. Блескообразующее действие сероуглерода было открыто в 1847 г. в Англии.

Ввиду легкой летучести сероуглерода его нужно во время серебрения часто добавлять к электролиту.

Действие сероуглерода зависит от концентрации его в растворе. При избытке сероуглерода на катоде образуются матовые осадки. Поэтому концентрация  $CS_2$ , а также плотность тока, температура, перемешивание электролита должны во время серебрения поддерживаться относительно постоянными.

При добавлении чистого сероуглерода блескообразующий эффект наступает не сразу, а спустя некоторое время. При этом должно происходить химическое взаимодействие с составными частями электролита, что ведет к образованию соединений, оказывающих действие на катод. Было предложено получать эти соединения сероуглерода перед добавлением к электролиту.

В соответствии с рекомендацией Е. Вильсона [30], 28 г сероуглерода растворяют в 56 г эфира и добавляют до 1 л электролитом серебрения. Эту смесь размешивают в течение 7—14 дней. Нерастворимый сероуглерод отделяют от раствора и от оставшегося раствора берут 7,5 мл на каждые 100 л электролита.

Другой способ предложил А. Парсонс [31]: 6 мл сероуглерода добавляют к 1 л 30%-ного раствора цианида калия. Раствор размешивают до тех пор (приблизительно 30 ч), пока он не примет цвет густого портвейна. На каждые 100 л электролита необходимо 7,7 мл этого раствора.

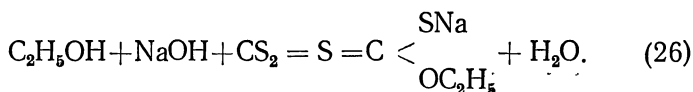
В литературе приводятся возможные реакции, которые могут происходить между сероуглеродом и составными частями электролита. Однако вопрос, в какой фор-

ме действует сера, остается еще открытым. Возможно, благодаря реакции с серебром, содержащимся в электролите, образуется сульфид серебра или другие соединения серы. Дж. Фишер [32] установил, что если использовать в свободной от добавок ванне анод, который был получен из серосодержащего электролита, то на катоде образуется гладкий и блестящий осадок серебра.

Происходит ли это за счет растворения серосодержащего соединения или образования сульфида серебра в коллоидальной форме, пока еще не выяснено.

В настоящее время известен ряд производных сероуглерода, которые характеризуются лучшей устойчивостью в электролите, а также более равномерным и эффективным действием, чем чистый сероуглерод.

К блескообразующим производным сероуглерода относятся соли ксантогенатовой кислоты — ксантогенаты. Щелочные ксантогенаты образуются при действии этилового спирта на сероуглерод в присутствии щелочей:



К электролиту добавляют также ализариновое масло, которое представляет собой смесь различных соединений и получается при обработке касторового масла серной кислотой. После сульфирования продукт реакции нейтрализуют щелочью.

Установлено [33], что не всякое торговое ализариновое масло пригодно для добавления в электролит серебрения. Оно не представляет собой однородного соединения и в зависимости от условий сульфирования имеет различный состав.

Интересную группу блескообразователей представляют продукты конденсации сероуглерода с кетонами, альдегидами и другими органическими соединениями с двойными или тройными ненасыщенными связями.

Реакция сероуглерода с ненасыщенным альдегидом дает растворимые в щелочи соединения. По одному из патентов<sup>1</sup> для этого применяют акролеин  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$  или продукт реакции замещения акролеина. Для получения оптимального блеска необходима его постоянная концентрация. Добавка полигликолевого эфира улуч-

<sup>1</sup> Пат. (ФРГ), № 958795, 1957.



шает блескообразующее действие. Дальнейшее увеличение блеска достигается добавлением анионоактивного вещества, например сульфоната жирного спирта или продукта распада белка<sup>1</sup>. Рекомендуется также добавлять к продукту конденсации акролеина гексаметилтетраамин<sup>2</sup>.

Реакция кетонов с сероуглеродом была впервые описана в начале этого столетия. Согласно исследованию О. Кардоса<sup>3</sup>, кетоны имеют брутто-формулу  $RCH_2COCH_2R'$ . При этом R и R' представляют собой алкил-, арил- или карбоксилметильную группы.

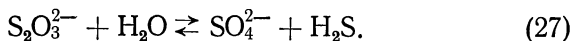
Полученные продукты конденсации легко растворимы в щелочных растворах. Добавка ализаринового масла требуется для достижения оптимального блеска и применения более высокой плотности тока.

Примерный состав электролита:

Цианид серебра, г/л . . . . .	45—60	Гидроокись калия, г/л . . . . .	3
Цианид калия, г/л . . . . .	100—140	Блескообразователь, г/л . . . . .	0,15—0,3
Карбонат калия, г/л . . . . .	35—45	Ализариновое масло, мл/л . . . . .	0,4—1,6

Реакция сероуглерода с дитиокарбоматом дает продукты, которые обладают блескообразующим свойством<sup>4</sup>. Преимущество заключается прежде всего в том, что раствор даже при повышенной плотности тока остается прозрачным, что не имеет места при использовании других блескообразующих добавок.

Добавление тиосульфата натрия к цианистым электролитам серебрения приводит к образованию полублестящих осадков. Недостаток тиосульфата заключается в том, что в щелочных растворах он разлагается с образованием сероводорода по следующему уравнению:



Поэтому при концентрации тиосульфата, превышающей определенный предел, из электролита выпадает сульфид серебра. Частишки сульфида серебра вызывают

<sup>1</sup> Пат. (ФРГ), № 1008079, 1957; пат. (США), № 2800439, 1957.

<sup>2</sup> Пат. (ФРГ), № 1042338, 1959.

<sup>3</sup> Пат. (США), № 2666738, 1950; пат. (США), № 2807576, 1957; пат. (ФРГ), № 885036, 1953; пат. (Франция), № 1048094, 1953; пат. (Швейцария), № 298147, 1954; пат. (США), № 2666783, 1954.

<sup>4</sup> Пат. (ФРГ), № 959775, 1957.

образование на катоде шероховатых осадков и на аноде — пленки. Для того чтобы избежать этих недостатков, было предложено окислять образующийся сульфид в сульфат добавлением окислителей<sup>1</sup>.

Так же как и при применении сероуглерода и его производных, можно достичь улучшения блескообразующего действия введением других добавок<sup>2</sup>, %:

60%-ный тиосульфат аммония . . . . .	32,5
Сульфит натрия . . . . .	4,2
28%-ная уксусная кислота . . . . .	3,5

pH при этом должен составлять 4,5.

Согласно другому предложению<sup>3</sup>, добавка формальдегидсульфоксилата натрия или цинка и сульфированного продукта конденсации жирных кислот повышает блескообразующий эффект тиосульфата.

Исследования [34] с помощью радиоактивной серы показали, что в катодный осадок внедряется только часть серы, в то время как другая часть ее оседает в ванне.

Е. Рауб с сотрудниками [35] исследовал с помощью радиоактивного метода поведение тиосульфата в цианистых электролитах серебрения и установил, что внедрение серы в осадок в значительной степени зависит от плотности тока, концентрации и температуры.

Роданиды с серебром дают комплексные соединения, которые легко разлагают сульфид. Разложение можно замедлить, если вместо роданида применить эфир тиоциановой кислоты со спиртом или фенолом, например родановый красный<sup>4</sup>:

Цианисто-калиевая соль серебра, г/л . . . . .	75
Цианид калия, г/л . . . . .	80
Гидроокись калия, г/л . . . . .	18
Карбонат калия, г/л . . . . .	15
Родановый красный, мг/л . . . . .	100

В качестве блескообразующих добавок для электролитов серебрения были предложены также органические соединения меркаптана<sup>5</sup>, например меркаптобензотиозол

<sup>1</sup> Пат. (США), № 2783194, 1957.

<sup>2</sup> Пат. (ФРГ), № 837794, 1952; пат. (США), № 2440672, 1945.

<sup>3</sup> Пат. (ФРГ), № 836721, 1952.

<sup>4</sup> Пат. (ФРГ), № 937211, 1955; пат. (Бельгия), № 591187, 1953; пат. (ФРГ), № 917584, 1954.

<sup>5</sup> Пат. (ФРГ), № 13260, 1950.

или гетероциклические соединения меркаптана<sup>1</sup>. Кроме того, блескообразующими свойствами обладают тиокарбаминовая кислота, тиокарбамат, тиомочевина и тиоцианат<sup>2</sup>.

Р. Вайнер разработал электролит серебрения, в котором в качестве блескообразователя содержится селен в виде селенита. Этот электролит отличается незначительной чувствительностью и хорошей устойчивостью. Перенасыщение блескообразователем не вредно. Наряду с соединениями селена подобным эффектом обладают соли теллура.

Для улучшения блескообразующего действия необходимо добавление серусодержащих соединений. Такие органические соединения, как альдегид и кумарин также повышают блескообразующий эффект. Особенно полезно добавление продуктов конденсации жирных кислот и продуктов распада белков<sup>3</sup>.

В селенсодержащих электролитах возможна плотность тока от 0,3 до 4 А/дм<sup>2</sup>. При более высокой плотности тока необходимо движение деталей и перемешивание электролита, так как иначе блеск покрытия будет снижаться.

Примерный состав селенсодержащего электролита, г/л:

Серебро (металлическое) . . . . .	30	Селенит натрия . . . . .	5
Цианид калия (свободный) . . . . .	30	Тиосульфат натрия . . . . .	0
Карбонат калия . . . . .	30	Ламепон . . . . .	1

Покрытие, полученное из этого электролита, характеризуется тем, что его электрическая проводимость снижается незначительно по сравнению с чистым серебром, вследствие чего оно находит особенно широкое применение в электротехнике.

Согласно патенту<sup>4</sup>, добавка нитрата калия улучшает свойства селенсодержащего электролита, г/л:

Серебро (металлическое) . . . . .	30
Цианид калия . . . . .	55
Нитрат калия . . . . .	100
Селенит калия . . . . .	1

<sup>1</sup> Авт. свид. (СССР), № 168572, 1965, Бюлл. изобр. и тов. знаков, № 4.

<sup>2</sup> Пат. (США), № 2110792, 1938.

<sup>3</sup> Пат. (ФРГ), № 879048, 1953.

<sup>4</sup> Пат. (США), № 2613179, 1952.

Наряду с селенитом в качестве блескообразующего вещества пригодны  $K_2Se^{*1}$  или  $KCNSe^{*2}$ .

Согласно другому патенту<sup>\*3</sup>, рекомендуется в качестве блескообразователя применять продукт конденсации — нафталин-сульфокислота-формальдегид.

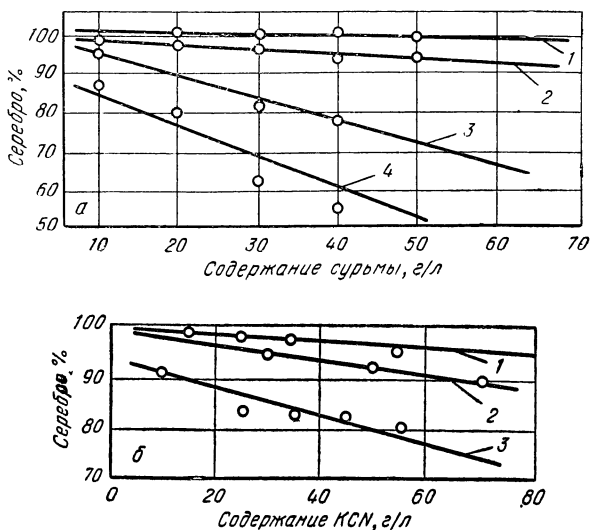


Рис. 5. Зависимость состава осадков серебра от содержания сурьмы (а) и цианида (б) в электролите и от плотности тока:

1 — 0,25 А/дм²; 2 — 0,5 А/дм²; 3 — 1,0 А/дм²; 4 — 2,0 А/дм²

По патенту<sup>\*4</sup> осадок серебра получается в том случае высокоблестящим, если селен добавляют в электролит в виде сульфоселенида кадмия.

Осадки серебра повышенной твердости получаются из электролитов, содержащих элементы 4-й и 5-й групп Периодической системы: свинец, висмут, мышьяк, германий и олово<sup>\*5</sup>.

При одновременном введении органических окислителей и аминокислот наряду с высокой твердостью получают также и блестящие осадки. В качестве добавки мо-

\*1 Пат. (США), № 2777810, 1957.

\*2 Пат. (ФРГ), № 1081734, 1960.

\*3 Пат. (ФРГ), № 1140425, 1961.

\*4 Пат. (ФРГ), № 1109480, 1961.

\*5 Пат. (ФРГ), № 843785, 1952; пат. (ФРГ), № 848787, 1957; пат. (США), № 2735808, 1956; пат. (США), № 2735809, 1956; пат. (США), № 2555375, 1951.

гут применяться также оксиспирты\*<sup>1</sup>. Особый эффект достигается, если одновременно добавляют металлы 5-й и 6-й групп\*<sup>2</sup>. Добавки этих металлов вводят в виде комплексных соединений. Электролиты — сильно щелочные и в целях повышения рассеивающей способности

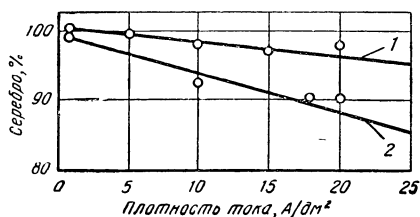


Рис. 6. Зависимость состава осадков серебра от плотности тока и перемешивания электролита:

1 — без перемешивания; 2 — с перемешиванием

имеют более высокую концентрацию свободного цианида.

Количество добавляемого металла зависит от содержания серебра в электролите и составляет в общем менее 10% от содержания серебра. Содержание его в осадке должно быть менее 1%. Образуется

смесь кристаллов, твердость повышается до 150—190 кгс/мм<sup>2</sup>.

Н. П. Федотьев с сотрудниками [36] исследовал осадки сплавов, полученных из электролитов серебрения с добавлением сурьмы в виде антимонитартрата и нитрата калия. На рис. 5—6 приведены зависимости состава осадков от содержания сурьмы и свободного цианида в электролите, плотности тока и перемешивания электролита. Из этих рисунков следует, что внедрение сурьмы в осадок повышается с увеличением концентрации ее в электролите, с увеличением концентрации свободного цианида и повышением плотности тока.

Другие компоненты (К—Na-тартраты, поташ, гидроксид калия) не оказывают большого влияния на содержание сурьмы в осадке.

В качестве комплексообразователей могут применяться также комплексные ароматические соединения и ненасыщенные или насыщенные аминоспирты. Ниже приведен примерный состав электролитов\*<sup>3</sup>, г/л:

Серебро . . . . .	40	Гидроксид калия . . .	1
Цианид калия . . . .	160	Трехокись сурьмы . .	1
Поташ . . . . .	40	Триэтаноламин . . .	30

\*<sup>1</sup> Пат. (ФРГ), № 1024305, 1958.

\*<sup>2</sup> Пат. (ФРГ), № 20547, 1958.

\*<sup>3</sup> Пат. (ФРГ), № 1153587, 1963; пат. (ФРГ), № 1182014, 1964; пат. (ФРГ), № 1177450, 1964.

### 3. Физико-химические свойства электролитов

На большинстве предприятий электролитическое серебрение производят при комнатной температуре. При более высокой температуре электролита можно приме-

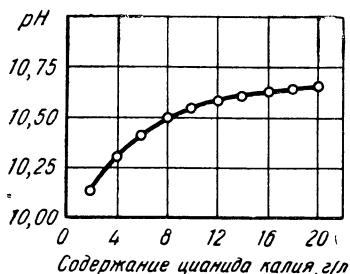


Рис. 7. Зависимость pH раствора от концентрации цианида калия

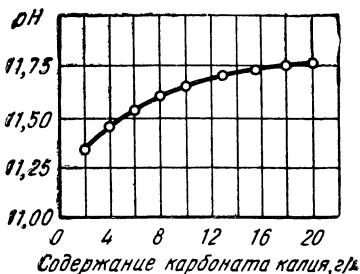


Рис. 8. Зависимость pH водного раствора от содержания карбоната калия

нять более высокую катодную плотность тока. Однако при высокой температуре быстрее разлагается электролит и образуются ядовитая синильная кислота и пары аммиака, накапливаются карбонаты. Температура элек-

Рис. 9. Зависимость удельного электросопротивления электролита от содержания серебра:

1 — 8 г/л цианида (своб.), 33 г/л карбоната натрия; 2 — 8 г/л цианида (своб.), 60 г/л карбоната натрия; 3 — 30 г/л цианида (своб.), 33 г/л карбоната натрия

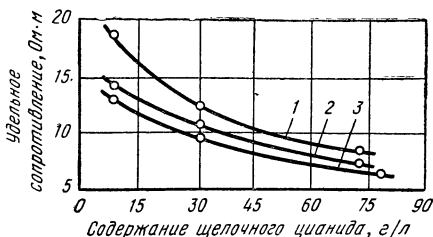
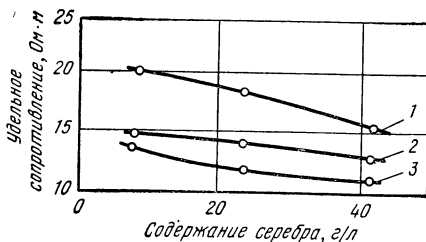


Рис. 10. Зависимость удельного электросопротивления электролита от содержания цианида. Обозначения те же, что на рис. 9

тролита влияет также на блескообразующее действие различных добавок.

Значение рН цианистых электролитов серебрения соответствует 11—12. Оптимальное значение рН в электролите серебрения зависит однако от различных факторов и не может рассматриваться как единственный критерий работоспособности электролита. В основном значение рН

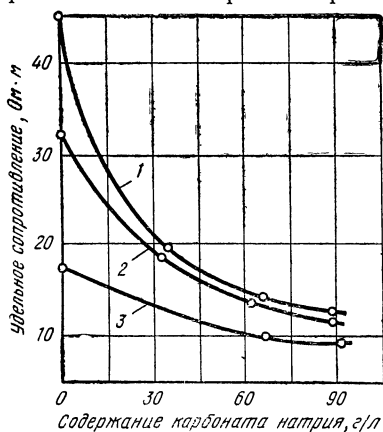


Рис. 11. Зависимость удельного электропроводности электролита от содержания карбоната. Обозначения те же, что на рис. 9

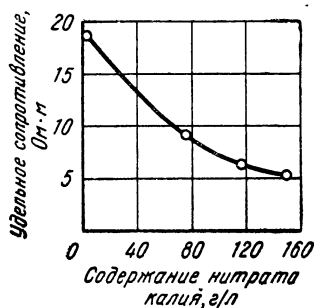


Рис. 12. Зависимость удельного электропроводности электролита от содержания нитрата калия

электролита определяется содержанием цианида и карбоната. Оба компонента оказывают специфическое влияние и на процесс осаждения.

Раствор, содержащий щелочной цианид, вследствие гидролиза имеет щелочную реакцию. С увеличением концентрации цианида калия величина рН раствора повышается (рис. 7). Карбонат, присутствующий в электролите серебрения, предотвращает гидролиз цианида. На рис. 8 показано повышение значения рН в зависимости от содержания карбоната калия [37].

Электролитическое сопротивление цианистого электролита серебрения составляет от 5 до 20 Ом/мл [20]. С увеличением температуры электропроводность раствора повышается [38]. Концентрация серебра мало влияет на электропроводность раствора. Значительно увеличивают электропроводность раствора карбонаты. Свободный цианид и добавки нитрата и гидроокиси калия также повышают электропроводность раствора.

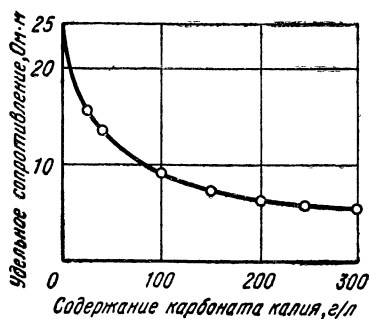


Рис. 13. Изменение удельного электросопротивления раствора цианида калия (25 г/л) при добавлении карбоната калия

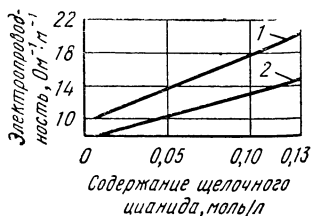


Рис. 14. Электропроводность растворов цианида калия (1) и цианида натрия (2) одинаковой молярности

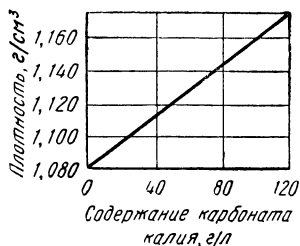


Рис. 15. Зависимость плотности электролита от содержания карбоната калия

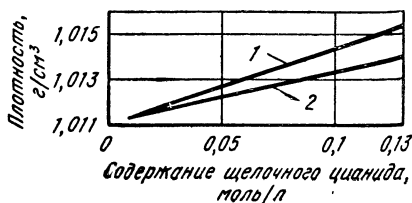


Рис. 16. Плотность растворов цианида калия (1) и цианида натрия (2)

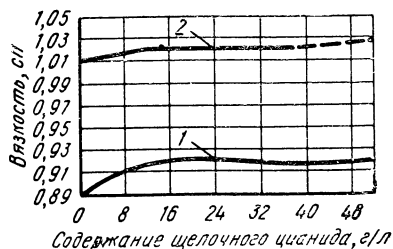


Рис. 17. Зависимость вязкости растворов цианида калия (1) и цианида натрия (2) от их концентрации

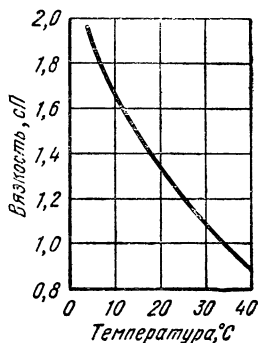


Рис. 18. Зависимость вязкости цианистых электролитов серебрения от температуры



На рис. 9—12 приведены зависимости электропроводности раствора от концентрации в электролите серебра цианида, карбоната и нитрата калия [20].

Из рис. 13 следует, что удельное электросопротивление раствора, содержащего 25 г/л KCN, после добавления к нему карбоната калия снижается приблизительно на 19 Ом [13]. Благодаря перемешиванию, которое происходит во время электролиза, электропроводность в отдельных местах электролита может меняться [39].

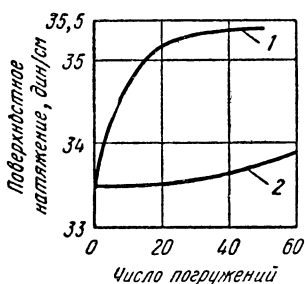


Рис. 19 Зависимость поверхностного натяжения от концентрации смачивающего вещества в цианистом электролите серебрения:

1, 2 — торговые смачивающие вещества

Значительно отличаются по электропроводности растворы солей натрия и калия. При равной молярности электропроводность соединений, содержащих натрий, меньше, чем электропроводность соединений солей калия, как следует из рис. 14 [16].

Плотность растворов возрастает с увеличением концентрации карбоната и цианида калия [40], причем в присутствии солей калия она больше, чем в растворе солей натрия при одинаковой молярной концентрации (рис. 15 и 16) [16].

Характерная зависимость вязкости от относительной концентрации цианида и карбоната калия, а также от природы щелочного катиона приведена на рис. 16—17, а от температуры — на рис. 18 [39].

На рис. 19 приведена зависимость поверхностного натяжения от концентрации смачивающих веществ [40].

#### 4. Катодное осаждение серебра

##### Механизм процесса<sup>1</sup>

Потенциал серебра в цианистом электролите на 1,3 В отрицательнее нормального потенциала (он составляет в электролите обычного состава около 0,4—0,5) и положительнее потенциала водорода, значение которого в щелочном растворе составляет 0,7 В. Необходимо также принимать во внимание и перенапряжение выделения водорода на поверхности серебряного электрода [43].

Согласно С. Глесстону, при осаждении серебра из 0,1-н. раствора цианоаргентата независимо от концентрации свободного цианида плотность тока, при которой начинается выделение водорода, составляет примерно  $2,5 \cdot 10^{-3}$  А/дм<sup>2</sup>.

Совместное выделение щелочного металла и серебра из цианистого электролита невозможно, так как потенциал восстановления ионов щелочного

металла значительно отрицательнее (нормальный потенциал для калия 2,9 В, для натрия 2,7 В).

Мнение, высказанное С. Глесстоном и позже А. Глазуновым и М. Шлоттером об образовании в цианистом электролите комплексных катионов, из которых должно осаждаться серебро, неоднократно опровергалось [24].

Очень незначительная концентрация ионов серебра в цианистых электролитах серебрения, по крайней мере при большой концентрации свободного цианида, исключает возможность выделения простого гидрированного иона серебра по схеме:

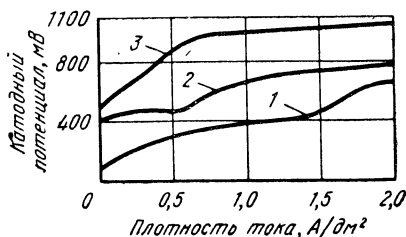
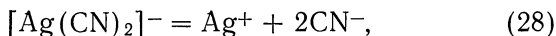


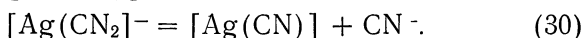
Рис. 20 Кривые катодный потенциал — плотность тока в цианистом электролите серебрения. Концентрация свободного цианида 0 г/л (1); 32,6 г/л (2); 127 г/л (3)

<sup>1</sup> О катодном осаждении серебра из растворов простых солей, например нитрата серебра, см. работы [41, 42].

С повышением содержания цианида в электролите концентрация ионов серебра в нем резко снижается:

Концентрация цианида калия	Концентрация ионов $\text{Ag}^+$
0,25-н. $\text{KAg}(\text{CN})_2$ -раствор	10—11
0,25-н. $\text{KAg}(\text{CN})_2 + 0,025$ -н. KCN	10—17
0,25-н. $\text{KAg}(\text{CN})_2 + 0,25$ -н. KCN	10—20

Е. Рауб и Б. Вульхорст, исходя из неравномерного хода кривой плотность тока — катодный потенциал (рис. 20), заключили, что при осаждении серебра в прикатодном слое должен образовываться коллоидный цианид серебра  $[\text{Ag}(\text{CN})]$  по схеме:



В табл. 4 приведено содержание цианида серебра в катодных осадках по данным химического анализа.

Таблица 4

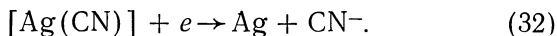
Содержание цианида в осадке серебра, полученном из цианистого электролита (20 г/л Ag) при температуре 20° С

$\text{NaCN}$ своб, г/л	Состояние электролита	Плотность тока $\text{A}/\text{дм}^2$	Содержание цианида в осадке % (по массе)
10	Спокойное	0,3	0,22
10	Перемешивание	0,5	0,1
10	»	1,5	0,05
100	Спокойное	0,3	0,01
100	Перемешивание	1,5	Следы

Из таблицы следует, что при низкой концентрации свободного цианида в электролите в катодный осадок включается наибольшее количество цианида серебра.

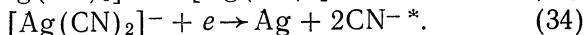
М. Филштих и Х. Геришер [8] в результате измерения плотности тока обмена при осаждении серебра в зависимости от концентрации цианида пришли к выводу, что в электролитах различного состава процесс должен протекать по различным механизмам.

Если концентрация цианида лежит в области концентраций ниже 0,1-м, то происходит осаждение из цианида серебра:



При более высокой концентрации цианида серебра

(выше 0,2-м) катодная реакция протекает с выделением серебра из дицианаргентата:



Ф. Хабер и Г. Бодлендер еще раньше указали на возможность прямого разряда цианистого комплекса серебра.

Х. Фишер [24] по ходу кривой плотности тока — потенциал также заключил, что осаждение серебра в

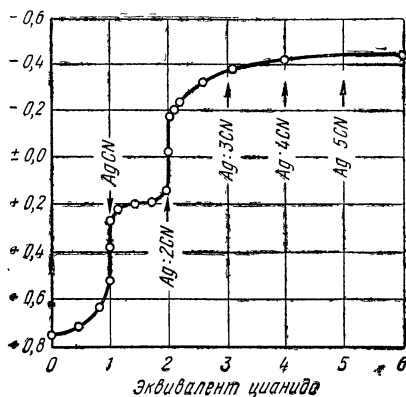


Рис. 21 Изменение потенциала AgCN в зависимости от концентрации NaCN

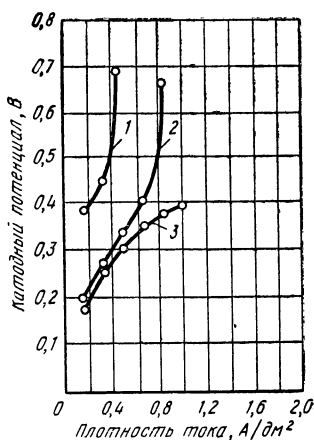


Рис. 22. Влияние перемешивания электролита на катодный потенциал:

1 — без перемешивания; 2 — слабое перемешивание; 3 — сильное перемешивание

зависимости от состава электролита определяется различными процессами. При электрометрическом титровании (рис. 21) обнаружено, что стационарный потенциал изменяется только в области низкой концентрации цианида, в то время как при более высоком содержании изменения его незначительны. Подобным же образом действуют на ход кривой и температурные изменения.

Измерение катодного потенциала в цианистом элект-

\* См. также работу Е. А. Нечаева и Р. Ю. Бека («Электрохимия», 1966, т. 2, с. 150). (Прим. ред.)

ролите серебрения относительно трудно и не всегда дает воспроизводимые результаты.

Н. Промизел и Д. Вуд [20], исследуя влияние различных факторов на катодный потенциал, показали (рис. 22), что последний зависит от интенсивности движения электролита. В зависимости от скорости перемешивания авторы определяли, через какое время (в секундах) после перерыва тока потенциал катода принимает исходное значение.

Во время электролиза изменяется концентрация электролита. Он более или менее сильно обедняется разряжающимися ионами и обогащается другими. Концентрация полярных органических веществ в зависимости от их заряда в катодной пленке также повышается или уменьшается. Благодаря изменению рН или вследствие катодного восстановления в катодной пленке могут возникнуть новые соединения. Это возможно вследствие того, что ввиду значительного падения напряжения вблизи катода цианистый комплекс деформируется и распадается. Благодаря этим изменениям катодная пленка отличается от остального электролита не только по химическому составу, но и по физическим свойствам. Плотность, вязкость, поверхностное натяжение слоев, лежащих непосредственно вблизи катода, влияют также, как перемешивание и температура электролита на толщину диффузионного слоя. При различной толщине диффузионного слоя величина и характер перенапряжения на катоде также различны, что имеет значение для осаждения металла. Движение жидкости, которое возникает вследствие различной толщины катодной пленки, также влияет на процесс осаждения и поляризацию [44].

### *Плотность тока*

Допустимая плотность тока, т. е. плотность тока, при которой образующийся осадок получает необходимые свойства, зависит в значительной мере от состава электролита. В обычных цианистых электролитах серебрения она составляет 0,5—1,5 А/дм<sup>2</sup>. Более высокая плотность тока допускается только в том случае, если применяют перемешивание электролита, реверсирование постоянного тока или наложение переменного тока на постоянный. Введение специальных добавок в электро-

лит также может значительно расширить допустимые диапазоны плотности тока. Наряду с этим оказывают влияние толщина получаемого осадка и геометрическая форма катода.

Наиболее сильно профилированные детали требуют применения более низкой плотности тока. В электролитах, содержащих ионы калия, могут применяться более высокие плотности тока, чем при использовании электролитов с солями натрия.

Н. Т. Кудрявцев, Р. Ю. Бек и Е. А. Нечаев [45] исследовали максимально допустимую плотность тока при различных температурах электролита в зависимости от катодного потенциала и определяли качеством полученных осадков (рис. 23). По мнению авторов, допустимая плотность тока определяется большей или меньшей скоростью адсорбции  $CN^-$ -иона на катоде. Подобным же образом должны вести себя определенные серусодержащие соединения и частично ионы щелочных металлов.

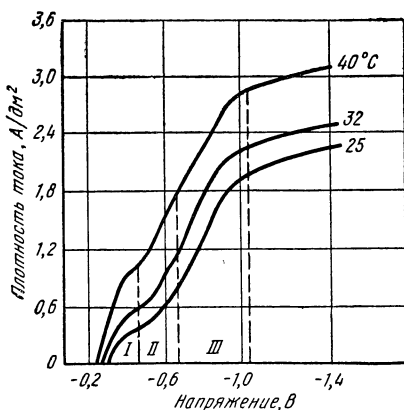


Рис. 23. Зависимость катодного потенциала от плотности тока и температуры:

I — светлый блестящий осадок; II — шишкообразные наросты; III — шероховатый матовый осадок

### Выход по току

Выход по току в цианистых электролитах серебрения составляет около 100%. Он зависит от применяемой плотности тока и состава электролита. Пониженный выход по току ( $<100\%$ ) не всегда обуславливается выделением водорода и другими побочными процессами восстановления. В перемешиваемых цианистых растворах может происходить частично обратное растворение катодного осадка серебра.

## *Рассеивающая способность*

Качество гальванического осадка серебра зависит в значительной мере от равномерности распределения его на поверхности основного металла.

Согласно исследованиям Е. Рауба [46], распределение тока в цианистом электролите серебрения в значительной мере определяется концентрационной поляризацией.

Для характеристики распределения осадка металла в гальванотехнике приводятся различные понятия, которые существенно отличаются друг от друга [47].

Рассеивающая способность («Streufähigkeit») указывает на различие в толщине гальванического покрытия. Понятие «глубина действия» («Tiefenwirkung») <sup>1</sup> характеризует сплошность покрытия на рельефной поверхности.

Различают макрорассеивающую и микрорассеивающую способности. При макрорассеивающей способности (макрорассеивание) распределение металлического осадка происходит на макропрофиле поверхности. Микрорассеивающая способность характеризует распределение металла по микропрофилю, когда факторы, определяющие макрорассеивание, не являются решающими. Выравнивание не идентично с микрорассеивающей способностью. Выравнивание микрорельефа поверхности происходит в том случае, если плотность тока в углублениях оказывается больше, чем на выступающих местах, вследствие чего металл осаждается на них с большей скоростью.

Математическое определение распределения металла на изделиях неоднократно служило предметом известных исследований в этой области [48]. Однако пытаясь установить совместное действие различных факторов, исследователи наталкивались на значительные трудности.

Наряду с общеизвестными факторами, характеризующими макрорассеивающую способность в цианистом электролите серебрения, имеет значение различие местных концентраций раствора. Более тяжелые слои электролита в сфере действия анода оседают на дно, а более легкие в сфере действия катода поднимаются вверх.

---

<sup>1</sup> Или кроющая способность. (Прим. ред.)

Возникающие при этом сдвиги концентрации идут в вертикальном направлении. Таким образом, расслоение электролита с увеличением продолжительности электролиза становится постоянным [38]. Повышенная кон-

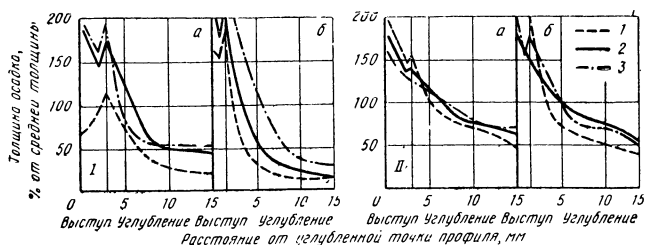


Рис. 24. Распределение осадка серебра в цилиндрической полый форме (матрица для гальванопластики) диаметром 6 (а) и 3 мм (б) и глубиной 12 мм. Спокойный электролит, температура 20° С, средняя толщина осадка 20 мкм:

1 — 24 г/л KCN; 2 — 60 г/л KCN; 3 — 120 г/л KCN; I — плотность тока 1 А/дм<sup>2</sup>; II — 0,3 А/дм<sup>2</sup>

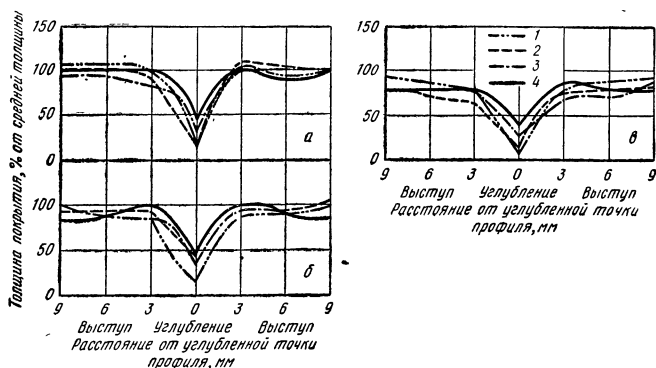


Рис. 25. Распределение осадка серебра из цианистого электролита в У-образном профиле глубиной 3 мм. Катодная плотность тока 0,6 А/дм<sup>2</sup>, спокойный электролит, температура 20° С, средняя толщина осадка 20 мкм:

а — 120 г/л KCN; б — 60 г/л KCN; в — 24 г/л KCN. Ширина профиля 0,5 мм (1); 1 мм (2); 2 мм (3); 3 мм (4)

центрация цианида калия в верхних слоях электролита способствует увеличению катодной поляризации. В нижних более тяжелых слоях электролита, богатых серебром, катодная поляризация уменьшается.

Для практического определения рассеивающей способности использовали установки различных конструкций [49]. Е. Рауб [46] применял цилиндрические про-



фили диаметром от 3 до 6 мм при глубине профиля 12 мм. Он установил, что влияние концентрации щелочного цианида на макрорассеивающую способность электролита серебрения относительно невелико. При низкой плотности тока рассеивающая способность лучше, чем при плотности тока, превышающей 1 А/дм<sup>2</sup>.

В графическом изображении (рис. 24) средняя толщина слоя серебра (%) откладывается от внешнего края до середины профиля.

Применяемый Раубом электролит серебрения содержал 30 г/л серебра и 30 г/л карбоната калия. Концентрация свободного щелочного цианида составляла соответственно 24, 60 и 120 г/л, температура электролита 20 и 50° С, плотность тока 0,3; 0,6; 1,0 и 1,5 А/дм<sup>2</sup>.

При сравнении осадков, которые были получены на цилиндрических и V-образных профилях, особо четких различий обнаружено не было (рис. 25).

Рассеивающая способность при низком содержании цианида была наименьшей. При увеличении ширины отверстия профиля улучшалась равномерность распределения осадка. При ширине отверстия V-образного профиля 3,2 и 1 мм и глубине профиля 0,5 мм наблюдалось сильное вытеснение жидкости конвекцией. В результате этого могут образоваться диффузионные слои и появляются признаки микрорассеивания.

Микрорассеивающая способность имеет значение для распределения слоя металла в том случае, если высота профиля поверхности меньше толщины диффузионного слоя. Для подвода ионов, разряжающихся на катоде в области микрорассеивания, значение имеют только диффузия и электрический перенос. Катодная диффузионная пленка в цианистом электролите может быть различной по толщине. Но она редко превышает 10<sup>-2</sup> и 10<sup>-3</sup> см.

Толщина слоя существенно зависит от силы сцепления на поверхности катода, вязкости и других физических свойств покрытия [16]. Конвекция или движение, имеющее место в обычных электролитах, действует в определенной степени также на состояние катодной пленки. Ввиду усиленной конвекции концентрированный раствор подводится непосредственно к диффузионной пленке, благодаря чему диффузионный перепад в катодной пленке более резкий и скорость диффузии разряжающихся ионов при этом увеличивается.

Микрорассеивающая способность в цианистых электролитах серебрения зависит от содержания в электролите свободного цианида. При высокой плотности тока микрорассеивающая способность несколько хуже, чем при низкой. В области низкой концентрации цианида и низкой плотности тока в этих электролитах наблюдается хорошая микрорассеивающая способность [46], которая при известных условиях, так же как и в кислых электролитах, может привести к кажущемуся выравниванию поверхности. Повышение температуры снижает микрорассеивающую способность. Повышение первоначального содержания цианида с 30 до 60 г/л улучшает микрорассеивающую способность, однако дальнейшее повышение концентрации цианида до 120 г/л особенно при низкой плотности тока приводит к ухудшению распределения осадка серебра. Е. Рауб относит эти различия в микрорассеивающей способности к механизму осаждения серебра.

При низкой плотности тока доставка разряжающихся ионов в глубину профиля еще относительно велика. Однако повышение плотности значительно изменяет условия осаждения. Соответственно повышению плотности тока увеличивается скорость разряда, электролит в глубине профиля обедняется быстрее разряжающимися ионами, и катодная поляризация там существенно повышается. Если повысить содержание свободного цианида, то равновесие комплекса серебра нарушается так сильно, что осаждение металла в глубине профиля будет происходить с большим замедлением.

Кроющая способность цианистого электролита серебрения по сравнению с некоторыми другими электролитами относительно мала. Этот недостаток особенно заметен при нанесении покрытий на сильно профилированные детали, а также в том случае, когда серебрению подвергаются различные металлы одновременно.

### *Влияние вида тока*

Для гальванического осаждения серебра применяют постоянный ток. В отличие от аккумуляторов или гальванических элементов обычные выпрямители, которые применяют в гальванотехнике, не дают полностью постоянного тока. Однако пульсация тока не оказывает отрицательного влияния на осадок серебра, получаемого

го из простых цианистых электролитов. В определенных условиях она может оказать даже положительное действие на процесс осаждения. Влияние остаточной пульсации на блеск осадков еще не достаточно изучено и может зависеть от вида применяемой блескообразующей добавки.

Для некоторых целей в гальванотехнике применяют источники тока, вырабатывающие периодически прерываемый постоянный ток. При низкой частоте колебаний можно получать из простых цианистых электролитов относительно гладкие осадки серебра.

В начале 40-х годов этого столетия проводили опыты по электролизу постоянным током с наложением переменного [50]. Согласно исследованиям Н. Т. Кудрявцева, Р. Ю. Бека и М. А. Гуревича [21], должно сохраняться определенное соотношение плотности постоянного и переменного тока. Имеет значение также частота переменного тока, накладываемого на постоянный.

Изменяя направление тока (реверсирование), можно получать из цианистых электролитов блестящие осадки серебра. О способах перемены полюсов сообщалось еще в прошлом столетии. Таким способом из простых цианистых электролитов серебрения могут быть получены относительно толстые осадки с хорошими свойствами. Однако при расчете толщины слоя следует учитывать анодное травливание серебра.

Х. Фишер [24] исследовал процессы осаждения серебра при реверсировании тока. Он предлагает следующий состав электролита, г/л:

Серебро (в виде цианоаргентата калия) . . . . .	45—48
Цианид калия (свободный) . . . . .	9—35
Карбонат калия . . . . .	70—55

Состав электролита выбирают главным образом в зависимости от требуемой степени блеска осадка, который достигается изменением направления постоянного тока. Соотношение времени (в секундах) катодного и анодного периодов составляет 20:5. Блестящие осадки получают при плотности тока до  $2 \cdot 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>.

Иногда рекомендуется более быстрая перемена полюсов, причем переключение электродов может происходить за время до  $10^{-6}$  с.

## Ультразвук

В то время как применение ультразвука при обезжиривании металлических поверхностей и при осаждении из кислых растворов оказалось полезным, действие его на катодные процессы в цианистых электролитах еще относительно неясно [51, 52].

А. Ролль [53] исследовал действие ультразвука на выход по току и катодную и анодную поляризацию в ци-

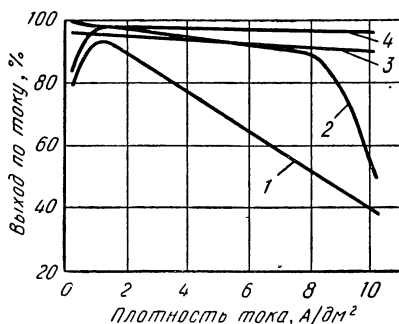


Рис. 26. Влияние ультразвука и перемешивания на выход серебра по току. Температура 20° С:

1 — без перемешивания и ультразвука; 2 — сильное перемешивание; 3 — с ультразвуком, 34 кГц, 0,3 Вт/см²; 4 — с ультразвуком, 34 кГц, 0,3 Вт/см², сильное перемешивание

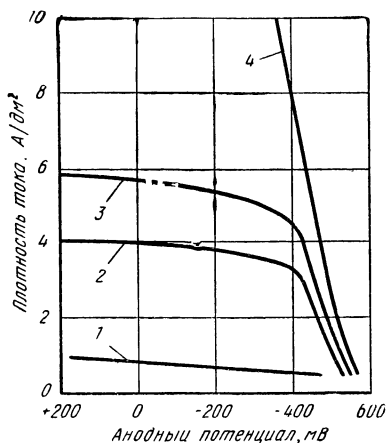


Рис. 27. Действие ультразвука на анодную поляризацию серебра. Температура 20° С. Обозначения те же, что на рис. 26

анистых электролитах серебрения в зависимости от плотности тока (рис. 26 и 27). Чтобы избежать возникновения кавитации, Ролль проводил опыты при частоте звука 34 кГц и максимальной интенсивности звука 0,3 В/см². Он установил, что выход по току при повышенных плотностях тока увеличивается, катодный потенциал осаждения сдвигается в положительную сторону и пассивные пленки при высокой плотности тока на аноде не образуются. С повышением частоты влияние ультразвука снижается [54]. Действие ультразвука подобно влиянию сильного механического движения электролита.

Ст. Рич [55] также установил, что ультразвук позволяет применять более высокую плотность тока. Однако по его мнению, применение ультразвука дает преимуще-

ство при получении более толстых слоев серебра, применяемого для технических целей.

Р. Вайнер [52] исследовал покрытия серебром, полученные с применением ультразвука и без него из электролита следующего состава, г/л:

Серебро (в виде цианоаргентата калия) . . . . .	30,0
Цианид калия (свободный) . . . . .	30,0
Карбонат калия . . . . .	30,0

В осадке, полученном с применением ультразвука, отмечены лишь незначительные улучшения структуры. В некоторых случаях наблюдалось даже ухудшение качества осадков серебра. При электронномикроскопическом рассмотрении нельзя было установить существенной разницы между осадками, полученными при применении ультразвука и без него [56, 57].

## 5. Аноды

### *Растворимые аноды*

Аноды, используемые в ваннах серебрения, должны обладать хорошей проводимостью в возможно более широкой области плотностей тока, не пассивироваться и обеспечивать постоянство содержания металла в растворе. С другой стороны, они не должны растворяться в отсутствие тока. Химическая растворимость анодов зависит от содержания цианида в электролите. При длительных перерывах электролиза серебряные аноды следует извлекать из ванны.

— В цианистых электролитах серебрения применяют только аноды из вальцованного, рекристаллизованного материала. Незначительное содержание меди не оказывает отрицательного влияния на растворимость анодов и не препятствует электролизу. Примеси труднорастворимых металлов свинца, селена, теллура, палладия концентрируются на поверхности анода, затрудняя дальнейшее его растворение.

Растворимость серебряных анодов зависит не только от степени их чистоты, но в значительной степени и от физического состояния их. При этом оказывает влияние также состав электролита и плотность тока. Согласно рентгеновскому анализу [58] шлам, образованный на аноде из чистого серебра, состоит из тонкодисперсного металлического серебра.

Остаток шлама состоит из свинца, железа и других металлов. Он содержит также органические вещества.

Некоторые аноды из серебра растворяются во время электролиза частично, возникают дыры, как бы вызванные коррозией. Часто остаток анода имеет вид сетки.

Так как при электролизе возможно образование анодного шлама, который, попадая на катод, ухудшает качество осадка, необходимо применять анодные чехлы.

Согласно данным П. Джонса и др. [59], в щелочном растворе серебро окисляется с образованием  $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{AgO}$ . Однако это справедливо только для электролитов, не содержащих свободный цианид. Высказано мнение, что темные слои, находящиеся на поверхности анода, указывают на образование окислов серебра. Найдено, что  $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  образуются при анодном окислении серебра в разбавленных растворах щелочи. При обычных же нормальных условиях электролиза образование окислов серебра на поверхности электродов не происходит. При определенных условиях электролиза на аноде происходит периодическое образование пленки с чередованием темных и светлых слоев. Одновременно периодически изменяются сила тока и напряжение на ванне. Образование пленки не зависит от чистоты применяемого серебра. Е. Рауб и Вульхорст нашли, что при изменении состава электролита качественный ход кривой плотность тока — напряжение остается постоянным. В области низкого напряжения или незначительной плотности тока анодная поляризация мала и анод растворяется хорошо. При более высокой плотности тока потенциал изменяется скачкообразно. На поверхности анода образуется пленка желтоватого цвета, которая при повышении напряжения снимается и вновь образуется.

Добавка гидроокиси щелочного металла в области низкого напряжения снижает анодную поляризацию, что объясняется разрыхлением образующейся на аноде пленки.

А. Азам и М. Эль-Ансари [60] исследовали влияние содержания металла, свободного цианида и применяемой плотности тока на растворимость серебряных анодов. Они установили, что серебро во всех исследованных растворах на аноде пассивируется. С возрастанием содержания цианида начало пассивности сдвигается в область более высокой плотности тока. Образовавшиеся пассивные пленки, вероятно, состоят из цианида серебра

и окиси серебра, последняя снова растворяется в избытке цианида. Между специфической константой пассивности и молярностью раствора существует экспонентная связь. С возрастанием содержания серебра в растворе растворимость анодов снижается. Анодная поляризация серебра при содержании карбоната свыше 100 г/л значительно

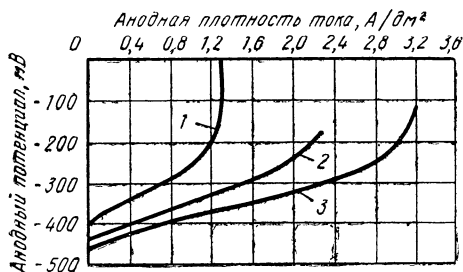


Рис. 28. Зависимость анодного потенциала от анодной плотности тока:

1 — 20 г/л KCN; 2 — 30 г/л KCN; 3 — 40 г/л KCN

но повышается. Такое же влияние оказывает повышение температуры.

Для того, чтобы происходило равномерное анодное растворение серебряных анодов, анодная плотность тока не должна превышать 1,2—1,5 А/дм². Допустимая плотность тока зависит от состава электролита (рис. 28). На практике работают при соотношении поверхностей анода к катоду 1:1.

### Нерастворимые аноды

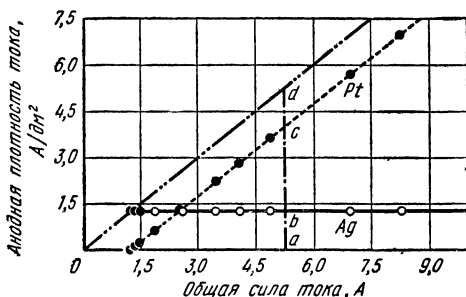
Чтобы предотвратить увеличение содержания серебра в электролите наряду с серебряными анодами, применяют в определенном соотношении также аноды из нерастворимого в электролите материала. Для этого служат никель, сталь, нержавеющая сталь, платина.

Однако протекающие на нерастворимых анодах реакции отличаются от реакций на серебряных анодах. Заранее нельзя сказать, происходит ли также равномерное прохождение тока через различного вида аноды. Так как окисление содержащихся в электролите анионов происходит при значительной поляризации, ток на нерастворимых электродах не будет проходить до тех пор, пока не будет достигнут потенциал окисления ионов  $\text{CN}^-$  или  $\text{OH}^-$ . С другой стороны, на хорошо проводящих ток серебряных анодах при высокой плотности тока могут образовываться покровные слои. На рис. 29 приведена

зависимость, полученная при включении в одну цепь параллельно платиновых и серебряных анодов. При анодной плотности тока  $1,25 \text{ А/дм}^2$  количество тока, протекающего через серебряные электроды, соответствует общему количеству тока. При этом через платиновые аноды ток не проходит. При напряжении  $1,7 \text{ В}$  и плотности тока  $1,4 \text{ А/дм}^2$  ток протекает также и через платиновый электрод. Но при такой плотности тока на серебряном аноде

Рис. 29. Распределение тока на растворимом и нерастворимом аноде площадью  $1 \text{ дм}^2$  при повышении силы тока.

$ab$  — доля плотности тока на Ag-аноде,  $ac$  — доля плотности тока на Pt-аноде;  $ad$  — суммарный ток



начинается образование покровного слоя. При увеличении толщины этого слоя растет также его сопротивление и анодный процесс идет преимущественно на платиновом аноде.

Как только начинается растворение покровного слоя на серебряном электроде благодаря диффузии свободного щелочного цианида, то сила тока на нем снова возрастает и плотность тока на платиновом аноде соответственно падает. Но вследствие высокой плотности тока на серебряном электроде вновь образуется покровный слой и процесс повторяется. При дальнейшем повышении напряжения на серебряном электроде формируется твердый, плотный покровный слой.

Посредством интенсивного движения электродов образование анодных покровных слоев может быть замедлено.

## 6. Свойства гальванических осадков серебра

### Физические свойства

Металлическое серебро имеет кубическую гранецентрированную решетку. Постоянная решетки при  $20^\circ \text{ С}$ , по данным Е. Рауба, составляет  $4,0774 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ . Электроли-



тические осадки серебра различаются по форме роста и расположению кристаллов в зависимости от применяемых электролитов и условий электролиза. При осаждении серебра из нитратных электролитов при плотности тока  $0,01 \text{ А/см}^2$  кристаллы с гранями  $[111]$  или  $[001]$  располагаются параллельно направлению тока. Однако уже при плотности тока  $0,022 \text{ А/см}^2$  кристаллы располагаются произвольно.

Осадки, полученные из цианистых электролитов уже при относительно низкой плотности тока, имеют мелкокристаллическую структуру. При этом сначала образуются осадки с зеркально гладкими резко выраженными гранями  $[100]$  и с менее развитыми немного волнообразными гранями  $[110]$ . Образуются также осадки с гранью  $[111]$  без четких границ.

Из цианистых растворов трудно получить хорошо развитые кристаллы. При определенных условиях отдельные кристаллы растут неравномерно. Крупнозернистые, грубые осадки образуются прежде всего при плотности тока, превышающей критическую [23], что имеет место особенно на углах, на гранях и сильно профилированных поверхностях катода. При высокой плотности тока могут возникать грубые осадки благодаря внедрению коллоидов и чужеродных тел, которые нарушают рост кристаллов. На форму осадка серебра влияют также выделяющиеся пузырьки газа и концентрационные изменения в прикатодном слое электролита. Существенно влияет на вид осадка серебра металл основания (подложка). Если размеры решетки осадка и основного металла сходны между собой, то осадок может продолжать рост решетки основного металла. При отклонении, большем чем  $\pm 15\%$ , преимущественно возникают двойниковые образования [23]. С. Кочергин и М. Каргина [61] исследовали слои серебра толщиной  $25\text{--}50 \text{ мкм}$ , полученные на медной основе, и установили, что структура их имеет ориентацию  $[011]$  и  $[111]$ . Осадки были изучены с помощью электронного микроскопа и рентгеновского анализа<sup>1</sup>.

Т. Сетти и Х. Уильман [65] исследовали структуру осадков серебра, полученных из цианистых электролитов с добавкой сероуглерода, тиосемикарбазида, тиомочевны. При этом обнаружено, что на рост кристаллов оказывает влияние вид добавки. На гранях  $[110]$  основного

---

<sup>1</sup> О структуре серебряных осадков см. также работы [62—64].

металла образуются четко выраженные грани [111]. Авторы делают вывод, что в осадках, полученных из этих электролитов, образуются плоские грани с относительно малой шероховатостью.

Существенное влияние на рост осадка серебра оказывает также состояние поверхности основного металла [66].

Согласно интерференц-микроскопическим исследованиям Е. Рауба [67], структура поверхности блестящих осадков серебра значительно тоньше, чем структура поверхности механически полированной поверхности.

Твердость чистого отожженного серебра составляет 25—28 кгс/мм<sup>2</sup>. Осадки серебра, полученные из простых электролитов, имеют твердость по Виккерсу, равную 100 кгс/мм<sup>2</sup>. Добавление к электролиту блескообразователей способствует повышению твердости до 100—130 кгс/мм<sup>2</sup>. Твердые осадки серебра, осажденные из блестящих электролитов, имеют твердость 180, а в некоторых случаях 200 кгс/мм<sup>2</sup> и выше.

Электролитические осадки металлов в большинстве случаев имеют значительно большую твердость, чем полученные из расплава.

Согласно Г. Тамманну, состояние, в котором находится электролитически осажденный металл, очень сходно с состоянием металла, прошедшего холодную обработку.

После нагревания электролитических осадков серебра уже при температуре 80—100° С твердость их начинает снижаться вследствие рекристаллизации, которая заканчивается при 600° С.

Согласно Р. Вайнеру, повышенная твердость гальванически полученных осадков зависит от их структуры. Е. Рауб исследовал осадки серебра толщиной 1—2 мм, которые были получены из чистых электролитов с содержанием серебра 40 г/л и повышенным содержанием цианида калия. Наивысшую твердость (100 кгс/мм<sup>2</sup>) имел осадок, полученный при катодном потенциале 860 мВ. У осадка, полученного при катодном потенциале 410 мВ, была обнаружена наименьшая твердость, равная 43 кгс/мм<sup>2</sup>.

На твердость образованного осадка, кроме содержания цианида в электролите, влияют также плотность тока и температура электролита.

Увеличение плотности тока повышает катодную поляризацию, в то время как повышение температуры элек-

тролита снижает ее и тем самым уменьшает твердость осадка. Последующий нагрев осадка приводит к уменьшению твердости, которое начинается при температуре 100° С.

Согласно наблюдениям Г. Хейльманна [68], твердость гальванических осадков серебра снижается также после длительного хранения при комнатной температуре. При этом твердость падает со 110 до 65 кгс/мм<sup>2</sup>. Остаточная твердость у всех исследуемых осадков составляла 60 кгс/мм<sup>2</sup>.

По данным Дж. Фишера [69], добавки с малым содержанием серы, хотя и повышают твердость осадка, но уже при комнатной температуре она быстро снижается. Напряженное состояние решетки у этих осадков не очень стабильно. Добавки с большим содержанием серы способствуют более длительному сохранению твердости осадка серебра. После часового отпуска при 100° С снижение твердости не происходит. Твердость снижается только после двухчасовой термообработки при 200° С. Стабильное напряженное состояние в осадке серебра наступает в том случае, если в ванну серебрения наряду с серосодержащей добавкой вводят еще некоторые неорганические анионы, например сульфат или хлорид, а также органические соединения. Согласно проведенным опытам анионы действуют только вместе с серосодержащими добавками<sup>1</sup>.

Н. П. Федотьев, П. М. Вячеславов и М. Д. Лузан [72] исследовали влияние концентрации никеля в цианистых электролитах серебрения и плотности тока на микротвердость осадка (рис. 30). Соответствующие результаты были получены и для добавок, содержащих кобальт.

По данным Г. Хейльманна [68], твердость осадков серебра значительно снижается после полирования (рис. 31).

Е. Рауб, исследуя влияние различных способов полирования на твердость гальванических осадков серебра, сделал следующие выводы. На твердость поверхности твердых осадков серебра механическое полирование не оказывает большого влияния. Твердость мягкого серебра после стального полирования изменяется значительно.

Согласно данным А. Кутцельнига [73], с помощью

---

<sup>1</sup> О влиянии термообработки на твердость осадков серебра см. также работы [70] и [71].

раствора хлорида железа можно получать различную окраску на поверхности серебра, которая зависит от деформации металла. Этот метод можно использовать для определения твердости осадков серебра.

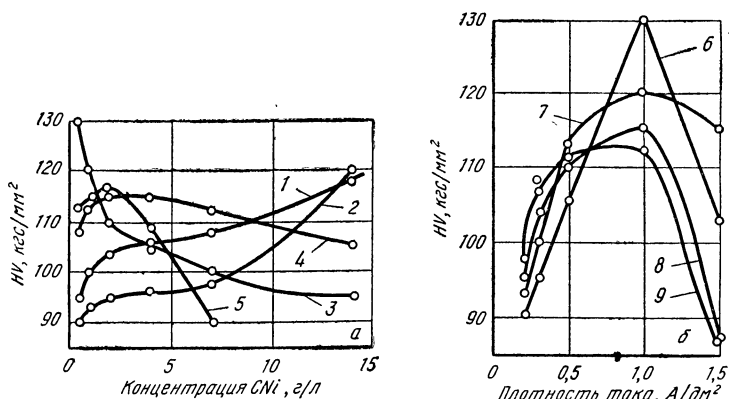


Рис. 30. Влияние концентрации никеля (а) в электролите и плотности тока (б) на микротвердость осадков серебра. Состав электролита, г/л: Ag — 26; KCN — 20; K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> — 30. Температура, 20° С:

1 — 0,2 А/дм²; 2 — 0,3 А/дм²; 3 — 0,5 А/дм²; 4 — 1,0 А/дм²; 5 — 1,5 А/дм²; 6 — 0,5 г/л Ni; 7 — 1,0 г/л Ni; 8 — 2 г/л Ni; 9 — 7 г/л Ni

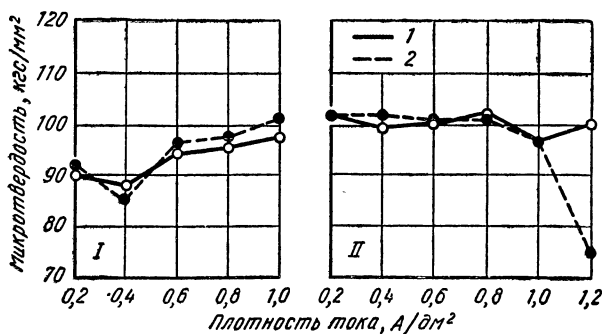


Рис. 31. Влияние полирования поверхности на твердость осадков серебра, Температура 17° С, без движения:

1 — неполированная поверхность; 2 — полированная поверхность; состав электролита: 30 г/л Ag в виде KAg(CN)<sub>2</sub>+50 г/л KCN (свод.)+30 г/л K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (I); 30 г/л Ag в виде KAg(CN)<sub>2</sub>+50 г/л KCN (свод.)+30 г/л+70 г/л блескообразователя (II)

До сих пор еще нет общепринятого способа определения износостойкости покрытий, который бы давал сравнимые результаты. На износ влияют различные

факторы, которые очень трудно обнаружить или отделить друг от друга. Между строением слоя и износом существует определенная взаимосвязь.

Износ обусловливается нагрузкой трущихся поверхностей. Природа трущейся или скользящей среды имеет большое значение для износа [74]. При этом применяют различные способы испытаний [75].

Согласно Р. Вайнеру и Г. Клайну [76] и О. Лозбиху [77], твердость по методу вдавливания может рассматриваться как мера измерения износа только при определенных условиях. Износ металла зависит не только от твердости, но и от вязкости материала. Определенной характеристикой вязкости металла является склерометрическая твердость (определенная методом царапания). Однако между усредненной твердостью по методу вдавливания и склерометрической твердостью могут существовать определенные различия. Согласно исследованиям Р. Вайнера и Г. Клайна [76], износостойкость незначительна, если склерометрическая твердость сильно снижается по сравнению с твердостью по методу вдавливания. Если обе эти твердости значительно отличаются друг от друга и если нельзя установить четкого спада измеряемой твердости с увеличением нагрузки, то можно рассчитывать на относительно хорошую износостойкость.

При изучении гальванически полученных осадков серебра нужно различать износ и расцарапывание поверхности. Согласно определению износ представляет собой удаление металла, в то время как при расцарапывании это не всегда имеет место. При расцарапывании вдавливаемое тело только отодвигает металл в сторону. При этом мягкая поверхность оказывает лишь незначительное сопротивление [78]. При незначительной стойкости против расцарапывания износостойкость может быть хорошей. Твердые поверхности обладают относительно хорошей стойкостью к расцарапыванию. Однако если твердая поверхность одновременно хрупкая, то возникает опасность расщепления в микрообласти поверхности металла<sup>1</sup>.

Возникновение внутренних напряжений может быть обусловлено различными причинами. Условия осаждения, например температура, перемешивание

---

<sup>1</sup> Исследования износостойкости серебряных покрытий описываются также в работах [79—82].

и состав электролита, а также плотность тока могут вызывать анизотропию структуры. Значительное влияние оказывает внедрение блескообразующих добавок или других чужеродных веществ, находящихся в электролите. Структура основного металла оказывает действие на возникновение напряжения в том случае, если она сильно отличается от структуры осажденного металла.

У осадков, полученных в цианистых электролитах, может возникать как напряжение растяжения, так и напряжение сжатия. В особых случаях, особенно при осаждении сплавов, могут возникать внутренние напряжения благодаря неравномерному распределению напряжений сжатия и растяжения. Между внутренними напряжениями и другими свойствами осадка — твердостью, прочностью, пластичностью — имеется определенная взаимосвязь.

Внутренние напряжения оказывают большое влияние на прочность сцепления осадка. При наличии напряжения растяжения, как правило, происходит отслаивание осадка. Напряженные слои при хорошей прочности сцепления могут образовывать маленькие трещины, которые оказывают отрицательное влияние на электропроводность.

Внутренние напряжения проявляются особенно отрицательно тогда, когда поверхность основного металла перед серебрением недостаточно хорошо очищена. Надо принимать также во внимание возникновение внутренних напряжений в осадках серебра при покрытии непроводников, например пластмассы и керамических материалов.

Существенной характеристикой серебряных покрытий является прочность сцепления их с основным металлом. Для хорошего сцепления необходимо, чтобы поверхность основного металла была свободна от посторонних веществ. Если сила сцепления мала, то осадок может уже во время электролиза или вскоре после него отслоиться от основы. Отслаивание осадка происходит иногда при нагревании и при определенных условиях лишь после продолжительного хранения на складах. Часто играют роль в этом внутренние напряжения в осадках.

Хорошая прочность сцепления наблюдается всегда в том случае, если структура основного металла воспроизводится в нанесенном покрытии. Необходимо при

этом, чтобы основа и осадок по типу решетки соответствовали или по крайней мере были подобны друг другу. Во многих случаях прочности сцепления способствует диффузия между основным металлом и покрытием.

### Электрические свойства

Серебро имеет более высокую проводимость, чем остальные металлы. Удельная проводимость серебра при  $20^{\circ}\text{C}$  составляет  $61,25 \text{ мОм}^{-1} \text{ мм}^{-2}$ . Загрязнения в металле влияют на электрическое сопротивление.

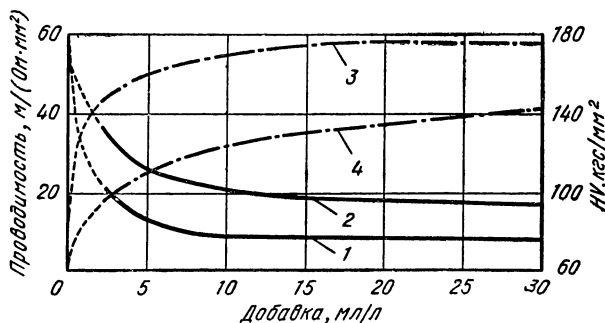


Рис. 32. Электропроводность (1, 2) и твердость (3, 4) осадков серебра, содержащих сурьму (1, 3) и мышьяк (2, 4)

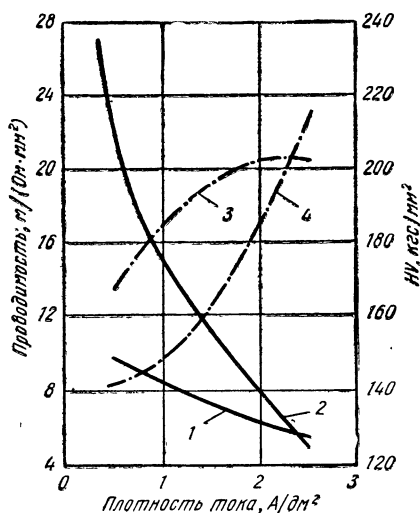


Рис. 33. Зависимость электропроводности (1, 2) и твердости (3, 4) осадков серебра, содержащих сурьму (1, 3) и мышьяк (2, 4) от плотности тока

Хорошая электропроводность поверхности особенно необходима при изготовлении волноводов в высокочастотной технике. Здесь ток должен протекать параллельно поверхности (так называемый «скин-эффект»).

Толщина слоя, необходимая для получения этого эффекта, лежит в пределах толщины обычных гальванических покрытий.

Результаты исследования [83] влияния электроли-

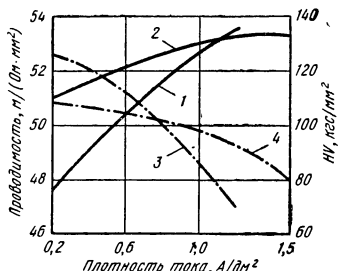


Рис. 34. Влияние плотности тока на электропроводность (1, 2) и твердость (3, 4) осадков серебра, содержащих серу (1, 3) и селен (2, 4)

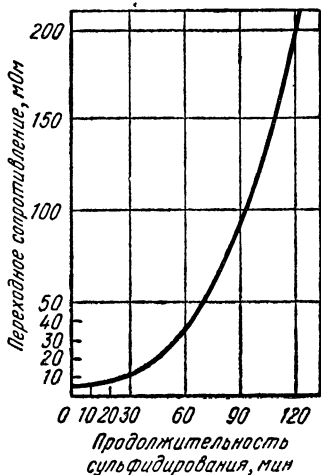


Рис. 35. Влияние продолжительности сульфидирования на переходное сопротивление осадков серебра

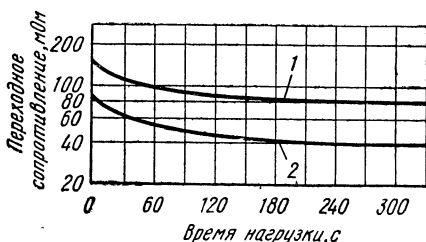


Рис. 36. Влияние времени нагрузки и влаги на переходное сопротивление

1 — сухой слой; 2 — влажный слой

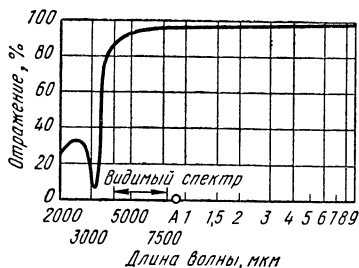


Рис. 37. Кривая отражения серебра

та и условий электролиза на электрическое сопротивление серебряных осадков приведены на рис. 32—34.

Удельная проводимость блестящих и твердых блестящих осадков меньше, чем проводимость обычных осадков серебра. У покрытия, полученного из серусодержа-



щих электролитов или из электролитов, содержащих селен, удельная проводимость составляет 85—90%, а у покрытий, полученных из электролитов, содержащих сурьму или мышьяк, только 10—25%.

Термическая обработка покрытий при температуре 100°С приводит к значительному повышению проводимости и снижению средней твердости. На поведение осадка, содержащего сурьму, термообработка практически не оказывает влияния. Сурьма и серебро образуют смесь кристаллов. Мышьяк ведет себя аналогично сурьме<sup>1</sup>.

Наряду с электропроводностью особое значение имеет переходное сопротивление [84]. Ниже приведены [85] средние значения переходного сопротивления различных серебряных покрытий в сравнении с их удельной электропроводностью:

Электролит	Удельная проводимость мОм—1.мм <sup>-2</sup>	Переходное сопротивление, мОм
Без добавок . . . . .	55,00	5,59
С добавкой серы . . . .	54,50	5,59
С добавкой селена . . .	53,00	6,01
С добавкой сурьмы . . .	30,00	6,86

Осадки, полученные из электролита, содержащего сурьму, вследствие их незначительной электропроводности имели высокое переходное сопротивление.

Переходное сопротивление у этих покрытий оставалось постоянным в течение продолжительного времени.

На рис. 35 показано влияние продолжительности сульфидирования на среднее значение переходного сопротивления. Из этого рисунка следует, что переходное сопротивление сульфидированных образцов после замыкания контакта быстро падает по отношению к первоначальному значению. Это явление можно объяснить тем, что относительно мягкие сульфидные слои под действием нагрузки контакта продавливаются. На рис. 36 приведена зависимость переходного сопротивления от времени нагрузки. Через 5—6 мин переходное сопротивление снижается на 50% от первоначального значения.

На переходное сопротивление оказывает влияние и содержание влаги в сульфидном слое. Влажные слои

<sup>1</sup> Об измерении электропроводности серебряных покрытий см. также работы [71] и [83].

мягки и под влиянием нагрузки легко перфорируются. Собственная проводимость влажных слоев лучше. Переходное сопротивление сухих сульфидных слоев на 50% выше, чем влажных.

Хроматная обработка поверхности серебра приводит к повышению переходного сопротивления [85].

### *Оптические свойства*

Серебро — блестящий белый металл с высокой отражательной способностью. В свежеполитованном состоянии он обладает 99%-ной отражательной способностью. Согласно Л. Босдорфу и А. Бауэру [86], в спектральной ремиссии нет различия между блестящими осадками и политованными осадками серебра.

На рис. 37 показан ход кривой отражения серебра. Отражательная способность зеркального серебра благодаря образованию на его поверхности тонких сульфидных слоев изменяется относительно быстро. В высоком вакууме наоборот отражательная способность устойчива<sup>1</sup>.

### *Химические свойства*

Благодаря высокой химической стойкости серебряные покрытия применяются в химическом аппаратостроении, при производстве лекарственных препаратов и в пищевой промышленности.

Нормальный потенциал серебра  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  составляет +0,799 В. Таким образом, оно не растворяется в кислотах с выделением водорода. В кислотах, содержащих окислители, оно более или менее легко растворяется.

Азотная кислота разъедает серебро относительно быстро. При этом растворение начинается через некоторое время, когда образуется достаточное количество окиси азота. Продолжительность инкубационного времени зависит от концентрации и температуры кислоты.

Серная кислота при комнатной температуре не действует на серебро, но при нагревании растворяет его быстро. В растворе серной кислоты плотностью меньше чем 1,7 серебро не растворяется.

---

<sup>1</sup> Цвет осадков серебра в зависимости от состояния покрываемой поверхности и условий осаждения рассматривается в работах [87, 88].

В кислородсодержащей соляной кислоте на поверхности серебра образуется тонкая пленка хлорида серебра, которая защищает его от дальнейшего растворения. Пары, содержащие хлорид аммония, разъедают серебро сильнее, чем соляная кислота. При действии газообразных галогенов на поверхности серебра образуются тон-

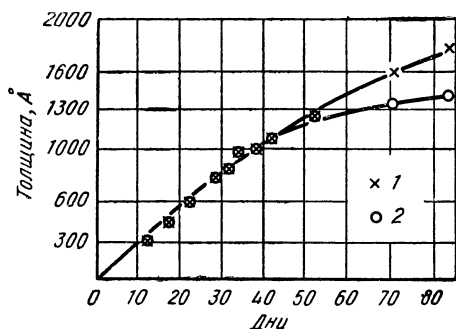


Рис. 38. Рост сульфидного слоя на обработанной (1) и необработанной (2) поверхности серебра

кие тусклые пленки. Хлорид меди образует на серебряной поверхности серые пятна [89].

Хромовая кислота разъедает серебро с образованием хроматных покрытий. Прочность сцепления этих покрытий зависит от условий работы.

В большинстве органических кислот серебро устойчиво. Щелочи на серебро не действуют, растворение происходит только в присутствии перекиси. В растворах цианидов щелочных металлов серебро растворяется в присутствии кислорода, с ртутью образует амальгаму.

Химическое поведение блестящих и блестящих твердых серебряных покрытий зависит от характера применяемых добавок [90]. На воздухе поверхность серебра покрывается тонкой окисной пленкой.

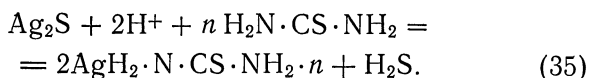
В парах серы и ее соединений серебро мало устойчиво. На поверхности серебра в присутствии влаги в атмосфере образуются тонкие, радужные или темные пленки. Аммиак и его соединения ускоряют этот процесс. Аналитические исследования сульфидных пленок показали, что наряду с сульфидами серебра они в большинстве случаев содержат незначительное количество сульфата серебра. На полированной поверхности образование этих пленок происходит медленнее, чем на шероховатой (рис. 38).

Блестящие осадки серебра при определенных условиях более устойчивы, чем покрытия из электролитов без добавок. Склонность серебра реагировать с сероводородом или сульфидами с образованием пленок сульфида серебра используется при производстве различных изделий. С другой стороны, необходимо с особой тщательностью выбирать упаковочный материал для серебряных изделий. Для упаковки нужно использовать бумагу, не содержащую кислоту, серу и ее соединения и хлориды.

Для очистки потускневшей поверхности серебра применяют различные способы. Один из простых способов заключается в легком полировании поверхности серебра с применением смеси следующего состава:

Мыльная стружка, г . . . . .	40
Карбонат аммония, г . . . . .	60
Кизельгур, г . . . . .	100
Кремнистый мел, г . . . . .	60
Вода, л . . . . .	1

Наряду с механически действующими средствами очистки нашли применение и различные химические и электрохимические способы. Очистка с помощью этих методов идет быстро и потери металла не так велики, как при механическом способе. Кроме того, при применении этих методов можно удалять темные налеты из труднодоступных мест детали. В одном из этих методов применяют горячие щелочные растворы (например, 10%-ный раствор соды). В раствор вместе с изделием погружают алюминий. Выделяющийся при этом водород восстанавливает сульфид серебра. Другой метод [91] очистки поверхности серебра основан на том, что сульфид серебра растворяется мочевиной в присутствии минеральной кислоты по реакции



Состав для очистки:

Тиомочевина, г . . . . .	80
Серная кислота, г . . . . .	10
Вода, л . . . . .	1

При значении  $\text{pH}=0,5$  реакция протекает очень быстро.

В разбавленном растворе растворение пленки проис-

ходит медленнее, поэтому на поверхности могут остаться темные пятна.

Для очистки поверхности серебра применяют<sup>1</sup> также композицию следующего состава, г:

Тиомочевина . . . . .	80
Лимонная кислота . . . . .	100
Кизельгур . . . . .	200

Кроме тиомочевины, используют также тиосемикарбазид<sup>2</sup>.

Свежесеребрённые поверхности паяются хорошо. При пайке же потускневшей поверхности возникают трудности из-за плохого сцепления припоя. Обычные флюсы не разъедают сульфидные слои серебра. Для того чтобы достичь хорошего сцепления припоя, необходимо поверхность перед пайкой очистить раствором цианида щелочного металла или после серебрения на поверхность нанести защитное покрытие. А. Кейль [97] исследовал поведение поверхности серебра, обработанной различными способами. После хромирования поверхность серебра хорошо паялась с помощью специальной пасты. Пригодны защитные покрытия из полиуретанового лака. Хорошие результаты получены при нанесении золотых покрытий.

Разницы в паяемости блестящих и твердых блестящих серебряных покрытий не обнаружено.

## 7. Предварительная обработка

На серебрённых деталях иногда наблюдается образование пузырей или отслаивание покрытия. Часто эти недостатки обнаруживаются лишь при эксплуатации изделий. В большинстве случаев причина их заключается в неправильной предварительной обработке основного металла.

Причиной этих недостатков могут быть также дефекты самого металла, например риски, поры, усадочные раковины, остатки шлака и т. д., возникающие при изготовлении изделий. В поры и раковины основного металла попадают агрессивные растворы, которые вызывают его коррозию.

---

<sup>1</sup> Пат. (ФРГ), № 968189, 1957.

<sup>2</sup> Пат. (Англия), № 722255, 1950; пат. (Англия), № 774521, 1957.

Особого внимания требуют места пайки. Серебро может не осаждаться на этих местах. Если в порах основного металла остается электролит, то в дальнейшем при выдержке во влажной атмосфере на поверхности серебра образуются пятна величиной с булавочную головку. Причиной образования пятен может быть также применение некачественных полировочных паст [93].

О предварительной обработке металлических поверхностей в общих чертах сообщалось в работах [94—96]. При выборе растворов обезжиривания следует учитывать природу основного металла. В последнее время отказались от ванн обезжиривания с одновременным промежуточным меднением, так как иногда покрывается медью и необезжиренная часть поверхности металла [97].

Ранее применявшееся промежуточное крацевание поверхности вращающимися латунными или мельхиоровыми проволочными щетками заменяют в настоящее время химическими или электрохимическими методами.

В большинстве случаев подлежащие серебрению металлы менее благородны, чем серебряное покрытие. В связи с этим возникает опасность осаждения серебра при погружении деталей в электролит за счет контактного обмена. В таком случае катодно осаждаемое серебряное покрытие недостаточно прочно пристает к основному металлу. Следствием этого является образование пузырей и отслаивание. Иногда эти недостатки наступают лишь после продолжительной выдержки. Чтобы предотвратить отслаивание серебра от основного металла, на поверхность последнего наносят промежуточные слои. Они состоят из металлов, величина потенциала которых незначительно отличается от потенциала серебряного покрытия. Применяя подходящие промежуточные слои, можно покрывать серебром места пайки.

### *Амальгамирование*

К известным способам предварительной обработки относятся амальгамирование, предварительное серебрение, предварительное меднение и никелирование. Предварительное серебрение следует проводить даже тогда, когда осаждают промежуточные слои из других металлов.

При амальгамировании детали перед серебрением

погружают в раствор солей ртути. На поверхности деталей образуется тонкий слой ртути. Потенциал основного металла при этом относительно электролита серебрения становится более положительным.

Амальгмирование необходимо проводить в течение очень короткого времени<sup>1</sup>. Избыток ртути приводит к образованию амальгамы с слоем серебра. Следствием этого является образование серых пятен на покрытии и хрупкость. Раствор соли ртути может привести к разрушению некоторых сплавов, например латуни, за счет коррозионного растрескивания под напряжением. Чтобы избежать загрязнения электролита серебрения солями ртути необходимо после амальгмирования тщательно промывать детали водой. Целесообразно иметь также промежуточную ванну предварительного серебрения.

Амальгмирование в настоящее время применяют при серебрении сплавов, содержащих никель, например нейзильбера.

Для амальгмирования служат кислые или цианистые растворы солей ртути.

Примерные составы кислых растворов, г/л:

а) Нитрат ртути (II) . . . . .	10
Азотная кислота . . . . .	До получения светлого раствора
б) Хлорид ртути . . . . .	8
Хлорид аммония . . . . .	4
в) Сульфат ртути . . . . .	100
Азотная кислота . . . . .	160

Состав цианистого раствора, г/л:

Цианид калия . . . . .	25—40
Цианисто-калиевая ртуть . . . . .	20—25

В каждом случае после амальгмирования поверхность нужно серебрить в ванне предварительного серебрения. Благодаря этому не только повышается прочность сцепления, но предотвращается занос солей ртути в электролит.

---

<sup>1</sup> От нескольких секунд до 1 мин в зависимости от природы покрываемой поверхности. (Прим. ред.)

## Серебрение

При предварительном серебрении наносят тонкий слой серебра при высокой катодной поляризации. Для этого необходимо применять электролит с малым количеством серебра и высокой концентрацией цианида.

Предварительное серебрение производят при комнатной температуре. Время обычного предварительного серебрения составляет 5—30 с. При этом на поверхности образуется прочно сцепленный, равномерный осадок серебра. Увеличение времени предварительного серебрения оказывает вредное влияние на структуру и рост последующего покрытия.

Плотность тока в среднем составляет 2,5 А/дм<sup>2</sup>. Она выбирается в зависимости от вида покрываемой детали и состава электролита. Выход по току в ваннах предварительного серебрения вследствие высокой поляризации сравнительно низкий и составляет всего лишь 10—20%. В противоположность катодному выходу по току анодный выход по току высокий вследствие высокого содержания цианида в электролите. Растворимость серебряных анодов повышается за счет химического растворения. Поэтому часто вместо растворимых серебряных анодов применяют нерастворимые аноды, например стальные.

Раствор для предварительного серебрения имеет следующий примерный состав, г/л:

Серебро (металлическое) . . . . .	3—5
Цианид (свободный) . . . . .	60—100
Карбонат . . . . .	10—30

При непосредственном серебрении стали, когда катодная поляризация должна быть очень высокой, применим раствор следующего состава, г/л:

Серебро (металлическое) . . . . .	0,7—1,5
Цианид (свободный) . . . . .	до 150
Карбонат . . . . .	30

Электролит для обычного серебрения различных металлов имеет следующий состав, г/л:

Серебро (металлическое) . . . . .	16—18
Цианид (свободный) . . . . .	15—22
Карбонат . . . . .	20
Нитрат калия . . . . .	до 150



## Меднение

Предварительное меднение в настоящее время находит применение для покрытий мест пайки, особенно в случае полых изделий, для предварительной обработки олова и оловосодержащих сплавов и для некоторых других материалов. Предварительное меднение осуществляют в цианистых и в специальных случаях в кислых растворах меднения обычных составов [98]. В настоящее время меднение заменяют предварительным никелированием.

## Никелирование

Предварительное никелирование применяется особенно в тех случаях, когда требуется получить тонкие осадки серебра.

Для никелирования применяется сильно кислый электролит:

Хлорид никеля, г/л . . . . .	240
Соляная кислота, мл/л . . . .	125
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup> . . . .	16

Температура электролита 20—35° С.

В зависимости от вида основного металла в ванны никелирования вводят соответствующие добавки [99].

### *Предварительная обработка различных материалов*

Медь и медные сплавы (латунь, бронза, томпак и т. д.), как правило, серебрят с применением предварительного серебрения или амальгамирования. В случае серебрения латуни, особенно вальцованной, следует иметь в виду, что при амальгамировании она может подвергаться коррозионному растрескиванию под напряжением.

Определенные трудности возникают также при серебрении латуни, содержащей свинец в виде мелких включений. Надежной предварительной обработкой является травление в разбавленной азотной кислоте и предварительное меднение в щелочном растворе. Кроме того, рекомендуется [100] травление в плавиковой кислоте. Бронзы и другие меднооловянные сплавы нужно предварительно меднить в кислых электролитах.

Медные сплавы, содержащие бериллий или теллур, меднят обычно в кислых растворах, хотя можно приме-

нять и щелочные растворы. Опыты показывают, что можно применять оба метода, если тщательно проведены травление и обезжиривание.

Ниже приведена технология серебрения бериллиевой бронзы:

- 1) очистка в органическом растворителе;
- 2) щелочное предварительное обезжиривание;
- 3) промывка;
- 4) активирование в 20%-ной серной кислоте при высокой температуре;
- 5) промывка;
- 6) катодное обезжиривание;
- 7) меднение в кислом или цианистом растворе;
- 8) промывка;
- 9) предварительное серебрение.

Свинец и олово, так же как и их сплавы, в настоящее время серебрят редко. Олово серебрят в основном для электротехнических целей. При этом рекомендуется применять предварительное меднение.

Часто возникают трудности при серебрении сплавов олова и свинца, применяемых в качестве мягких припоев, особенно в малодоступных местах изделий [101, 102]. Необходимо следить за тем, чтобы в этих местах при пайке не образовывалась окалина.

Никель перед серебрением активируют в 20—30%-ной серной кислоте. Можно предварительно серебрить никель или наносить на его поверхность промежуточный слой никеля из сильно кислого электролита. В приборостроении изделия из мельхиора перед серебрением часто амальгамируют в щелочных или кислых растворах. В некоторых случаях применяют предварительное никелирование.

При серебрении цинка и цинковых сплавов между цинком и серебром возникает промежуточный барьерный диффузионный слой. Благодаря диффузии металла на поверхности серебра обычно возникают серые пятна. Поэтому изделия из цинка и его сплавов необходимо предварительно меднить или никелировать.

Сталь предварительно меднят, никелируют и иногда латунируют. Непосредственное серебрение стали можно проводить в электролите с незначительным содержанием серебра и высокой концентрацией цианида, г/л:

Серебро (металлическое) . . .	0,5—1
Цианид (свободный) . . . . .	100—120

При покрытии серебром твердых и высококачественных сталей необходимо принимать во внимание, что при предварительном серебрении выделяется водород. Это приводит к снижению прочностных свойств сталей.

Перед серебрением нержавеющей сталей необходимо активировать поверхность. Активирование поверхности проводят путем обработки ее в 20—50%-ной серной кислоте при температуре около 80°С или в 20%-ной соляной кислоте при комнатной температуре. После активирования поверхность никелируют или меднят в кислом электролите.

Для никелирования применяют следующий раствор, г/л:

Хлористый никель . . .	200—250
Соляная кислота . . .	60—90

На полученный первый слой из этого электролита можно осаждать второй, более толстый из обычных электролитов никелирования.

Для предварительного меднения применяют следующий раствор, г/л:

Хлорид меди . . . . .	2
Соляная кислота . . . . .	15

Алюминий серебрят для декоративных целей, чтобы сообщить хорошую проводимость поверхности, которая вследствие образования на ней окисного слоя имеет высокое переходное сопротивление. Серебро является хорошим материалом для покрытия алюминия, так как оба металла имеют относительно близкие коэффициенты расширения (серебро  $18,5 \cdot 10^{-6}$  мм/°С; алюминий  $24 \cdot 10^{-6}$  мм/°С). Поверхность алюминия сначала цинкуют в цинкатоном растворе, затем предварительно меднят и серебрят. Можно серебрить алюминий непосредственно из сильно щелочного электролита [103, 104].

Магний и его сплавы перед серебрением нужно цинковать гальваническим или химическим методом.

В современной технике, особенно в космической технике и в электронике, возрастающее значение приобретают металлы, которые до настоящего времени редко или совсем не покрывались гальваническим способом. К таким металлам относятся бериллий, титан, молибден, вольфрам, тантал, цирконий, ниобий, торий и уран. Для

повышения электропроводности и паяемости или других свойств указанные материалы необходимо серебрить.

Бериллий подобно алюминию активируют в серной кислоте. Разрушение бериллия в концентрированной серной кислоте происходит очень медленно [105]. Цинкование бериллия путем погружения в кислый раствор служит хорошей подложкой перед нанесением гальванических покрытий [106]. Молибден можно активировать в цианистых или солянокислых растворах. После активирования применяют предварительное никелирование. Вольфрам можно активировать в смеси азотной и плавиковой кислот [107]. Титан активируют в растворе плавиковой кислоты или катодно в серной кислоте. В качестве промежуточного слоя применяют никелевое покрытие, получаемое из электролита предварительного никелирования. Можно осаждать никель и химическим путем [108]. Тантал и ниобий активируют в смеси плавиковой и серной кислот или в смеси плавиковой и азотной кислот [109, 110].

Торий травят анодно в 10%-ной соляной кислоте и проводят предварительное никелирование [111]. Предварительная обработка циркония такая же, как и у титана. Уран можно активировать в соляной, азотной кислотах или в смеси этих кислот. Предварительное никелирование производят в слабокислом электролите.

Непроводники (стекло, пластмассы, керамика) перед гальванической обработкой требуют специальной предварительной обработки. На их поверхность необходимо сначала нанести тонкий металлический проводящий слой. Это осуществляется методом испарения металла, химическим восстановлением или графитированием. На фарфор или стекло наносят лак, содержащий серебряный порошок и обжигают. Это позволяет получить хорошее сцепление покрытия с основным материалом.

## **8. Дополнительная и заключительная обработка серебряных покрытий**

### *Промывка*

Особое значение при гальваническом серебрении имеет промывка. Так как с деталями после серебрения всегда уносится из ванны часть электролита, то ввиду высокой стоимости серебра применяют сначала промыв-

ку в ваннах с непроточной водой, которая после обогащения электролитом переливается в ванну серебрения.

Согласно Х. Пинкертону [112], из ванн серебрения уносится с гладкими деталями 0,6 мл электролита, а с профилированными — 1,6 мл на каждый 1 дм<sup>2</sup> обрабатываемой поверхности. Количество уносимого серебра зависит от различных факторов, которые можно объединить в три группы [113]:

- 1) форма и состояние поверхности деталей;
- 2) состав и физические свойства электролита;
- 3) условия работы.

Форма изделий существенно влияет на потери электролита. Значительное количество электролита уносится

из ванны полыми деталями и деталями с загнутыми краями. Такие детали перед промывкой должны над ванной опрокидываться с тем, чтобы электролит вытекал из их полостей.

Значительное влияние на унос электролита, так же как и форма предмета, оказывают состав и концентрация электролита. От состава электролита зависят его физические свойства: плотность, вязкость и поверхностное натяжение раствора. Этими факторами определяется толщина прилипшей пленки. Повышенная температура снижает вязкость электролита (рис. 39).

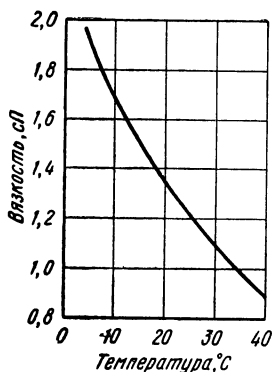


Рис. 39. Зависимость вязкости цинкового электролита серебра от температуры

При добавлении в электролит карбоната калия плотность раствора повышается. Повышается также и вязкость раствора. С повышением плотности снижаются потери за счет уноса электролита, в то время как с увеличением вязкости толщина прилипшей пленки возрастает (рис. 40). На плоской пластине потери увеличиваются с повышением содержания карбоната калия медленно. Здесь в значительной степени действует масса электролита. Напротив если рассматривать потери на угловой пластине, то влияние вязкости и поверхностного натяжения оказывается более значительным, чем увеличение плотности.

С повышением содержания цианида в растворе при постоянном составе электролита плотность раствора также повышается. Однако вязкость и поверхностное натяжение при добавлении цианида калия изменяется незначительно. В связи с этим уносимое количество электролита при повышенном содержании цианида ка-

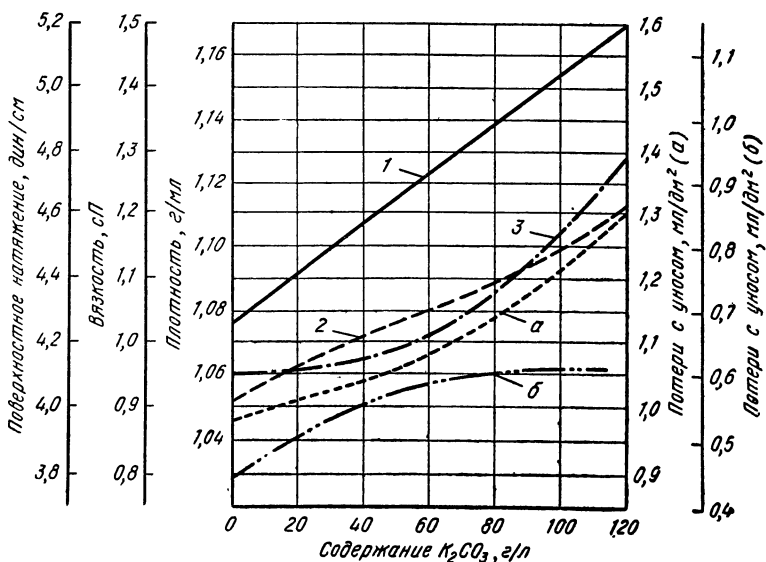


Рис. 40. Потери за счет уноса электролита в зависимости от плотности (1), вязкости (2) и поверхностного натяжения (3):

а — унос угловыми образцами; б — унос плоскими образцами

лия значительно уменьшается, особенно при покрытии плоской пластины (рис. 41).

В гальванических ваннах на потери за счет уноса электролита оказывают влияние также находящиеся в электролите блескообразователи и смачиватели. Они в большинстве случаев снижают поверхностное натяжение. Электролиты, которые содержат соли калия, имеют меньшие потери, чем электролиты на основе солей натрия (рис. 42).

На количество уносимого раствора оказывает влияние скорость выгрузки деталей из ванны. Скорость выгрузки на автоматически работающих установках более постоянна, чем при ручной работе. На автоматической

установке время выгрузки составляет около 12—30 см/с. Из рис. 42 следует, что при равных нормальных концентрациях электролит, содержащий калий, уносится в меньшем количестве, чем электролит на основе натриевых солей. С повышением скорости выгрузки деталей эта разница уменьшается.

Тщательная промывка необходима не только для растворения находящейся на поверхности детали тонкой

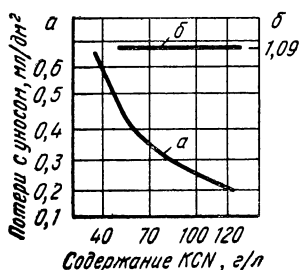


Рис. 41. Потери за счет уноса цианистого электролита серебра в зависимости от содержания цианида калия:

а — плоский образец; б — угловой образец

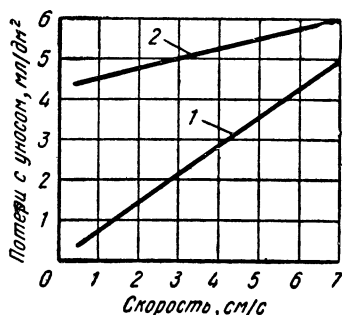


Рис. 42. Потери за счет уноса электролита в зависимости от скорости извлечения деталей:

1 — электролит с цианидом калия; 2 — электролит с цианидом натрия

пленки; она должна удалять также остатки электролита из пор осадка серебра. В местах пор могут в дальнейшем образоваться пятна. Полезно процесс промывки проводить поочередно в горячей и холодной воде.

Простое погружение деталей в ванну промывки, как правило, полностью не удаляет с поверхности детали прилипший раствор. Необходимо поэтому сильное встряхивание деталей и нагревание воды. Целесообразно применяя технику промывки, можно сэкономить промывочную воду [114].

Надежным средством против последующего образования солей на серебряных изделиях является обработка их в 10%-ном растворе хромата калия. Вместо хромата можно применять разбавленную серную кислоту, уксусную кислоту или раствор кислого виннокислого калия. Рекомендуются после промывки также обработка серебряных деталей в горячем три- или перхлорэтилене.

## *Анодное и химическое глянцевание*

Е. Шпитальский в 1910 г. получил первый патент на анодное глянцевание серебра в электролите следующего состава, г/л:

Железистосинеродистый калий . . . . .	60
Цианид натрия . . . . .	60

В 1940 г. патент на анодное глянцевание серебра получил Х. Баур.

Е. Рауб и Б. Вульхорст в 1941 г. исследовали процесс анодного глянцевания в цианистом электролите. Они установили, что в области низких плотностей тока поляризация серебряного анода незначительна и серебро растворяется со 100%-ным выходом по току. При превышении определенной анодной плотности тока, величина которой зависит от условий работы и состава электролита, плотность тока при одновременном повышении напряжения падает. Эффект глянцевания наступает только в области периодических колебаний плотности тока и напряжения. При повышении напряжения на поверхности анода образуется темная пленка, во время падения напряжения она растворяется.

Периодическое образование и растворение анодной пленки на поверхности серебра было отмечено Е. Хедгесом еще в 1926 г. Это явление он объяснил образованием и соответственно обратным растворением цианида серебра и окиси серебра. Позднее Е. Рауб и Б. Вульхорст [115] исследовали состав слоев, образующихся на поверхности анода. При катодной обработке анодно глянцевавшегося серебра в 0,2-м растворе хлорида аммония устанавливался сначала катодный потенциал, соответствующий потенциалу окиси серебра, и после восстановления окиси серебра через некоторую промежуточную ступень — потенциал водорода.

Толщина слоя, образующегося на анодно глянцевавшем серебре, рассчитанная по расходу тока до выделения водорода, составляла от 36 до 2100 Å в зависимости от условий работы.

Е. Рауб и Б. Вульхорст предложили следующий состав электролита для анодного глянцевания серебра г/л:

Серебро (металлическое) . . . . .	3—5
Цианид калия (свободный) . . . . .	15—20
Карбонат калия . . . . .	30



При глянцевании серебра существенно важно определенное соотношение серебра и цианида. Концентрация поташа может колебаться в широких пределах. Применяемая плотность тока повышается с температурой электролита. Катодная поверхность должна быть в 2—3 раза больше анодной. Согласно данным Е. Рауба и Б. Вульхорста, глянцевание происходит в электролите, содержащем только цианид калия. Особенно хорошо глянцуются осадки серебра, полученные из электролитов блестящего серебрения, содержащих селен и серу<sup>1</sup>. Х. Франсиз и В. Кольнер [117] на основе осциллографических наблюдений установили, что наибольший эффект глянцевания наступает при высокой частоте переменного тока.

Т. Фүрукава [120] рекомендует при глянцевании серебра применять переменный ток и электролит следующего состава:

Борная кислота, г/л . . . . .	20
Аммиак, г/л . . . . .	8—12
Вода, мл . . . . .	40

Температура электролита комнатная. Плотность тока 200—250 А/дм<sup>2</sup>.

Г. Содерберг [121] предложил химический способ глянцевания серебра в растворе следующего состава, г:

Цианид натрия . . . . .	21
30%-ная перекись водорода . . . . .	78

После погружения в этот раствор детали промывают в воде и обрабатывают в разбавленном растворе цианида натрия. Этот процесс можно повторять несколько раз.

### *Шлифование и полирование*

Серебро — мягкий металл, поэтому механическая обработка поверхности должна проводиться с особой осторожностью. Электролитически полученные серебряные покрытия шлифуют только в исключительных случаях.

Полирование матовых осадков серебра производится вручную полировальниками из стали или из кристаллической окиси железа (кровавик) и машинным способом в автоматах с применением стальных полировальщиков.

---

<sup>1</sup> Об анодном глянцевании серебра см. также работы [116—119].

В настоящее время полирование осадков серебра проводят редко, так как применяются электролиты блестящего серебрения, позволяющие получать осадки с соответствующими свойствами. В большинстве случаев проводят легкое глянцеование поверхности с применением мягких полировочных паст.

Хороший глянец на серебряных деталях получается после полирования их шариками [112].

### *Защита от потускнения*

Для защиты поверхности серебра от потускнения применяют следующие покрытия:

1. Органические и лаковые.
2. Неорганические защитные.
3. Окислы металлов.
4. Тонкие металлические.

Р. Вейнер и Г. Клейн [123] указывают, что на скорость потускнения поверхности серебра оказывают влияние определенные полировочные пасты.

Для защиты поверхности серебра от потускнения во время складского хранения его покрывают тонким слоем жира, масла и воска, предварительно растворенных в органическом растворителе. Раствор наносят на поверхность методом погружения или распыливанием. После испарения растворителя на поверхности остается тонкая защитная пленка. На практике применяется 3%-ный раствор очищенного вазелина в три- или перхлорэтаноле.

Значительно лучшая защита от потускнения получается при применении лаков. Однако в определенных случаях, например в электротехнике, лаковые слои имеют высокое переходное сопротивление. Позднее был разработан цапонлак воздушной сушки. Но его устойчивость незначительна. Он имеет лишь то преимущество, что легко удаляется с поверхности серебра в теплой воде. В настоящее время находят применение лаки на основе пластмасс. Они достаточно устойчивы и тверды.

Из неорганических защитных покрытий широкое применение находят хроматные пленки. Они получают при погружении изделий из серебра в растворы хромовой кислоты или подкисленные растворы бихроматов. Раствор для хроматирования содержит 0,5 г/л хромовой

кислоты, время обработки 1 мин. Можно применять также и более концентрированные растворы.

Лучшее защитное действие достигается при нанесении пленок электролитическим методом. Защитное действие пленок зависит от вида сушки [124]. Горячий воздух при температуре выше 50°С частично снижает устойчивость защитного покрытия.

Для защиты поверхности серебра от потускнения применяют также покрытия окислами металлов III и V групп Периодической системы элементов [125]. Эти покрытия осаждают катодически из водных растворов. При этом необходимо соблюдение определенного значения pH во избежание выпадения отдельных компонентов из раствора. Добавлением комплексообразователей, например аммиачных солей многоосновных алифатических карбоновых кислот, можно стабилизировать раствор<sup>1</sup>. Лучшие результаты достигаются при применении высокомолекулярных органических коллоидных систем.

Защитные покрытия на поверхности серебра можно получить испарением в вакууме определенных окислов некоторых металлов, например бериллия, алюминия, кремния, титана, циркония, ниобия, тантала и хрома<sup>2</sup>.

Путем нанесения на серебро тонких металлических покрытий наряду с защитой от потускнения, можно придать поверхности не только декоративный вид, но и другие специальные технические свойства, например уменьшить переходное сопротивление у электрических контактов.

Предметы украшений после серебрения рекомендуются родировать. Окраска родия подобна окраске серебра. Родирование применяют и при защите серебряных контактов. А. Кейль [92] рекомендует наносить для этой цели тонкие золотые покрытия. В некоторых случаях применяют платиновые и палладиевые покрытия<sup>3</sup>.

Ф. Фетч и Е. Бен [124] исследовали защитное действие покрытий, обработанных различными методами (табл. 5). Они определяли коррозионную стойкость, стойкость против давления пальцами и паяемость. Ис-

---

<sup>1</sup> Пат. (ФРГ), № 1048460, 1959.

<sup>2</sup> Пат. (ФРГ), № 863277, 1953.

<sup>3</sup> Сведения о покрытиях другими металлами приведены также в следующей литературе пат (США), № 2684328, 1954; пат (ФРГ) № 910862, 1951, пат. (Франция), № 1097672, 1954.

пытания состояли из двухчасовых циклов. В течение этого времени детали находились в атмосфере, содержащей 0,1% сероводорода. Влажность воздуха 95%, температура 28° С. Детали неоднократно брали руками, чтобы установить устойчивость против истирания.

А. Буркхардт и Х. Шлегель [126] разработали спе-

Таблица 5

Устойчивость против действия сероводорода в течение времени по циклам (1 цикл=2 ч)

Метод обработки поверхности	Коррозионная стойкость				
	1	2	3	4	5
0,5 мкм палладия . . .	—/к	—/к	кт/к	кт/к	ке/к
Пассивирование в растворе хлорида цинка .	—/к	кт/к	кт/к	ке/к	ке/к
Электрохимическое хромирование . . .	—/—	—/к	—/к	—/к	—/к
Катафоретическое пассивирование окисью бериллия . . . . .	—/—	—/—	—/—	—/—	—/—

Продолжение табл. 5

Метод обработки поверхности	Коррозионная стойкость				
	6	7	8	9	10
0,5 мкм палладия . . .	ке/к	ке/к	ке/к	ке/к	ке/к
Пассивирование в растворе хлорида цинка .	ке/к	ке/к	ке/к	ке/к	ке/к
Электрохимическое хромирование . . .	—/к	—/к	—/к	кф/к	кф/к
Катафоретическое пассивирование окисью бериллия . . . . .	—/—	—/—	—/—	—/—	—/—

Примечание. В числителе — коррозионная стойкость против действия сероводорода, в знаменателе — чувствительность к давлению пальцев. к — коррозия; кф — коррозионные пятна; кт — точечная коррозия; ке — равномерная коррозия на всей поверхности.

циальный аппарат, который позволяет во время экспозиции поддерживать в камере испытания постоянную концентрацию сероводорода. Требуемое количество сероводорода выделяется из тиоацетамида с помощью специального устройства.

На время хранения изделия, покрытые серебром, необходимо упаковывать в импрегнированную бумагу. Для импрегнирования пригодны соли меди, свинца, цинка и кадмия<sup>1</sup>.

Используются также контейнеры, плакированные фольгой из меди<sup>2</sup> или из других металлов<sup>3</sup>.

Можно применять для защиты летучие органические вещества<sup>4</sup> или пленки из синтетических материалов.

## 9. Бесцианистые электролиты серебрения

Разработано много бесцианистых электролитов серебрения, однако широкого применения в промышленности они пока не получили.

Нитратные растворы, вследствие малой поляризации на катоде, дают иглообразные и крупнозернистые осадки. Осаждение серебра из нитратных электролитов находит применение при рафинировании серебра в электрометаллургии.

Можно получать удовлетворительные осадки серебра из нитратного электролита, содержащего тиомочевину:

Нитрат серебра, г/л . . . . .	25—30
Тиомочевина, г/л . . . . .	60—70

Температура электролита 30—35° С, плотность тока 0,2 А/дм<sup>2</sup>.

В этом растворе серебро образует комплекс с тиомочевинной, который растворим в избытке тиомочевины.

Температура электролита 30—35° С, плотность тока этот электролит не нашел практического применения.

По данным А. Граэма, С. Хеймана и Л. Пинкертонa [127], белые, хорошего качества осадки серебра можно получать из раствора следующего состава:

Серебро (в виде хлорида серебра), г/л . . . . .	0,5
Хлорид лития, г/л . . . . .	500—750
Соляная кислота 28%-ная, мл/г . . . . .	до 100

<sup>1</sup> Пат. (США), № 2709653, 1952; пат. (Англия), № 726807, 1952; пат. (США), № 2749210, 1956.

<sup>2</sup> Пат. (Англия), № 774149, 1957.

<sup>3</sup> Пат. (ФРГ), № 886996, 1953; пат. (ФРГ), № 943001, 1956.

<sup>4</sup> Пат. (Англия), № 773833, 1953.

Электролит требует проработки в течение короткого времени при температуре кипения. Рекомендуемая температура электролита 70° С. Плотность тока 0,02—0,7 А/дм<sup>2</sup>. Для повышения анодного выхода по току в электролит добавляют хлорид аммония.

Р. Вайнер исследовал электролит на основе хлорида серебра и тиосульфата натрия, в который для стабилизации раствора вводили сульфит и для улучшения свойств осадков серебра — ацетат или сульфат натрия. Покрытия были зеркально блестящими, но очень твердыми и хрупкими.

Состав электролита, г/л:

Хлорид серебра . . . . .	40	Гидросульфит на-	
Тиосульфат нат-		трия . . . . .	20
рия . . . . .	170	Сульфат натрия . . . . .	50

Плотность тока 0,5 А/дм<sup>2</sup>.

М. Шлоттер, Дж. Корпиун и В. Бурмейстер осаждали серебро из электролита следующего состава, г/л:

Иодид серебра . . . . .	45
Иодид калия . . . . .	450
Иодистоводородная кислота . . . . .	15
Желатин . . . . .	2—4

Плотность тока 0,5—1,5 А/дм<sup>2</sup>. Температура электролита 40—50° С.

Из этого электролита можно непосредственно серебрить медь, латунь и другие металлы. Однако осадки получаются желтого цвета.

По данным Т. Рама-Чара и Р. Садагопагана [128], добавка к иодистому электролиту, состоящему из 20—40 г/л серебра (в виде иодида серебра) и 400—600 г/л иодида калия, сульфата аммония или сульфата натрия дает возможность получать блестящие покрытия при плотности тока 0,2—1,6 А/дм<sup>2</sup> и температуре 25—60° С.

В. Я. Семерюк [129] предлагает электролит следующего состава, г/л:

Хлорид серебра . . . . .	40
Цианоферрат (II) калия . . . . .	200
Карбонат калия . . . . .	20

Плотность тока 1,6—1,5 А/дм<sup>2</sup>. Температура электролита 60—80° С.

Этот электролит нельзя считать нецианистым, так как при нагревании в нем образуется цианоаргентат калия.

М. Шлоттер рекомендует роданистый электролит, содержащий, г/л:

Роданид серебра . . . . .	33
Роданид натрия . . . . .	200

Плотность тока 0,5 А/дм<sup>2</sup>.

Добавление поверхностно активного вещества к электролиту позволяет повысить плотность тока до 1,2 А/дм<sup>2</sup>.

В работе [130] приведен раствор, который состоит из роданида и цианоаргентата (II).

В работах [131—132] описаны электролиты серебряния на основе сульфаминовой кислоты.

Е. Х. Мак-Кей<sup>1</sup> предлагает пирофосфатный электролит серебряния состава, г/л:

Нитрат серебра . . . . .	30—48
Пирофосфат натрия . . . . .	20—40
Сульфат аммиака . . . . .	8
Аммиак . . . . .	До рН=9

Е. Дюррвехтер<sup>2</sup> запатентовал способ, по которому серебро может осаждаться из раствора соли  $\alpha$ -оксипропионовой кислоты при рН=5÷6. По патенту<sup>3</sup> для осаждения серебра можно применять щелочной раствор сульфамида бензойной кислоты и 40 г/л нитрата серебра.

## 10. Химическое серебрение

Серебро может осаждаться на медь и медные сплавы из цианистых растворов за счет контактного обмена. При этом получают очень тонкие, нестойкие покрытия серебром. Примерные составы растворов для химического серебрения, г/л:

а) Серебро (в виде хлорида серебра) . . . . .	5
Цианид калия . . . . .	20
б) Нитрат серебра . . . . .	10
Цианид калия . . . . .	35

При нагревании раствора б до 40—80°С можно получить блестящие покрытия.

---

<sup>1</sup> Пат. (США), № 2504272, 1951.

<sup>2</sup> Пат. (ФРГ), № 939720, 1956.

<sup>3</sup> Пат. (ФРГ), № 1195133, 1966.

Кроме серебрения погружением в раствор, можно наносить покрытия натираем. Этот способ особенно применим для крупных деталей или для исправления покрытий. Однако получаемые покрытия имеют очень малую толщину.

Состав раствора:

Серебро (в виде хлорида серебра) . . . . .	10 г
Хлорид натрия . . . . .	20 г
Кислый виннокислый калий в виде порошка . . . . .	20 г
Вода . . . . .	Остальное

Имеются указания о химическом серебрении в иодистых растворах.

Для многих целей, например для металлизации не-проводников, применяют способ восстановления серебра из аммиачно-щелочного раствора с помощью формальдегида и других восстановителей. Применяемые растворы неустойчивы и должны быть всегда свежими. Для серебрения необходимы два раствора, которые наносят на поверхность отдельно. Максимальная толщина получаемых покрытий составляет около 0,75 мкм. Составы растворов [133]:

а) Цианид серебра, г/л . . . . .	2
Цианид калия, г/л . . . . .	0,2
б) Нитрат серебра, г/л . . . . .	60
Аммиак (25%-ный), мл/л . . . . .	20

В растворы а и б можно добавлять 40—100 г/л формальдегида (37%-ного) или 10 г/л гипофосфита натрия.

Опыты по получению толстых покрытий серебром способом восстановления не привели к положительным результатам. Получаемые осадки серебра легко шламу-ются и имеют низкое качество<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Недостатки и способы их устранения при серебрении приведены в работе [171].



## Глава 2 ЗОЛОЧЕНИЕ

### 1. Составы цианистых электролитов золочения

Цианистые электролиты золочения сравнительно просты по составу. Растворы содержат золото в виде цианоаурата ка-

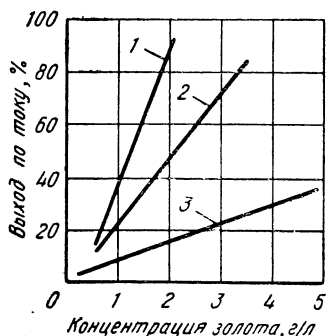


Рис. 43. Влияние содержания золота в электролите золочения на выход по току. Температура 70° С:  
1 — 0,2 А/дм², перемешивание; 2 — 0,2 А/дм², спокойное состояние; 3 — 2,5 А/дм², спокойное состояние

лия, свободный цианид калия, карбонат калия и при определенных условиях фосфат алюминия. Во время золочения производится промежуточное крацевание. В настоящее время разработаны электролиты, которые дают возможность получать толстые блестящие золотые покрытия без промежуточного крацевания.

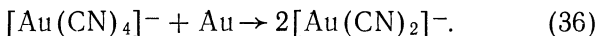
Ввиду высокой стоимости золота содержание его в электролитах составляет 1—8 г/л. Допустимые плотности тока, так же как и катодные выходы по току, зависят от содержания Au в растворе [134] (рис. 43).

При составлении электролитов гальванического золочения исходят обычно из цианида золота  $[\text{Au}(\text{CN})]$  или цианоаурата калия  $(\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2])$ .

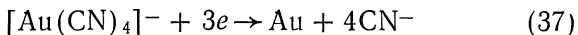
В настоящее время применяют цианоаурат (1) калия, получаемый электролитическим путем и содержащий  $67 \pm 0,2\%$  золота. Чистые золотые аноды растворяют в водных растворах цианида калия при применении диафрагм. Затем раствор выпаривают и перекристаллизовывают.

По данным А. Морнхейма [135], можно осаждать золото из цианоаурата (III) на основе трехвалентного золота. Цианоаурат (III) получают при добавлении хлорного золота  $[\text{AuCl}_4]^-$  в раствор цианида щелочного металла. Однако согласно исследованиям А. Кнодлера [136], такие электролиты неустойчивы.

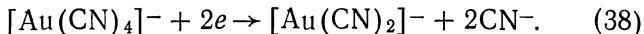
Цианоаурат (III) устойчив только в кислых растворах. Разрушение комплекса в нормальной серной кислоте наступает с выделением цианида золота только после нескольких дней нагревания при температуре выше  $90^\circ \text{C}$ . В щелочных растворах трехвалентный цианистый комплекс золота менее устойчив. Трехвалентное золото при взаимодействии с металлическим золотом восстанавливается в одновалентное по следующему уравнению:



Во время электролиза цианистый комплекс трехвалентного золота восстанавливается на катоде до металла



и частично до одновалентного



При соответствующих условиях неполное восстановление может протекать как единственный процесс, и осаждение металла на катоде не образуется [137].

Комплекс одновалентного золота — цианоаурат (I) устойчив в щелочных растворах и неустойчив в кислых растворах. При определенных значениях pH, которые зависят от состава электролита, начинается разложение комплексов с образованием цианида золота. Эта граница находится при  $\text{pH} \approx 3$  [137]. Однако в присутствии солей некоторых тяжелых металлов разложение начинается при более высоких значениях pH. В присутствии,

например, ионов меди граница лежит при значении  $pH \approx 5,5$ .

Наличие свободного цианида в электролите необходимо для того, чтобы стабилизировать комплекс золота и обеспечить растворимость золотых анодов. Если концентрация свободного цианида в непосредственной близости от анода незначительна, то образуется труднорастворимый цианид золота, который осаждается на аноде и предотвращает дальнейшее растворение анода. С ростом содержания свободного цианида осадок становится более мелкозернистым и равномерным по толщине.

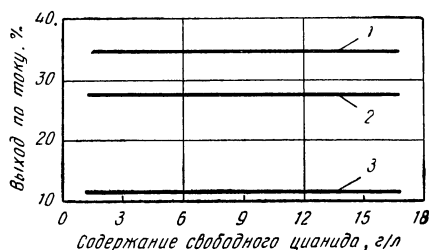


Рис. 44. Влияние содержания свободного цианида в электролите золочения на выход по току:

1 — 0,25 А/дм<sup>2</sup>; 2 — 0,5 А/дм<sup>2</sup>; 3 — 2,4 А/дм<sup>2</sup>

На рис. 44 приведена зависимость выхода по току от содержания свободного цианида и плотности тока, по данным Паркера [134]. Концентрацию свободного цианида можно применять от 15 до 20 г/л [138].

В цианистый электролит золочения добавляют также определенное количество карбоната, частично он образуется за счет взаимодействия цианида с углекислотой воздуха. Карбонаты повышают электропроводность и улучшают рассеивающую способность электролита. С ростом содержания карбоната катодная и анодная поляризации возрастают.

Цианоаурат натрия имеет меньшую растворимость, чем цианоаурат калия. В связи с этим цианистые электролиты золочения не должны содержать ионы натрия. На рис. 45 приведена растворимость цианоаурата калия и натрия при различных температурах [139]. Растворимость обеих солей золота увеличивается с повышением концентрации цианида в растворе. Растворимость цианоаурата калия с ростом температуры значительно больше, чем натриевой соли. В электролитах с высоким содержанием золота и растворимыми золотыми анодами может произойти выпадение цианоаурата натрия. Цианоаурат натрия на поверхности анода образует пленку,

которая препятствует дальнейшему растворению золота или по меньшей мере ограничивает его. При этом цианоаурат натрия может окисляться до трехвалентных комплексов золота.

При применении калиевых солей можно применять более высокие плотности тока.

Добавка фосфатов повышает буферные свойства электролита, способствуя поддержанию определенного значения рН. Согласно данным Е. Паркера [134], при добавлении монофосфата натрия образуется осадок зо-

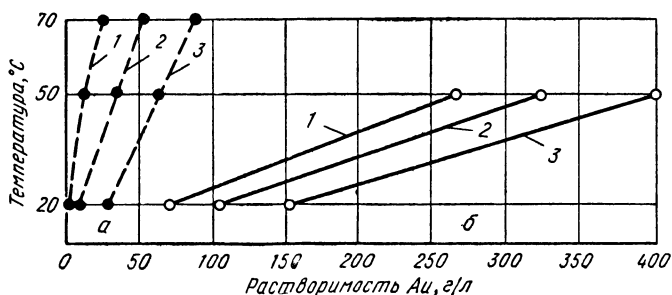


Рис. 45. Растворимость цианоаурата калия (а) и натрия (б):  
1 — 5% NaCN; 2 — 2% NaCN; 3 — вода

лота светло-желтого цвета. Значение рН электролита составляет 5,5. Применение тринатрийфосфата, который дает более сильную щелочную реакцию, приводит к получению осадков золота с красным оттенком.

Простой цианистый электролит золочения имеет следующий состав, г/л:

Золото (в виде цианбаурата калия) . . . . .	0,5—5
Цианид калия . . . . .	15,0
Карбонат калия . . . . .	Около 20,0

Температура 60—70° С. Плотность тока 0,2—0,4 А/дм<sup>2</sup>. Осадки из такого электролита получаются мягкими и пластичными. В тонких слоях они матовые, с ростом толщины темнеют и становятся крупнозернистыми.

А. Корбелак [140] предлагает следующий состав концентрированного электролита, г/л:

Золото (в виде цианоаурата золота) . . . . .	8—14
Цианид калия . . . . .	15—30

Температура 60—70° С. Плотность тока 0,2—1,0 А/дм<sup>2</sup>.

Соответствующий состав электролита описан А. М. Ямпольским [141], г/л:

Золото (в виде цианоаурата калия) . . .	15—25
Цианид калия . . . . .	8—10
Гидроокись калия . . . . .	До 100

Температура 55—60° С. Плотность тока 2—4 А/дм<sup>2</sup>.

С. Бауэр [138] рекомендует следующий состав электролита для получения твердых осадков чистого золота, г/л:

Золото (в виде цианоаурата калия) . . .	18
Цианид калия . . . . .	120
Гидроокись калия . . . . .	4
Сульфит калия . . . . .	4
Ванилин . . . . .	0,3

Температура 80° С. Плотность тока 0,5—2 А/дм<sup>2</sup>.

Добавки сульфита и ванилина способствуют образованию мелкозернистых осадков золота.

Особую группу щелочных цианистых электролитов золочения представляют электролиты на основе гексацианоферрата (II) калия (железистосинеродистого калия).

Х. Павек и Р. Вейнер предлагают электролит такого типа для получения твердых осадков золота, г/л:

Железистосинеродистый калий . . . . .	200
Золотохлористоводородная кислота . . . . .	50
Карбонат натрия . . . . .	50

Температура 70° С. Плотность тока 4—6 А/дм<sup>2</sup>.

Рекомендуется сильное перемешивание электролита.

А. Корбелак [140] и С. Бауэр [138] предлагают следующий состав электролита, г/л:

Железистосинеродистый калий . . . . .	200
Цианоаурат калия . . . . .	30
Цианид калия . . . . .	7,5

Температура 65—85° С. Плотность тока 3—6 А/дм<sup>2</sup>.

Электролиз производится при перемешивании электролита.

В работе [141] приводится электролит с малым содержанием золота, г/л:

Железистосинеродистый калий . . . . .	15
Золотохлористоводородная кислота . . . . .	2,6
Карбонат натрия . . . . .	15

Температура 50° С. Плотность тока 0,1—0,2 А/дм<sup>2</sup>.  
Выход по току 25—35%.

Толстые осадки золота можно получить из электролитов, которые имеют значение рН, близкое к нейтральному<sup>1</sup>. Благодаря добавлению фосфатов рН поддерживается на уровне 6,5—7,5. Можно получать слои золота до 20 мкм без промежуточного крацевания.

Для установления в электролите  $\text{pH} = 4 \div 5$  используют в качестве буферирующих веществ лимонную кислоту или ее соли. Находят применение также уксусная кислота и соответственно ее соли. Б. Остроу<sup>2</sup> применял для осаждения чистого золота и его сплавов электролит с  $\text{pH} = 2,5 \div 5$ . Электролит содержал также различные блескообразующие вещества.

Согласно М. Данемарку и Д. Веймеру [142] можно осаждать чистое золото из ванн с еще меньшим значением рН. Для этого, разумеется, должны применяться очень чистые электролиты. Твердость таких осадков выше, пористость незначительна.

Кислые электролиты нашли широкое применение для блестящего золочения и осаждения сплавов золота.

## **2. Электролиты блестящего и твердого блестящего золочения**

Электролиты блестящего золочения были разработаны значительно позднее, чем электролиты для осаждения других металлов, например никеля или серебра. Осадки золота применяли сначала только для декоративных целей. Области применения были ограничены. Лишь с развитием электроники и техники стало необходимым получать толстые слои золота с определенными свойствами. Разработка специальных электролитов золочения в связи с этим представляла экономический интерес. За прошедшие два десятилетия разработано большое количество электролитов золочения, которые нашли применение не только в электронике, но и при исследовании космоса.

Для блестящего золочения применяют электролиты с добавками органических соединений в качестве блескообразователей. Осадки получают с мелкокристаллической структурой. Так же как и при осаждении серебра при блестящем золочении играет роль добавка сурьмы.

---

<sup>1</sup> Пат. (ФРГ), № 801312, 1950; пат. (США), № 2812299, 1957.

<sup>2</sup> Пат. (США), № 2660554, 1953.

Металлы, которые соосаждаются с золотом, имеют значение при получении твердых золотых покрытий. Мелкозернистые осадки золота при комнатной температуре можно получать из электролита следующего состава, г/л: <sup>1</sup>

Золото (в виде цианоаурата калия) . . . . .	8
Бифосфат калия . . . . .	30
Фосфорная кислота . . . . .	До рН=3,5

Плотность тока 1 А/дм<sup>2</sup>.

Получаемые осадки золота имеют темно-желтый цвет. При повышенной температуре осаждаются светлые осадки. Добавка 5 г/л сульфата гидразина дает блестящие осадки.

Предложены электролиты блестящего золочения [143, 144] с добавками различных поверхностно активных веществ, например продуктов конденсации сероуглерода или ксантогенатов с альдегидами<sup>2</sup>, ализаринового масла<sup>3</sup>, полигликолевого эфира и т. д. При плотности тока 0,6 А/дм<sup>2</sup> и комнатной температуре можно получать блестящие осадки золота. Твердость таких осадков (110—130 кгс/мм<sup>2</sup>) выше, чем твердость осадков, полученных из простых электролитов. Содержание свободного цианида должно составлять не меньше 50 г/л. При работе с повышенной плотностью тока необходимо повышать температуру до 50° С. Твердость осадков золога можно повысить добавлением в электролит посторонних металлов.

Б. Острау<sup>4</sup> предлагает добавлять продукт конденсации жирной кислоты с 8—18 атомами углерода и аминокислоты. Для усиления блескообразующего действия можно добавлять в электролит соли олова или никеля.

Электролиты с добавкой сурьмы в качестве блескообразователя были описаны Т. Ямамото и Р. Хомма<sup>5</sup>. Осадки, полученные из этого электролита, должны нагреваться при температуре 150—200° С. При одновременном присутствии органической оксикислоты снижается хрупкость осадков [76]. Твердость таких покрытий составляет 150—190 кгс/мм<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Пат. (ФРГ), № 1215467, 1967.

<sup>2</sup> Пат. (ФРГ), № 958795, 1957; пат. (ФРГ), № 1008079, 1957; пат. (США), № 2800439, 1957.

<sup>3</sup> Пат. (США), № 2801960, 1957.

<sup>4</sup> Пат. (США), № 2660554, 1953.

<sup>5</sup> Пат. (Япония), № 3954, 1954.

Согласно Е. Паркеру [145], золотые покрытия, содержащие 0,3—0,6% сурьмы, имеют твердость до 203 кгс/мм<sup>2</sup>. Эти осадки могут спекаться на германиевых пластинах при температуре 500° С. Таким образом, можно получать полупроводники.

Е. Паркер предлагает следующий состав электролита:

Золото (в виде цианоаурата калия), мг/л . . . . .	8
Цианид калия, г/л . . . . .	30
Бифосфат калия, г/л . . . . .	30
Карбонат калия, г/л . . . . .	30
Сурьма (в виде антимоната сурьмы), мг/л . . . . .	6—16

Температура 60° С. Плотность тока 0,1—1 А/дм<sup>2</sup>.

Добавка к цианистому электролиту золочения 7,5—45 г/л глицерина и 2,3—32 г/л ализаринового масла совместно с солью сурьмы в виде антимонилтартрата калия  $K(SbO)C_4H_4O_6$  в количестве 0,15—1,2 г/л<sup>1</sup> позволяет получать толстые и блестящие золотые покрытия.

### 3. Бесцианистые электролиты золочения

Л. Эльзнер получал осадки золота из сульфитных и железосинеродистых электролитов. Вернер фон Сименс использовал электролиты золочения, содержащие тиосульфат. А. Роселеур и М. Ламакс осаждали золото из фосфорнокислых и сернокислых растворов.

Для осаждения толстых осадков золота главным образом при разделении и рафинировании применяли солянокислые соли. В этих ваннах можно применять относительно высокие плотности тока — до 10 А/дм<sup>2</sup> при температуре 70° С. Состав электролита:

Золото (в виде хлорида золота), г/л . . . . .	25—40
Хлорид натрия, г/л . . . . .	10—30
Серная кислота, г/л . . . . .	10—20
Соляная кислота, мл/л . . . . .	20—50

Согласно данным Т. Тесдорфа, этот электролит можно применять также для гальванического осаждения золотых покрытий. Разумеется для улучшения прочности сцепления покрытий необходимо предварительно проводить золочение в цианистых электролитах.

<sup>1</sup> Пат. (Италия), № 581477, 1958; пат. (Франция), № 1184396, 1959.



М. Шлоттер предлагает использовать роданидные и иодидные растворы. Эти электролиты, однако, не нашли практического применения.

#### 4. Процессы при катодном осаждении золота

На рис. 46 [137] приведены кривые плотность тока — потенциал при осаждении золота из цианистого электролита, содержащего 8 г/л свободного цианида. Значение

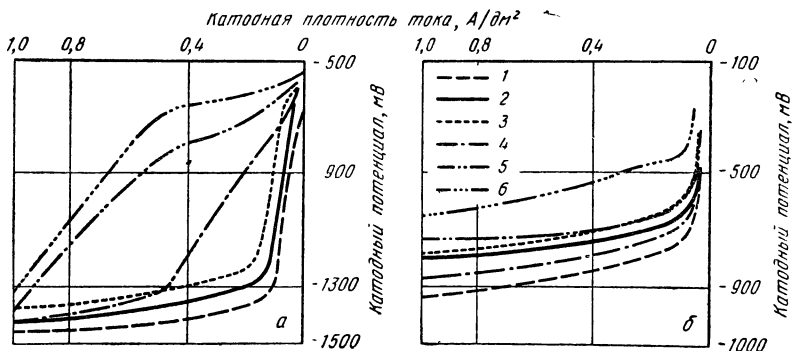
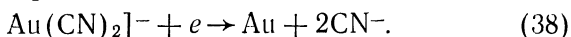


Рис. 46. Кривые катодный потенциал — плотность тока в электролитах золочения; рН=4,2.

а — 2 г/л цианоурата калия, 8 г/л цианида калия (своб); б — 2 г/л цианоурата калия, 40 г/л лимонной кислоты, 60 г/л цитрата натрия; 1, 4 — 20° С; 2, 5 — 40° С; 3, 6 — 60° С; 1, 2, 3 — спокойное состояние; 4, 5, 6 — перемешивание

рН такого электролита составляет 11. Для сравнения исследовали электролит с равным содержанием золота и рН=4,2. Как следует из рис. 46, в кислом растворе потенциалы имеют более положительные значения. Выход металла по току напротив в этом электролите ниже, чем в щелочном.

Выделение золота на катоде происходит в результате непосредственного восстановления цианоуратного (I) комплекса [137]:



Допустимая плотность тока при гальваническом золочении может колебаться в относительно широких пределах. Она зависит от вида покрываемых изделий и состава электролитов, применяемых при золочении. В простых электролитах золочения работают с низкими

плотностями тока, например при  $0,1 \text{ А/дм}^2$ , и применяют промежуточное крацевание. Значительное повышение допустимой плотности тока (до  $4 \text{ А/дм}^2$ ) можно получить в электролитах блестящего золочения.

Выход по току при катодном осаждении золота из электролита золочения зависит от применяемых плотности тока и состава электролита (рис. 43, 44). При осаждении золота и сплавов из кислых растворов на выход по току влияет также рН раствора [137].

Благодаря высокой стоимости металла при покрытии золотом особое значение имеет макро- и микрорассеивающая способность.

Д. Фоульке и Д. Джонсон [146] исследовали макро-рассеивающую способность различных электролитов золочения в ячейке Херинга.

Опыты проводили со спокойным и перемешиваемым электролитами. Исследовали влияние плотности тока, температуры и рН раствора. Оказалось, что повышение плотности тока приводит к улучшению макро-рассеивающей способности, изменение же температуры влияет незначительно. В кислом электролите макро-рассеивающая способность увеличивается с повышением значения рН.

При осаждении сплавов полезно применять пульсирующий постоянный ток. По данным Г. Гардама и У. Тидсвелла [147], окраска и состав сплава золото — медь более равномерны, в том случае, если применяется пульсирующий постоянный ток с циклом в 3,5 с (рис. 47).

При этом отношение времени включения к перерыву тока оказывает большое влияние. С помощью этого способа можно получать равномерные покрытия.

Имеются указания [148] об электроосаждении золота с наложением переменного тока на постоянный, а также об осаждении сплавов золота с высокой твердостью и хорошим блеском при кратко-

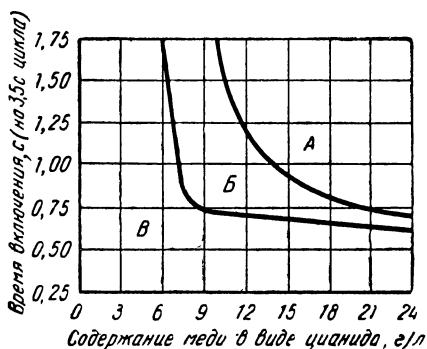


Рис. 47. Влияние содержания меди и цикла осаждения на окраску золотого покрытия:

А — бледно-розовое; Б — желтое;  
В — зеленое

временной смене полюсов. В последнем случае катодная плотность тока составляет 1 А/дм<sup>2</sup>, при анодном коротковременном импульсе 10 А/дм<sup>2</sup>. Во избежание сильного растворения осадка золота содержание свободного цианида в электролите должно быть низким 0,5—5 г/л. Продолжительность катодного включения 30—60 с, анодный импульс 2—10 с.

Л. Вробель [149] описывает результаты проведения электролиза с применением ультразвука. Ультразвуковые волны улучшают блеск и выход металла по току, позволяют применять более высокие плотности тока. При этом твердость покрытий повышается до 220 кгс/мм<sup>2</sup>. Лучшие результаты были получены при следующих условиях: температура 28° С, частота 20 кГц, мощность 1,2 Вт/см<sup>2</sup>\*<sup>1</sup>.

## 5. Золочение без тока

Один из старых способов золочения, применявшийся в технике, состоит в том, что изделия погружают в щелочной раствор соли золота. При этом покрытие образуется в результате взаимного вытеснения золота металлом изделия в виде очень тонкого слоя.

В настоящее время золочение погружением применяют только для неответственных мелких изделий.

Один из старых растворов золочения погружением имел следующий состав, г/л:

Хлорное золото . . . . .	0,6
Цианид калия . . . . .	10,0
Фосфат натрия . . . . .	6,0
Сульфит натрия . . . . .	3,0
Гидроокись натрия . . . . .	1,0

Этот раствор нагревают до температуры кипения и выдерживают в нем изделия в течение нескольких секунд.

Другой раствор золочения\*<sup>2</sup>, работающий при комнатной температуре, имеет следующий состав, %:

Хлорид золота . . . . .	0,79
Хлорид никеля . . . . .	0,79
Тринатрийфосфат . . . . .	9,57
Цианид калия . . . . .	9,75
Уксусная кислота . . . . .	3,78
Вода . . . . .	75,5

\*<sup>1</sup> О влиянии ультразвука см. также работу [51].

\*<sup>2</sup> Пат. (США), № 2501737, 1950.

Раствор для золочения медных изделий, г/л:

Дигидрофосфат натрия . . . . .	42,0
Цианид натрия . . . . .	25,0
Цианоурат калия . . . . .	4,0

Температура раствора 80° С.

Осадки золота, полученные погружением изделий в раствор без наложения тока, имеют небольшую пористость [150].

Разработаны способы с применением специальных восстановителей в растворе, которые позволяют получать золотые покрытия различной толщины в зависимости от времени золочения [151]. В качестве восстановителя служит аминный комплекс золота. При высоких температурах восстановление ускоряется. Указывается, что при температуре 90° С в течение 5 мин осаждается 40 мг/дм<sup>2</sup> золота. Толщина полученного покрытия зависит от вида основного металла.

По другому способу [152] предлагается в качестве восстановителя гипофосфит, г/л:

Цианоурат калия . . . . .	2,0
Хлорид аммония . . . . .	75,0
Цитрат натрия . . . . .	50,0
Гипофосфит натрия . . . . .	10,0

Температура раствора 90° С. Добавлением аммиака устанавливают рН раствора 7—7,5. Ванны для золочения изготавливают из нержавеющей стали или стекла. Температура раствора должна поддерживаться постоянной, так как с повышением температуры увеличивается толщина покрытия<sup>1</sup>.

Для золочения с применением контакта предложен [156] следующий раствор, г/л:

Золото (в виде цианида золота) . . . . .	1,2
Железистосинеродистый калий . . . . .	15,0
Динатрийфосфат . . . . .	7,5
Карбонат натрия . . . . .	4,0
Сульфит натрия . . . . .	0,15

Раствор заливают в глиняный цилиндр (диафрагма), вставленный в сосуд, содержащий 20%-ный раствор хлористого натрия. В раствор хлористого натрия погружают

---

<sup>1</sup> Предложены также растворы с добавками лимонной кислоты, вольфрамовой кислоты и щелочной соли диметилглицина, а также растворы, содержащие в качестве восстановителя гидрат гидразина [154], мочевины [155]. (*Прим. ред.*)

цинковый электрод и соединяют с золоченой деталью. Температура раствора около 70° С. В более поздней литературе [157, 158] описаны новые методы, которые позволяют улучшить контроль за процессом золочения.

## 6. Аноды

Для золочения применяют растворимые и нерастворимые аноды. Растворимые аноды должны быть из чистого золота с очень незначительным содержанием серебра и меди. Электролит готовят на основе только цианида калия. Небольшое загрязнение электролита ионами натрия снижает растворимость золотых анодов и вызывает пассивирование их.

Аноды не нерафинированного золота содержат примеси других металлов: серебра, свинца, меди и висмута. В валовом золоте присутствуют также металлы платиновой группы: платина, палладий, иридий и родий, незначительное количество сурьмы, мышьяка, селена и теллура. Обычное нерафинированное золото имеет чистоту 99,5%, чистота валового золота около 99,96%.

При наличии серебра в золотых анодах в хлоридсодержащих электролитах образуется хлористое серебро, которое прочно пристает к поверхности анода и пассивирует ее. Присутствие меди в золотых анодах повышает их растворимость, но вызывает обильное образование анодного шлама. Обогащение электролита медью способствует при определенных условиях изменению тона окраски осадков золота до красного.

Платина присутствует в золотых валовых анодах редко. Родий и иридий остаются в шламе. Свинец, присутствуя в золотых анодах, образует на поверхности анода труднорастворимый слой в виде окиси свинца и хлорида свинца. Висмут, сурьма, мышьяк, селен и теллур также образуют на поверхности анодов пассивные пленки.

В качестве нерастворимых анодов при золочении чаще применяют нержавеющую сталь. Хромовые стали для этих целей непригодны. Применяют в основном хромоникелевые стали 18—8. Благоприятное влияние оказывает добавка к стали молибдена.

Угольные и графитовые аноды разрушаются с выпадением мелких частиц, загрязняющих электролит, поэтому необходимо помещать их в фильтровальные мешки.

Применяют также платинированные танталовые и титановые аноды.

В кислых ваннах применимы аноды из платины и платинированного титана. Золото в кислых растворах частично растворяется.

## 7. Предварительная обработка

Способы предварительной обработки (подготовки поверхности) металлов перед гальваническим золочением соответствуют обычно применяемым в гальванотехнике, но с особой тщательностью, так как плохие осадки золота трудно удалить с детали.

В некоторых случаях для улучшения сцепления осадков применяют предварительное золочение в растворе следующего состава, г/л:

Цианоаурат калия . . . . .	1,5
Цианид калия . . . . .	25,0
Гидроокись калия . . . . .	50,0

Время золочения 5—10 с.

Медь золотят обычно при изготовлении печатных схем и в электропромышленности. Перед золочением поверхность меди обезжиривают электрохимически на катоде и в особых случаях протирают венской известью, после чего следует нейтрализация в разбавленных кислотах и активирование.

Мелкие детали очищают в барабанах или колоколах и активируют в смеси хромовой и серной кислот, в сульфаминовой или борофтористоводородной кислоте. Время активирования в этих растворах составляет 15—30 с.

В отдельных случаях применяют химическое или анодное полирование металлической поверхности.

Нержавеющие стали рекомендуется сначала очищать анодно в горячих щелочных растворах, затем никелировать в электролите следующего состава, г/л:

Хлористый никель . . . . .	120
Соляная кислота . . . . .	240

Молибденовые сплавы золотят для защиты поверхности от окисления при повышенных температурах.

А. Корбелак [159] предлагает следующую технологическую схему предварительной обработки перед золочением молибдена: анодная обработка в разбавленной серной кислоте, промывка в воде, нейтрализация в раз-

бавленной щелочи, промывка в воде, промывка в 10%-ной серной кислоте, промывка в воде, погружение в разбавленную хромовую кислоту, промывка в воде, предварительное никелирование, промывка в воде, золочение.

Тонкие слои золота иногда подвергают нагреванию при температуре 950° С в течение 3 мин в инертном газе. Вследствие диффузии образуются хорошо сцепленные золотые покрытия любой толщины.

Кремний сначала обрабатывают в 20%-ной щелочи и нейтрализуют. Затем следует химическое никелирование, предварительное золочение и, наконец, золочение на требуемую толщину слоя.

Для золочения предлагается электролит следующего состава <sup>1</sup>.

Раствор цианоаурата калия, мл . . . . .	40
Гидроокись аммония, мл . . . . .	5
Цитрат аммония, мл . . . . .	5
Плавиковая кислота (40%-ная), мл . . . . .	5
Кремнефтористоводородная кислота (27%-ная), г	1

Детали из магния [160] сначала промывают в трихлорэтилене, затем шлифуют мокрой шкуркой, тщательно промывают и шлифуют шкуркой с очень тонким зерном. В дальнейшем процесс осуществляется по следующей схеме: обезжиривание трихлорэтиленом, промывка, обезжиривание в слабом щелочном растворе, промывка, активирование в растворе, состоящем из 85%-ной серной кислоты с добавкой фторида калия, промывка, химическое цинкование в растворе сульфата цинка, фторида калия и пирофосфата натрия, промывка, предварительное меднение, промывка, серебрение в блестящем электролите, промывка, промывка горячей водой, полирование серебряного покрытия, обезжиривание в трихлорэтилене, обезжиривание в слабощелочном растворе, промывка, золочение в блестящем электролите, полирование, обезжиривание, промывка, сушка <sup>2</sup>.

Поверхность алюминия в электропромышленности золотят для декоративных целей. При предварительной обработке можно на поверхность нанести покрытие из

---

<sup>1</sup> Пат. (ФРГ), № 1171231, 1965.

<sup>2</sup> Серебрение перед золочением не всегда полезно, так как в порах золотого покрытия серебро взаимодействует с сероводородом, находящимся в атмосфере, сульфидируется, покрывается цветными (до черного цвета) пленками. (Прим. ред.)

другого металла (цинк, никель, медь, олово) или получить пористый окисный слой. Технологические схемы приведены в работе [104].

У. Хардинг [161] описывает ряд методов предварительной обработки титана перед золочением. Лучшим является химическое никелирование, после которого поверхность анодно травят.

Бериллий, который применяют чаще всего в строительстве атомных реакторов, рекомендуют обрабатывать химическим путем, как и алюминий [105, 106].

## 8. Заключительная обработка

В связи с использованием процесса блестящего золочения, золотые покрытия не подвергают дальнейшей обработке. Однако для специальных целей может применяться легкое глянцеование электролитическим способом.

Дж. Эдвардс [162] предлагает следующий состав раствора для электролитического глянцеования золоченых деталей:

Цианид калия, г/л . . . . .	68,0
Соль Рохелля, г/л . . . . .	15,0
Фосфорная кислота, мл/л . . . . .	18,0
Аммиак, мл/л . . . . .	2,5

Необходимо хорошее перемешивание электролита и напряжение до 10 В. Температура раствора составляет 60° С.

Другой раствор для электролитического глянцеования золота предложил С. Таяма:

Уксусная кислота, г/л . . . . .	10
Серная кислота, мг/л . . . . .	3
Тиомочевина, г/л . . . . .	25

Температура электролита 40° С. Плотность тока 2 А/дм<sup>2</sup>. \*

---

\* Детали с большой поверхностью после золочения, если нужно полируют ручными полировальниками из стали или кровавика с применением смачивающих жидкостей. При этом потери золота практически отсутствуют. Так полировали после электролитического золочения детали кремлевских звезд, часов Спасской башни и т. д. (Прим. ред.)



## 9. Свойства гальванических осадков золота

### Физические свойства

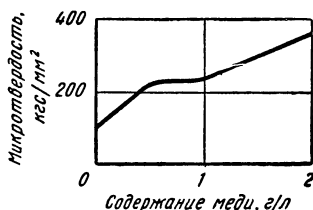
Золото — желтый, блестящий металл с высокой пластичностью, кристаллизуется, как и серебро, с кубической гранецентрированной решеткой; постоянная решетки  $4,07 \cdot 10^{-8}$  см.

М. Антлер [163] проводил рентгенографические и металлографические исследования на чистом золоте и его сплавах. Осадки имели частично столбчатую и частично пластинчатую структуру.

При механическом полировании поверхности золота структура ее сильно изменяется.

Катодное осаждение золота из цианистых электролитов происходит в ориентации [111] и [110].

Рис. 48. Влияние содержания меди на микротвердость сплава золото—медь



Данные о зависимости структуры гальванических осадков золота от применяемого электролита приведены в работе [164]. Особый интерес для практики представляет поведение и свойства осадков сплавов золота. Если металлы, полученные электрокристаллизацией, отличаются по структуре от металлов, полученных плавлением, то это различие при электрокристаллизации сплавов золота еще значительнее.

В осадках золота в зависимости от условий могут возникать как напряжения сжатия, так и напряжения растяжения. Согласно Е. Ринкеру [165], преобладают последние.

Твердость гальванических осадков золота колеблется в относительно широких пределах. Она зависит от условий работы, применяемого электролита и присутствия соосаждающихся посторонних металлов или блескообразователей.

Рекристаллизованное чистое золото имеет твердость 28 кгс/мм².

Из простых цианистых электролитов получают осадки твердостью около 65 кгс/мм². Органические добавки к электролиту приводят к незначительному повышению твердости (до 80 кгс/мм²). Из кислых электроли-

тов получают осадки золота твердостью 250 кгс/мм<sup>2</sup>, из электролитов твердого и блестящего золочения 300 кгс/мм<sup>2</sup>. Добавление 0,5% сурьмы в осадок повышает его твердость более чем на 200 кгс/мм<sup>2</sup>. Значительно повышается твердость осадков золота при добавлении в электролит меди, которая, выделяясь на катоде совместно с золотом, образует с ним сплав [166]\* (рис. 48).

### *Термические и электрические свойства*

Температура плавления чистого золота составляет около 1063°С. Металлические примеси, присутствуя в незначительных количествах, повышают температуру его плавления.

Давление паров золота значительно ниже давления паров серебра. Теплопроводность золота при 0°С равна 0,744 кал/(см·с·град).

Электропроводность золотых покрытий зависит от вида применяемого электролита, условий электролиза и присутствия соосажающихся посторонних металлов.

Х. Гроссманн и В. Мерл [168] исследовали зависимость удельного сопротивления покрытий из сплава золота с никелем и золота с кобальтом от концентрации легирующего компонента. Как следует из рис. 49, удельное сопротивление золотых покрытий возрастает с увеличением содержания никеля. Полученные значения примерно на 50% выше известных из литературы данных для гомогенных сплавов. Исходя из этого, авторы заключают, что кристаллическая решетка гальванических осадков должна быть значительно нарушена.

Добавка кобальта к золоту повышает удельное со-

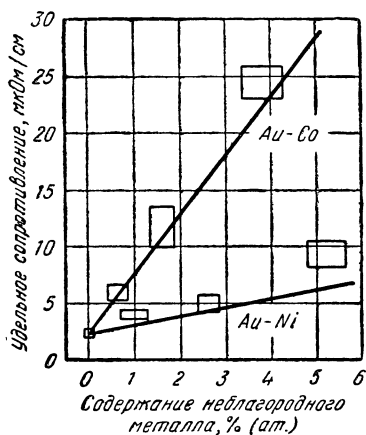


Рис. 49. Зависимость удельного сопротивления осадков золото—никель и золото—кобальт от концентрации

\* См. также работу [161].

противление осадков в большей степени, чем добавка никеля. Полученные значения соответствуют значениям для гомогенных сплавов. Однако Х. Гроссмани и В. Мерл не заключают из этого, что осадок представляет собой гомогенную систему с ненарушенной решеткой.

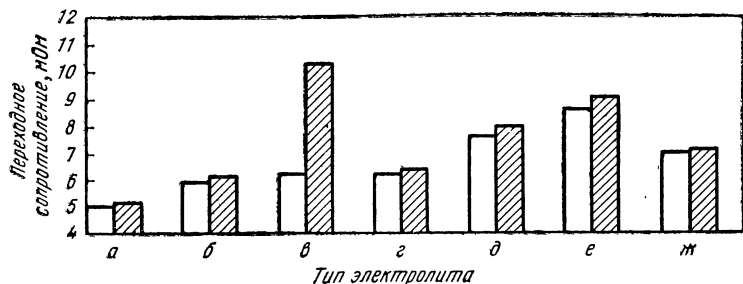


Рис. 50. Влияние концентрированной атмосферы сероводорода (время обработки 120 мин) на переходное сопротивление различных гальванических осадков золота:

а — Au; б — сплав Au—Cu; в, г — сплав Au—Ag; д, е — Au—Ni; ж — Au—Co;  
а, б, в — щелочной электролит; б, д, е, ж — кислый электролит

Переходное сопротивление гальванических золотых покрытий зависит от способа золочения [169, 170].

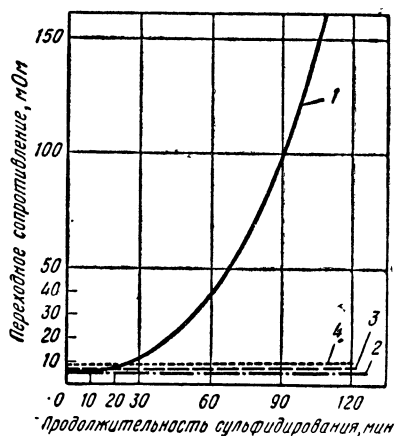
Ниже приведены значения переходных сопротивлений различных гальванических золотых покрытий и сплавов золота [169] в сравнении с серебром, никелем, родием:

Осадок	Электролит	Переходное сопротивление, мОм
Чистое золото	Цианистый	5,0
Au—Cu	Кислый	5,9
Au—Ag	Цианистый	6,3
Au—Ni	Кислый	7,7
Au—Co	»	7,2
Rh	—	6,5
Ni	—	8,6
Ag	—	5,6

Значительное влияние на переходное сопротивление оказывают слои сульфида, образующиеся на поверхности сплавов золота (рис. 50). Переходное сопротивление сульфидированных слоев золота увеличивается с продолжительностью сульфидирования в меньшей степени, чем у серебра (рис. 51).

Рис. 51. Зависимость переходного сопротивления золотых покрытий от продолжительности сульфидирования:

1 — серебро; 2 — чистое золото; 3 — золото—медь; 4 — золото—никель



### Оптические и химические свойства

Окраска сплавов золота сильно изменяется в зависимости от компонента сплава и его содержания в осадке. Оказывает влияние на цвет осадков золота и его сплавов толщина покрытия [87, 88].

Кислород и другие компоненты атмосферы на холоду и при повышенной температуре не оказывают заметного влияния на поверхность золота.

Чистое золото в большинстве кислот устойчиво. Однако с повышением температуры кислот устойчивость его снижается.

С щелочами при нагревании чистое золото не реагирует. Однако в щелочных цианистых растворах в присутствии кислорода оно легко растворяется.

Гальванические осадки золота, содержащие примеси посторонних металлов, имеют значительно меньшую химическую устойчивость по сравнению с чистым золотом.

Гальванические золотые покрытия хорошо паяются<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> О недостатках и способах их устранения при золочении см. работу [171].

### Глава 3

## МЕТАЛЛЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

Металлы платиновой группы — рутений, родий, палладий, осмий, иридий и платина. Однако в гальванической технике играют роль только родий, палладий и платина. Другие металлы платиновой группы в настоящее время имеют пока подчиненное значение. Известны способы катодного осаждения иридия и рутения, но технического применения эти покрытия еще не нашли. Осмий ввиду легкой летучести четырехоксида не применяется в чистом виде.

Если обрабатывать металлы платиновой группы при высокой температуре в присутствии кислорода, то согласно Круксу [172] они располагаются в следующий ряд по степени испарения:

Осмий . . . . .	1000
Рутений . . . . .	200
Иридий . . . . .	60
Палладий . . . . .	6
Платина . . . . .	2
Родий . . . . .	1

Следовательно, осмий и рутений не должны выдерживать высокой температуры. Родиевые покрытия из всех металлов платиновой группы находят наибольшее применение в гальванотехнике. Хорошая химическая стойкость и высокая твердость родиевых покрытий используются во многих областях техники. Родиевые покрытия имеют лучший декоративный вид, чем другие металлы платиновой группы. Платиновые покрытия применяют преимущест-

венно в химическом аппаратостроении. Палладиевые покрытия в виду их серой окраски не находят применения для декоративных целей. Они используются в электрохимии для защиты серебряных поверхностей.

## 1. Родирование

### СОСТАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ РОДИРОВАНИЯ

Родий — единственный металл платиновой группы, который может осаждаться из простых электролитов. Находится ли в таких электролитах родий в виде комплексного соединения — вопрос еще не решенный [173]. Из двух известных сульфатов родия желтого  $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  и красного  $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  последнему приписывается комплексный характер [174].

Простой электролит родирования состоит из сульфата родия и серной кислоты в концентрации:

Родий (в виде сульфата родия), г/л . . . . .	2
Серная кислота, мл/л . . . . .	40

Температура раствора 40—45° С. Плотность тока 1—11 А/дм<sup>2</sup>. Чтобы избежать появления в родиевых осадках внутренних напряжений, необходимо поддерживать катодную плотность тока в разбавленных электролитах не выше 0,5—1 А/дм<sup>2</sup>. Очень важно, чтобы родиевые соли были чистыми.

Для получения декоративных родиевых покрытий применяют разбавленные растворы. Толщина слоя составляет 0,2—1 мкм. В толстых слоях осадки из разбавленных растворов получают хрупкими и имеют большие внутренние напряжения. Для получения толстых родиевых покрытий должны применяться концентрированные электролиты, например электролиты, содержащие 10 г/л родия. Известны электролиты родирования с содержанием 100 г/л родия [175]. Сильное растрескивание родиевых покрытий указывает на низкое содержание металла в электролите и незначительный выход по току [176]. Для предотвращения выделения водорода при осаждении родия применяют добавки малеиновой кислоты и хинона.

Действие загрязнений на осаждение родия было исследовано С. Дорнером и Л. Фроэльсом [177]. Результаты этого исследования приведены в табл. 6. Смачива-

Таблица 6

**Влияние добавок на свойства родиевых покрытий [177]**

Добавка	Концентрация	Влияние	Примечание
Железо	0,135—0,89 г/л	Не влияет	—
Никель	0,045—1,67 г/л	То же	—
Медь	0,085—1,535 г/л	Полосатые осадки и осаждение меди, особенно при низких плотностях тока	—
Серебро	0,009—0,45 г/л	Полосатые и темные осадки при очень высоких и низких плотностях тока	Раствор быстро темнеет
Золото	0,005—0,02 г/л	То же, что и при наличии меди	—
Олово	0,43—0,16 г/л	То же, что и при наличии серебра; темные осадки, но преимущественно при высоких плотностях тока	—
Цинк	0,03—0,915 г/л	Полосатые осадки	—
Ферроцианид калия	0,1—0,6 г/л	Не влияет	—
Персульфат аммония	0,5—5,0 г/л	То же	Обратная сторона пластины при высокой концентрации темнеет
Азотная кислота	1—8 см <sup>3</sup> /л	» »	—
Соляная кислота	2—12 см <sup>3</sup> /л	» »	—

ющие вещества и другие органические соединения, внесенные в электролит, ухудшали свойства родиевых покрытий. Дальнейшие исследования по изучению влияния загрязнений электролита были проведены Дж. Хиллом [178], М. Данемарком и Дж. Рускони [179].

Возрастающее значение гальванических родиевых покрытий в технике, и особенно в электронике, предъявляет особые требования по получению толстых нерастрескивающихся покрытий.

Согласно Ф. Рейду [180], можно получить относительно толстые (до 20 мкм) нерастрескивающиеся родиевые покрытия, если основной металл предварительно покрыть золотом. Добавление сульфата алюминия в количестве 6 г/л также способствует осаждению нерастрескивающихся родиевых покрытий. Однако поверхность покрытий становится шероховатой. Подобные результаты получались при добавлении сульфата магния<sup>1</sup>.

Добавка к электролиту селеновой кислоты в количестве 0,05 г/л снижает образование трещин [180] и при содержании 0,1—1 г/л селеновой кислоты в электролите образования трещин не наблюдается.

Электролит имеет следующий состав:

Родий (в виде сульфата родия), г/л . . . . .	5,0—20,0
Серная кислота, мл/л . . . . .	До 100
Селеновая кислота, г/л . . . . .	0,1—1,0

Температура электролита 50—70° С. Плотность тока 1,0—5,0 А/дм<sup>2</sup>.

Низкая плотность тока и повышенная температура усиливают действие селеновой кислоты.

Согласно Г. Хензелю [173], добавка неионогенных веществ уменьшает образование трещин и повышает глянец покрытий. При толщине осадка 17 мкм и более в нем появляются небольшие трещины.

Приводится упоминание [172] о сульфатном электролите родирования, который содержит в качестве добавки сульфат аммония, г/л:

Родий (в виде сульфата родия) . . . . .	4
Серная кислота . . . . .	60—70
Сульфат аммония . . . . .	15—30

Температура электролита 30—40° С. Плотность тока 1 А/дм<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Пат. (ФРГ), № 1068091, 1960.



дия в электролите выход металла по току в перемешиваемом сульфатном электролите родирования резко увеличивается [176]. Это обстоятельство в практике имеет особое значение, так как электролиты родирования эксплуатируются с нерастворимыми анодами. В таком случае, чтобы выход металла по току оставался постоянным, необходимо в электролит часто добавлять соли ро-

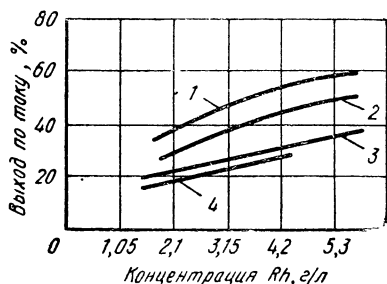


Рис. 53. Влияние концентрации родия на выход по току в спокойном сульфатном электролите. Температура 50°C, 26,4 мл/л серной кислоты:

1 — 1,25 А/дм²; 2 — 2,5 А/дм²; 3 — 5 А/дм²; 4 — 7,5 А/дм²

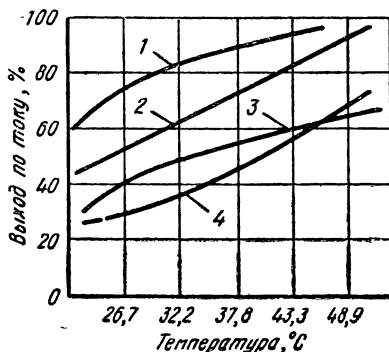


Рис. 54. Влияние температуры на выход по току в перемешиваемом сульфатном электролите родирования, содержащем 4,5 г/л сульфата аммония, 6 г/л родия в виде сульфата и 52,8 мл/л серной кислоты:

1 — 0,6 А/дм²; 2 — 1,25 А/дм²; 3 — 1,25 А/дм²; без движения; 4 — 2,5 А/дм², без движения

дия или уменьшать плотность тока. Снижение выхода по току связано с увеличивающимся образованием водорода на катоде, который оказывает неблагоприятное влияние на свойства образующихся осадков родия.

С повышением содержания кислоты выход по току сначала быстро снижается. При содержании около 70 мг/л серной кислоты спад выхода по току замедляется. Более неблагоприятное влияние оказывает на выход по току фосфорная кислота. Значительно влияет на выход по току перемешивание электролита. Из рис. 53 следует, что выход по току в перемешиваемом электролите с повышением концентрации родия увеличивается значительно медленнее и достигает 60% лишь при очень высокой концентрации родия [176]. Большое влияние на выход по току оказывает температура электролита

(рис. 54) [176]. При высокой температуре выход по току может составлять 100%. Поэтому для получения толстых родиевых покрытий следует работать при повышенных температурах (около 50°С).

Очень высокую температуру применять не рекомендуется [184], так как растворы при температуре 60—80°С могут разлагаться. Гидролиз родиевой соли можно предотвратить, если соответственно повысить содержание кислоты в электролите.

С повышением плотности тока (рис. 55) выход по току снижается [176]. Но в начальный период родирования целесообразно работать при повышенной плотности тока, чтобы достичь перекрытия поверхности.

Согласно данным Г. Грубе и Вай Чанг Гу трехвалентные ионы родия окисляются на аноде до ионов более высокой валентности. Этот процесс сопровождается окрашиванием электролита.

Как уже указывалось, на осадки родия оказывают вредное влияние металлические загрязнения электролита. Согласно Е. Лайстеру и Р. Бенхаму [185], повышенное содержание кислоты в электролите не снижает чувствительность его к металлическим загрязнениям. По данным Е. Паркера [186], только никель в количестве до 1 г/л не оказывает влияние на процесс осаждения родия. Другие металлы, например медь, серебро, олово, свинец и кадмий, в количестве более чем 5 мг/л вредны. В связи с этим изделия для родирования всегда заведывают в ванны под током. В противном случае основной металл растравливается кислотой, находящейся в электролите.

По другим данным, наличие в электролите свинца и меди в количестве менее 5 мг/л улучшает качество родиевых покрытий<sup>1</sup>.

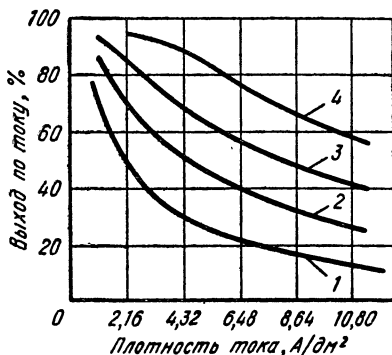


Рис. 55. Влияние плотности тока на выход по току в перемешиваемом сульфатном электролите родирования, содержащем 26,4 мл/л серной кислоты, температура 50°С:

1 — 2,1 г/л Rh; 2 — 3,7 г/л Rh; 3 — 5,3 г/л Rh; 4 — 7,9 г/л Rh

<sup>1</sup> Пат. (США), № 2577365, 1951.

На образование родиевых осадков оказывают благоприятное влияние некоторые органические соединения, добавляемые в незначительном количестве [173]\*<sup>1</sup>. Но при некоторых условиях они могут снижать выход по току.

При определенных условиях можно получить цветные покрытия, представляющие собой окислы родия. Добавление щелочных, щелочноземельных и аммонийных солей, когда они находятся в электролите в большом количестве, приводит к образованию осадков желтоватых тонов.

Е. Паркер [186] указывает, что для снижения внутренних напряжений в родиевых покрытиях необходимы следующие условия:

- 1) высокая концентрация металла в электролите;
- 2) высокое содержание кислоты;
- 3) высокая температура раствора;
- 4) повышенная степень очистки применяемых солей родия;
- 5) соответствующая предварительная обработка основного металла.

Родий можно осаждать из солянокислых растворов хлорида родия (II) также без тока\*<sup>2</sup>. На возможность использования такого метода осаждения указывал также Р. Джонсон [155].

### **АНОДЫ**

При родировании применяют только нерастворимые аноды. Благодаря высокому содержанию кислоты в растворе употребляют преимущественно платиновые аноды [187]. Находящиеся в электролите ионы трехвалентного родия частично окисляются на аноде. Кроме того, имеет место более или менее сильное выделение газа, в частности кислорода.

### **ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОБРАБОТКА**

Детали, которые родируют с декоративной целью (блестящие покрытия), предварительно полируют, затем их обезжиривают и декапируют в 5%-ной серной кислоте.

На практике детали перед родированием часто пред-

---

\*<sup>1</sup> Пат. (США), № 2577364, 1951.

\*<sup>2</sup> Пат. (США), № 2702252, 1955.

варительно никелируют [188]. После никелирования они должны быть хорошо промыты.

Перед нанесением толстых осадков родия целесообразно металлическую поверхность сделать шероховатой [174, 189]. Благодаря этому прочность сцепления покрытий улучшается. Ниже приведены способы предварительной обработки различных металлов и сплавов перед родированием.

### **Серебро**

1. Электролитическое обезжиривание.
2. Промывка.
3. Анодное травление в 1%-ном растворе цианида калия.
4. Промывка.
5. Погружение в 5%-ную серную кислоту.

### **Никель**

1. Электролитическое обезжиривание.
2. Промывка.
3. Химическое травление 20—30 с в растворе: 20 г/л хлорида железа + 60 мл/л соляной кислоты.
4. Промывка.

### **Медь, мельхиор**

1. Электролитическое обезжиривание.
2. Промывка.
3. Анодное травление в 1,5%-ной фосфорной кислоте при плотности тока 0,7 А/дм<sup>2</sup>, 40 с.
4. Промывка.

### **Латунь, бериллий—медь**

1. Электролитическое обезжиривание.
2. Промывка.
3. Анодное травление (режим травления тот же, что и для меди).
4. Меднение в растворе 25 г/л сульфата меди + 38 мл/л серной кислоты. Плотность тока 2 А/дм<sup>2</sup>, 1 мин.
5. Промывка.

### **Фосфористые бронзы**

1. Электролитическое обезжиривание.
2. Промывка.
3. Погружение на 10—15 с в раствор хлорида железа как при никеле.
4. Погружение в 10%-ный раствор цианида калия.
5. Промывка в 5%-ной серной кислоте.
6. Меднение (режим тот же, что и для бериллиевой бронзы)

## **СВОЙСТВА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ РОДИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ**

Данных о структуре родиевых покрытий в литературе нет.

Вследствие совместного осаждения родия и выделения водорода гальванические родиевые покрытия имеют большие внутренние напряжения, которые приводят к образованию трещин.

Г. Хензель [173] исследовал различные слои родия с помощью спирального контрактометра. В чистых сульфатных электролитах внутренние напряжения зависят от содержания в электролите серной кислоты и температуры раствора. Наличие в электролите меди повышает внутренние напряжения, в то время как сульфат магния и селеновая кислота снижают внутренние напряжения [188]. Наименьшие внутренние напряжения (32 кгс/мм<sup>2</sup>) имели родиевые покрытия, полученные из сульфатного электролита с добавками (табл. 7).

Таблица 7

Твердость по Виккерсу и внутренние напряжения родиевых покрытий из различных электролитов [173]

Тип электролита	Добавки	Твердость кгс/мм <sup>2</sup>	Внутренние напряжения, кгс/мм <sup>2</sup>
Сульфатный . . . . .	—	860	43
Сульфатный . . . . .	+	830	32
Фосфатный . . . . .	+	875	58
Сульфат-фосфатный . . . . .	+	790	46
Фторборатный . . . . .	+	765	48
Сульфаматный . . . . .	+	725	40

Примечание. Знак «+» означает, что добавка дается.

Родий, полученный из расплавов, имеет твердость 120—300 кгс/мм<sup>2</sup>. Твердость гальванических родиевых осадков значительно выше и в зависимости от состава электролита и условий осаждения составляет 700—800 кгс/мм<sup>2</sup>.

По данным Г. Хензеля [173], твердость родиевых покрытий из фосфатных электролитов несколько выше твердости покрытий, полученных из сульфатных электролитов (табл. 7). Твердость осадков, полученных из сульфаматных электролитов, значительно ниже, чем из сульфатных и фосфатных электролитов.

Средняя удельная теплота родия при температуре между 0° и 100° С составляет 0,058 кал/град, теплопроводность при 17° С 0,21 кал/(см·с·град).

Из металлов платиновой группы родий имеет наиболее высокую отражательную способность в длинноволновом диапазоне света. В видимой области света отражение у родия с изменением длины волны снижается меньше, чем у других металлов платиновой группы. Однако отра-

жение у родия ниже, чем у серебра примерно на 20%. В ультрафиолетовой области света отражение составляет  $\frac{2}{3}$  отражения в видимой области света.

Окраска родиевых покрытий может быть различна. Чистые родиевые осадки имеют светлые тона. В зависимости от условий осаждения и толщины слоя окраска осадков изменяется от серого до темно-серого. Загрязнения электролита могут изменять окраску до желтого цвета и других тонов.

Удельное сопротивление чистого расплавленного родия составляет 4,3. Однако электрическое сопротивление гальванических осадков родия вследствие их другой структуры, высокой твердости и напряженного состояния составляет около 20—30% от сопротивления рекристаллизованного родия. Значительная склонность гальванических родиевых покрытий к образованию трещин при больших толщинах затрудняет проведение точных измерений.

На поверхности родия, как и на поверхности других металлов платиновой группы, имеется окисная пленка. Значительное окисление наступает при высоких температурах.

Химическое поведение гальванических родиевых покрытий в большой степени зависит от условий осаждения и загрязнений или добавок, которые содержатся в электролите.

Родиевые покрытия устойчивы в кислотах. Компактный металл почти нерастворим. Это положение изменяется со степенью шероховатости и соответственно с распределением металла.

По отношению к кислотам родий ведет себя как более благородный металл, чем, например, платина, палладий и золото. На него не действуют кислоты, например плавиковая, холодная царская водка. При высокой температуре в царской водке родий разрушается. Дымящаяся, концентрированная серная кислота разъедает родий при температуре 300° С.

Недоброкачественные покрытия родия можно удалять с поверхности деталей лишь на аноде и с наложением переменного тока на постоянный в солянокислом растворе или растворе, содержащем цианид щелочного металла. Незначительное воздействие оказывают на поверхность родия хлор, иод и фтор.

## 2. Платинирование

### СОСТАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПЛАТИНИРОВАНИЯ

Один из старых электролитов платинирования был описан в работе Г. Грубе. Его готовили из хлорида платины ( $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) или платина-хлористоводородной кислоты ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) и ее аммониевых солей. В электролиты добавляли также соляную или серную кислоту.

Р. Аткинсон [190] приводит электролит следующего состава, г/л:

Платина (в виде хлорида платины) . . . . .	15—25
Соляная кислота . . . . .	10—390

Из этого электролита при температуре 45—75°С и плотности тока до 3,5 А/дм<sup>2</sup> получают покрытия платиной до 25 мкм в час. Раствор должен быть очень кислым; так как уже при  $\text{pH}=2,2$  начинается гидролиз платиновых солей. При высоком содержании кислоты и высокой температуре платиновые аноды при прохождении тока растворяются.

Пластичные, без трещин осадки получаются только в относительно узкой области плотности тока. Допустимая плотность тока зависит от содержания кислоты в растворе. Чем выше содержание свободной кислоты, тем шире диапазон плотностей тока<sup>1</sup>. Ввиду высокого содержания кислоты в растворе поверхность изделия должна быть предварительно покрыта тонким слоем металла, устойчивого в данной среде.

В. Пфангаузер рекомендовал следующий состав электролита, г/л:

Динатрийфосфат $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	100
Диаммонийфосфат $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . . . . .	20
Хлорид аммония $\text{NH}_4\text{Cl}$ . . . . .	25
Хлорид платины $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	7,5

Раствор нагревают до кипения и после охлаждения добавляют 10 г/л аммиака. Рабочая температура 70—80°С. Допустимая плотность тока 0,5 А/дм<sup>2</sup>. Выход по току зависит от условий работы и составляет 10—50%.

Покрывтия, полученные из этого электролита, относительно пористые и губчатые. Поэтому необходимо осад-

<sup>1</sup> Пат. (США), 2792341, 1957.

ки крацевать. Во время электролиза на поверхности анода образуются труднорастворимые желтые пленки.

А. Ямпольский [141] приводит электролит следующего состава, г/л:

Платина (в виде $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) . . . . .	8,3
Динатрийфосфат $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	120
Диаммонийфосфат $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . . . . .	24

Температура электролита 20—25° С. Плотность тока 0,1—0,2 А/дм<sup>2</sup>. Выход по току 40—45 %.

Периодическое переключение тока позволяет получать покрытия толщиной до 20 мкм.

Покрyтия толщиной до 200 мкм можно получать из аммиакатно-щелочного электролита г/л:

Платина (в виде $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ ) . . . . .	8,5
Динатрийфосфат . . . . .	120

Температура электролита 60° С. Плотность тока 0,4—0,5 А/дм<sup>2</sup>. Выход по току 75—85 %.

Во время электролиза раствор должен интенсивно перемешиваться, лучше воздухом. Рекомендyется фильтрация раствора. Концентрация платины должна быть не ниже 5 г/л. Низкое содержание платины приводит к падению выхода по току. При определенных условиях осадки во время осаждения необходимо крацевать.

Диаминонитритные электролиты готовят на основе труднорастворимой диаминовой соли, которая при нагревании в 5 %-ном растворе аммиака переводится в легкорастворимую тетрааминовую соль [182].

Состав электролита, г/л:

Платина-диаминонитрит $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ . . . . .	16,5
Нитрит аммония $\text{NH}_4\text{NO}_2$ . . . . .	100,0
Аммиак (28 %-ный) . . . . .	50,0

Температура раствора 95—100° С. Плотность тока 3—10 А/дм<sup>2</sup>.

Электролит требует постоянного добавления к нему аммиака, который улетучивается во время электролиза вследствие высокой температуры.

Для получения толстых платиновых покрытий необходимо поддерживать высокую концентрацию металла в электролите.

Если применять периодическое переключение полюсов в режиме: 5 с на катоде и 2 с на аноде, можно при плотности тока 5 А/дм<sup>2</sup> в течение 1 ч получать плотные покрытия толщиной 5 мкм с небольшой пористостью.



Согласно Е. Паркеру [191], платиновые покрытия, полученные таким способом, более коррозионноустойчивы, чем обычные.

Известны также другие электролиты платинирования на основе диаминонитритов<sup>1</sup>.

Н. Хопкинс и Л. Вильсон [192] предложили устойчивый электролит, из которого можно получать толстые светлые платиновые покрытия. Исследовали следующие соединения платины:

хлоротринитроплатинат калия  $K_2Pt(NO_2)_3Cl$ ;  
дихлородинитроплатинат калия  $K_2Pt(NO_2)_2Cl_2$ ;  
сульфатодинитроплатинат калия  $K_2Pt(NO_2)_2SO_4$ .

Кроме солей калия, могут применяться соединения лития, магния, алюминия, никеля и цинка. Исследовали также анионные комплексы с ацетатом, боратом, тартратом, цитратом, фторборатом, фосфатом, сульфаматом.

Опыты показали, что растворы этих соединений могут быть пригодны для получения платиновых покрытий. При плотности тока  $0,5 \text{ А/дм}^2$  и температуре электролита  $40^\circ \text{С}$  катодный выход по току составлял 10—15%. Содержание металла в электролите должно быть 10 г/л. При электролизе применяют платиновые аноды. Добавляя серную кислоту, поддерживают рН раствора ниже 2. Из некоторых растворов получали шероховатые растрескивающиеся или порошкообразные осадки.

Добавление калиевых или натриевых соединений улучшает качество осадков. При малом содержании платины (ниже 4 г/л) осадки неравномерны и имеют темную окраску. При рН выше 2 получают черные, порошкообразные осадки.

Блестящие осадки можно получать при плотности тока  $0,25 \text{ А/дм}^2$ . При более высокой плотности тока осадки имеют трещины. Для получения толстых платиновых покрытий рекомендуется плотность тока поддерживать около  $0,5 \text{ А/дм}^2$ .

При температуре раствора  $25^\circ \text{С}$  осаждаются шероховатые покрытия, при температуре  $30\text{—}70^\circ \text{С}$  они получают блестящими и гладкими.

Из щелочных электролитов можно получать покрытия с высоким выходом по току. В этих растворах платину применяют [193] в виде гексагидроплатината натрия  $Na_2Pt(OH)_6$ .

---

<sup>1</sup> Пат. (Англия), № 843959, 1965; № 856405, 1965.

Состав электролита, г/л:

Платинат натрия . .	20,0
Гидроокись натрия . .	5,6
Оксалат натрия . .	5,6
Сульфат натрия . .	34,0

Температура электролита 65—85° С. Плотность тока 0,3—1,5 А/дм<sup>2</sup>, выход по току близок к 100%. Электролит очень чувствителен к загрязнениям цианидом [194], в присутствии которого выход по току снижается. Другие

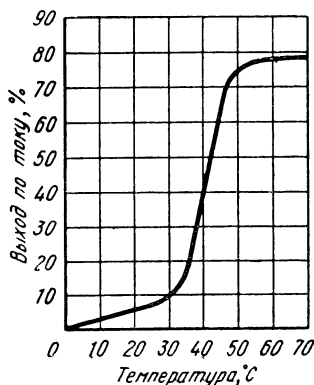


Рис. 56. Зависимость выхода по току от температуры в щелочном электролите палладирования

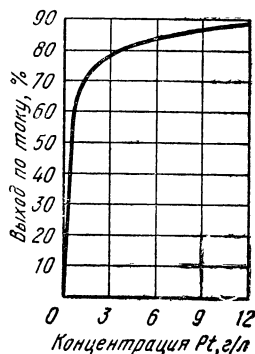


Рис. 57 Зависимость выхода по току от концентрации платины в щелочном электролите при температуре 70° С

загрязнения влияют на форму осадка платины. При длительной работе в стеклянных ваннах выщелачиваемые силикаты приводят к получению полосчатых покрытий.

Из электролита, содержащего 3 г/л платины, получают плотные, блестящие, слегка серого цвета осадки. При низкой температуре электролита (до 30° С) выход по току очень мал. При температуре 30° С и выше выход по току резко возрастает (рис. 56).

Выход по току зависит от содержания металла в электролите (рис. 57). При концентрации платины ниже 3 г/л выход по току резко падает. Допустимая плотность тока при такой концентрации составляет 0,3—2,5 А/дм<sup>2</sup>. Ввиду большого содержания гидроокиси натрия раствор обогащается карбонатом за счет углекислоты атмосферы. Это должно предотвращаться методами, применяемыми в этих случаях при серебрении.

Электроосаждение платины из цианистых растворов не представляет практического интереса.

А. Корбелак [195] сообщал о сульфаматном электролите. Для получения толстых осадков платины предложен состав электролита, г/л<sup>1</sup>:

Платина . . . . .	6—20
Сульфаминовая кислота . . .	20—100

Температура электролита 65—100° С. Плотность тока 0,4—11,0 А/дм<sup>2</sup>.

Н. Хоркинс и Л. Вильсон<sup>2</sup> исследовали электролиты на основе борфтористоводородной кислоты, а Р. Лакрокс и Ч. Беклиер<sup>3</sup> предложили электролит следующего состава, г/л:

Платина (II)-диаминанитрит . . . .	20
Борфтористоводородная кислота .	50—100

Температура электролита 70° С. Плотность тока 5 А/дм<sup>2</sup>.

Платиновые покрытия можно осаждать и химическим путем. А. Ямпольский [141] предлагает раствор следующего состава, г/л:

Платина-хлористоводородная кислота . . . . .	10
Хлорид натрия . . . . .	20

Температура электролита 70° С. Плотность тока 5 А/дм<sup>2</sup>.

### СВОЙСТВА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПЛАТИНОВЫХ ПОКРЫТИЙ

О строении и структуре гальванических платиновых осадков известно очень мало. Платина осаждается на катоде совместно с выделением водорода. Водород внедряется в решетку металла и распределяется равномерно в осадке. Рекомбинация водорода до молекулярного водорода в порах и свободных пространствах приводит к образованию пузырьков и отслаиванию платинового покрытия.

В платиновых покрытиях возникают напряжения сжатия, которые зависят от количества внедренного водорода.

Твердость платины, полученной плавкой, равна

---

<sup>1</sup> Пат. (США), № 2984604, 1961.

<sup>2</sup> Пат. (Англия), № 843959, 1965; № 856405, 1965.

<sup>3</sup> Пат. (ФРГ), № 1240358, 1967.

50 кгс/мм<sup>2</sup>, а гальванических платиновых осадков в зависимости от условий осаждения 600—700 кгс/мм<sup>2</sup>.

Электропроводность гальванических осадков платины значительно отличается от электропроводности металла, полученного плавкой и зависит от условий осаждения и состава электролита.

Отражательная способность поверхности платины составляет около 65 %.

В ваннах платинирования, как правило, применяют платиновые аноды. В большинстве электролитов платина

Таблица 8

#### Анодное растворение платины

Плотность тока, А · 10 <sup>-6</sup> /см <sup>2</sup>	9,2-н., 80°C	11,44-н., 50 °C	6,18-н., 80°C	6,18-н., 50°C
6	99,2	91,9	96,9	96,7
17	99,3	75,4	96,7	46,7
33	99,2	41,8	—	24,2
67	95,8	29,4	93,5	10,5

не растворяется на аноде. Исключение составляют солянокислые электролиты, которые применяют с высоким содержанием кислоты и высокой температурой.

Металл переходит в раствор в четырехвалентном состоянии. В табл. 8 приведены данные об анодном растворении платиновых анодов в зависимости от содержания соляной кислоты, температуры и анодной плотности тока, по данным Грубе.

### 3. Палладирование

#### СОСТАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПАЛЛАДИРОВАНИЯ

Для электроосаждения палладия применяют различные электролиты, значение рН которых колеблется в широких пределах — от 0,1 до 14.

Примером сильно кислого электролита палладирования может служить раствор следующего состава<sup>1</sup>:

Палладий (в виде хлорида палладия), г/л . . . . .	52
Соляная кислота, мл/л . . . . .	66
Хлорид аммония, г/л . . . . .	22—37

<sup>1</sup> Пат. (США), № 233582, 1943; пат. (США), № 2457021, 1948.

pH электролита 0,1—0,5; температура 37—50° С, плотность тока 0,5—1,0 А/дм<sup>2</sup>.

Из этого электролита можно получать относительно толстые осадки палладия. Для защиты основного металла от воздействия сильно кислого электролита рекомендуется предварительно покрывать его золотом или платиной. К этому электролиту следует добавлять также органические вещества, например тиомочевину<sup>1</sup>.

В сильно кислых растворах можно применять растворимые палладиевые аноды.

Из слабо кислых электролитов палладирования (с растворимыми анодами) предложен раствор [193] следующего состава, г/л:

Палладий [в виде Na <sub>2</sub> Pd(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] . . . . .	10
Хлорид натрия . . . . .	30

pH=5,5. Температура 40—50° С. Плотность тока 0,4—1,0 А/дм<sup>2</sup>.

Добавкой борной кислоты можно поддерживать значение pH постоянным.

В работе [141] приведен также следующий электролит, г/л:

Хлорид палладия	5—10
Нитрит натрия .	15—20
Хлорид натрия .	40—50
Борная кислота .	25—30

pH=5,6÷6,5. Температура 50° С. Выход по току при этом составляет 40—50%.

Для палладирования контактов предложен [196—198] электролит, содержащий 10 г/л тетрааминонитрита палладия при pH=6÷7. Температура 60—80° С. Плотность тока 0,5—2 А/дм<sup>2</sup>. Аноды — платиновые.

Примером сильно щелочного электролита может служить электролит, разработанный Е. Паркером [186], г/л:

Палладий . . . . .	2,5
Гидроокись калия . . .	75—225

pH=14. Температура 25—50° С. Плотность тока 0,5—2,0 А/дм<sup>2</sup>. Аноды — из нержавеющей стали.

Дж. Фишер ранее уже описывал подобный электролит, в котором содержание палладия (в виде хлорида)

---

<sup>1</sup> Пат. (Франция), № 1270052, 1960.

составляло 0,5 г/л и гидроокиси натрия 60 г/л. В сильно щелочном растворе образуется гидроксокомплекс палладия. Получаемые осадки палладия — мягкие, блестящие и плотные.

А. Ямпольский [141] приводит следующий раствор электролита, г/л:

Тетрааминохлорид палладия	35
Хлорид аммония	18
Гидроокись аммония (25%-ная)	55

pH=8,5—9,5. Температура 15—25° С. Плотность тока 1—2 А/дм<sup>2</sup>. Выход по току 98%. Аноды — палладиевые.

Из этого электролита можно получать блестящие осадки толщиной до 5 мкм.

Согласно Дж. Стевенсу [199], пластинчатые палладиевые покрытия можно получать из электролита, который содержит тетрааминопалладий (II)-бромид, бромид аммония и аммиак. Выход по току составляет 90—95%.

Можно осаждать палладий из слабо щелочных растворов диаминосолей палладия. Однако, при некоторых условиях на поверхности образуется бурый, легко стираемый налет. Если в электролит добавлять смачиватель, то налет не образуется.

Толстые осадки палладия рекомендуется получать в электролите с высоким содержанием палладия и при высокой температуре раствора.

Можно получать палладиевые покрытия из слабо аммиачно-щелочного электролита, содержащего хлорид палладия и гидрофосфат аммония, при температуре раствора 50° С и плотности тока 0,2—0,3 А/дм<sup>2</sup>.

В. Кейтель [182] рекомендует электролит следующего состава, г/л:

Палладий (в виде диаминонитрита палладия), растворенный в аммиаке	2,0
Нитрат аммония	90,0
Нитрат натрия	10,0
Аммиак	До pH=7

Температура 43—55° С. Плотность тока 0,5—1,0 А/дм<sup>2</sup>.

Чтобы получить толстые покрытия, необходимо pH раствора повышать добавлением аммиака.

В. Блюм и Г. Хогабум [200] предложили следующий состав электролита г/л:

Палладий (в виде диаминонитрита палладия)	4
Динатрийфосфат	100
Диаммонийфосфат	20

Температура электролита 18—20° С. Плотность тока 0,2—0,4 А/дм<sup>2</sup>.

Раствор перед работой необходимо кипятить до тех пор, пока он не примет светло-желтую окраску.

А. Ямпольский [141] приводит подобный электролит с добавкой 2,5 г/л бензойной кислоты. Блестящие осадки толщиной до 7—8 мкм получались при температуре 80—90° С.

Ф. Рейд [201] исследовал свойства диаминодинитропалладиевых (*P*-соль) электролитов.

Для приготовления 10 л электролита необходимы следующие растворы:

а) 5 л обессоленной воды нагревают до 50° С и растворяют в ней 1000 г нитрита аммония. Затем добавляют 100 г нитрита натрия.

б) к 500 мл гидроокиси аммония добавляют 90 г *P*-соли. Оба раствора хорошо перемешивают и полученный раствор доводят водой до 10 л; рН этого раствора доводят до 9—10 добавлением гидроокиси аммония.

Содержание палладия не должно превышать 2 г/л.

Некоторые сведения об электролитах палладирования приведены в работе [202].

### ХИМИЧЕСКОЕ ПАЛЛАДИРОВАНИЕ

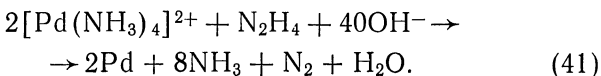
Палладий осаждается при химическом восстановлении, как правило, в виде порошка. Однако при введении определенных добавок можно получить плотные, компактные палладиевые покрытия. Выделенный палладий действует как катализатор и можно получить покрытия толщиной до 50 мкм. В качестве катализаторов используют и другие металлы: алюминий, хром, никель, золото, серебро, олово и вольфрам.

Примерный раствор [203] для осаждения палладия имеет следующий состав, г/л:

Палладий (в виде аммиачного комплекса) . . .	5,5
Гидроокись аммония . . . . .	350,0
Динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты . . . . .	34,0
Гидразин . . . . .	0,3

Температура раствора 80° С.

При этом происходит следующая реакция:



Другой раствор [204] содержит следующие компоненты;

Палладий, г/л . . . . .	7,5
Гидроокись аммония, г/л . . . . .	280,0
Динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, г/л . . . . .	8
Раствор гидразина, мл/л . . . . .	8

Из этого раствора при температуре 35° С выделяются осадки чистого палладия, твердость которых составляет 150—350 кгс/мм<sup>2</sup>.

В качестве восстановителя можно применять гипофосфит. Однако стабильность раствора при этом не очень хорошая.

Для получения тонких палладиевых покрытий предложен [198] метод контактного обмена. Применяют раствор комплексного соединения — динитросульфо-палладиевая кислота  $H_2[Pd(NO_2)_2SO_4]$ .

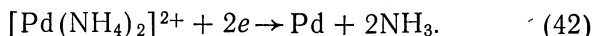
Изделия тщательно обезжиривают в органическом растворителе, затем обрабатывают в горячей щелочи и промывают. Ответственные детали, например, печатные схемы, обезжиривают венской известью. Скорость образования палладиевого покрытия и его толщина зависят от природы основного металла. Чем менее благородный металл, тем быстрее образуется покрытие.

На скорость образования осадка оказывает влияние и содержание палладия в растворе (рис. 58). Влияние температуры раствора на скорость осаждения покрытия незначительно.

Образующиеся осадки пористые и поэтому не могут служить антикоррозионным покрытием. Их наносят в целях защиты контактов от потускнения. Паяемость покрытий хорошая. Покрытия палладием имеют незначительную склонность к диффузии.

### ПРОЦЕССЫ ПРИ КАТОДНОМ ОСАЖДЕНИИ ПАЛЛАДИЯ

Палладий в большинстве электролитов существует в комплексной форме. Осаждение происходит из комплекса при относительно высокой поляризации:



На рис. 59 приведена зависимость катодного выхода по току оси от температуры электролита, на рис. 60 — от концентрации палладия в электролите и на рис. 61 — от плотности тока [205].



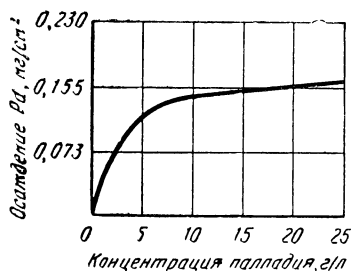


Рис. 58. Зависимость количества осажденного палладия от концентрации его в растворе

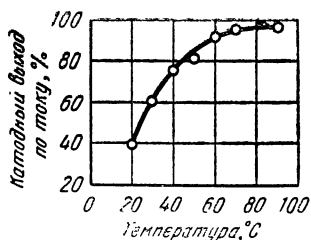


Рис. 59. Зависимость выхода по току от температуры раствора в электролите палладиования (Р - соль)

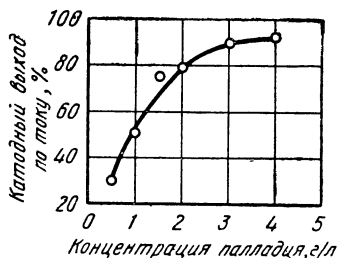


Рис. 60. Зависимость выхода по току от концентрации палладия в растворе. Плотность тока 1 А/дм²; температура 60° С, pH=9

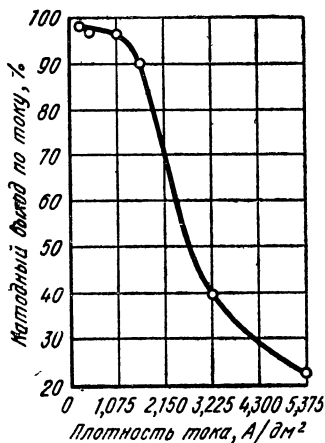


Рис. 61. Зависимость выхода по току от плотности тока. Температура 70° С; pH=9

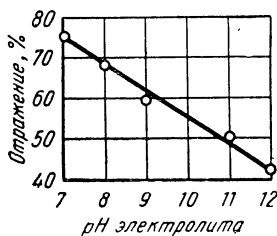


Рис. 62. Зависимость отражательной способности осадка от pH электролита палладиования. Температура 90° С, плотность тока 1,075 А/дм²

## СВОЙСТВА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПАЛЛАДИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

О структуре и форме осадков палладия при электрокристаллизации известно мало.

Вследствие внедрения водорода в палладий при катодном осаждении, особенно при низком выходе по току, твердость гальванических осадков палладия является высокой (300—400 кгс/мм<sup>2</sup>). Полученные из бромсодержащих электролитов при высокой плотности тока осадки палладия имеют твердость 75—100 кгс/мм<sup>2</sup> [206].

Внутренние напряжения гальванических палладиевых покрытий вследствие совместного выделения водорода и палладия относительно высоки. Они могут достигать 70 кгс/мм<sup>2</sup> (никель 35 кгс/мм<sup>2</sup>, хром 66 кгс/мм<sup>2</sup>). В толстых осадках возникают трещины и они отслаиваются. Хорошего качества осадки можно получать небольшой толщины, которая составляет 1,5—2,5 мкм [207]. В последнее время, однако, получают хорошие осадки толщиной 6—10 мкм и более.

Контактное сопротивление гальванических палладиевых осадков лежит в области 20,3 и 1,83 мОм. Путем дополнительной термообработки контактное сопротивление можно значительно понизить.

Палладиевые покрытия в большинстве случаев получаются более или менее темными. После термообработки окраска поверхности значительно изменяется. Изменяет окраску поверхности и внедренный водород. Температура электролита также оказывает влияние на цвет получаемого покрытия.

На рис. 62 приведена зависимость отражательной способности палладиевых покрытий от рН электролита [205].

На воздухе на поверхности палладия образуется тонкая окисная пленка. Палладий при температуре 400°С краснеет. При повышении температуры до 750°С окраска изменяется через оранжевую до желто-зеленой. После часового нагревания при 810°С палладиевая фольга окрашивается в серо-синий цвет.

В кислотах палладий относительно устойчив. Царская водка разъедает палладий уже на холоду. При сильной шероховатости поверхности палладий разъедается азотной и серной кислотой. Коррозионнозащитные свойства палладиевых покрытий определяются в основном их пористостью.

Палладий при пайке диффундирует не так сильно в припой, как, например, золото [208]. Установлено, что контактные детали с палладиевым покрытием в местах пайки остаются в течение более года в хорошем состоянии. Согласно Дж. Уитфильду и А. Кубину [209], толщина палладиевых покрытий оказывает влияние на устойчивость паяных соединений.

## АНОДЫ

В сильно кислых электролитах работают с растворимыми анодами. Слабоотожженные палладиевые аноды в кислых электролитах склонны к образованию шлама. Твердовальцованные аноды ведут себя в этом смысле лучше.

М. Ключко, З. Медведева и М. Миронова [210] исследовали анодный потенциал палладия в различных растворах. Палладий в электролите с 1-н. соляной кислотой пассивируется. Лишь при более высокой концентрации кислоты он становится опять активным.

Данные об анодном поведении палладия приведены также в работе [211].

Графитовые аноды в процессе электролиза разрушаются. Аноды из хромистой стали неустойчивы. В растворе образуется коричневый осадок гидроокиси железа (III). Кроме палладия, можно применять в качестве нерастворимых анодов платину и хромоникельмолибденовые стали.

## 4. Электролитическое осаждение рутения

Для осаждения рутения пригодны только такие рутениевые соли, которые не гидролизуются, например, нитрозосоединения рутения. Катодное осаждение можно вести из нейтральных, кислых и щелочных растворов.

Состав простого кислого электролита:

Нитрозохлорид рутения, г/л . . . . .	4,0
Серная кислота, мл/л . . . . .	20,0

Плотность тока 2,2 А/дм<sup>2</sup>. Температура 80° С.

Образующиеся осадки рутения относительно тонкие. Они имеют хороший глянец, но по цвету темнее, чем родиевые покрытия. Толстые осадки слегка шероховатые и очень пористые [186].

Исследования [212] процессов гальванического осаждения рутения показали, что потенциал осаждения зависит от вида и состояния поверхности основного металла. На катодный процесс оказывает влияние также и температура электролита.

Для покрытия контактов особенно пригодным является сульфаматный электролит<sup>1</sup>. Покрытия толщиной около 2,5 мкм устойчивы в вольтовой дуге. Электролит имеет следующий состав, г/л:

Рутений (в виде сульфата) . . . . .	5
Сульфаминовая кислота . . . . .	5

Температура 25—50° С. Плотность тока 1—2,5 А/дм<sup>2</sup>.

Запатентован<sup>2</sup> электролит повышенным содержанием сульфаминовой кислоты, с которым можно работать при температуре 90° С.

Согласно данным Ф. Рейда и Дж. Блейка [213], можно применять для осаждения рутения электролит на основе нитрозил-сульфата рутения. Электролит готовится нагреванием раствора свежееквивпавшей нитрозилгидрокси рутения и двойного количества сульфаминовой кислоты. Электролит содержит 2,5—50 г/л рутения. Из такого электролита осаждаются блестящие покрытия рутения толщиной 2 мкм. Температура раствора 20—90° С, катодный выход по току составляет 10—20 %.

Возможно осаждение рутения также из электролита, содержащего тетрасульфат-нитрозил-рутенат<sup>3</sup>. На рис. 63 приведена зависимость выхода по току от условий осаждения.

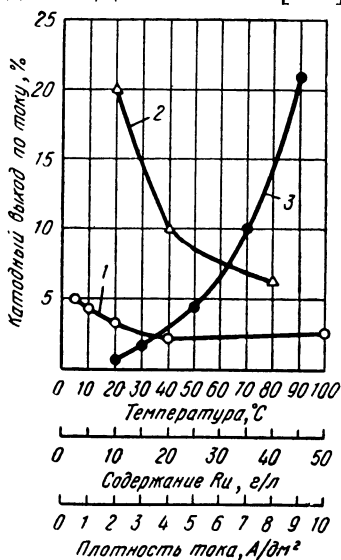


Рис. 63. Зависимость выхода по току при осаждении рутения от условий электролиза.  
1 — плотность тока 4 А/дм<sup>2</sup>, температура 50° С; 2 — концентрация Ru 5 г/л, температура 70° С; 3 — плотность тока 4 А/дм<sup>2</sup>, концентрация Ru 5 г/л

<sup>1</sup> Пат. (США), № 2600175, 1952.

<sup>2</sup> Пат. (Франция), № 1325155, 1962.

<sup>3</sup> Пат. (Англия), № 938164, 1962.

Получаемые покрытия частично имеют сильные внутренние напряжения. Добавлением сульфата алюминия можно предотвратить образование трещин в осадках рутения. Твердость осадков составляет 800 кгс/мм<sup>2</sup>.

Рутений можно осаждать и химическим путем, как родий.

Рутений применяют для нанесения покрытий на контакты. При высокой температуре рутениевые покрытия имеют хорошую износостойкость и малое контактное сопротивление.

## 5. Электролитическое осаждение иридия

Осаждать иридий на катоде можно при электролизе расплавов солей. Первые опыты были проведены с целью рафинирования платины. Из расплава хлоридов можно осадить иридий в виде прочно сцепленного белого покрытия.

В настоящее время применяют расплавы, состоящие из 70 ч. цианида натрия и 30 ч. цианида калия [214]. Иридиевая соль образуется растворением металла с помощью переменного тока. Чтобы из этого расплава получить прочно сцепленные пластичные белые осадки толщиной 25 мкм, необходимо ввести в него 5—7 г/л иридия в виде соли. Температура расплава 600° С. Плотность тока 1,0 А/дм<sup>2</sup>.

Долгое время существовало мнение, что иридий невозможно осадить электролитическим путем из водных растворов. Исследовательские работы в области ракетостроения и исследования космоса дали новые представления по этому вопросу. Иридий интересен тем, что он обладает высокой температурной устойчивостью.

Еще раньше Дж. Россманн показал, что удовлетворительные осадки иридия выделяются на катоде из серноокислых растворов следующего состава, г/л:

Иридий (в виде натрий-иридий хлорида или в виде аммоний-иридий хлорида) . . . . .	15
Серная кислота . . . . .	3,5

П. Овенден [215] нашел, что темные, но прочно сцепленные осадки иридия можно получать при комнатной температуре из электролита, который готовят следующим образом: 1 г хлорида иридия, 1,4 г фторида аммония и 0,6 г бората аммония растворяют в 100 мл воды

и добавляют 0,5 мл этиленгликоля. Раствор продолжительное время кипятят, фильтруют и затем разбавляют до 100 мл водой.

А. Ямпольский [141] приводит электролит следующего состава, г/л:

Иридий (в виде аммоний-иридий хлорида)	6,0—8,0
Серная кислота . . . . .	0,6—0,8

Температура 18—25°С. рН=1,4—1,7. Плотность тока 1,0 А/дм<sup>2</sup>. Выход по току 25÷30%.

Из этого электролита можно осадить иридиевое покрытие толщиной 2 мкм.

Е. Мак-Намара [216] сообщил об осаждении иридия при температуре 60°С из электролита, содержащего комплексные соединения четырехвалентного иридия.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Treadwell L. L. Verlag F. Deuticke, Wien, 1960.
2. Remy H. Lehrbuch der anorganischen Chemie. Bd 2. Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig, II Aufl., 1961.
3. Starizky E. — «Analytic. Chem.», 1956, v. 28, p. 419 (Ref. Chem. Z., 1956, S. 8295).
4. Starizky E., Finley, Ellinger F. — «Analytic. Chem.», 1956, v. 28, p. 423 (Ref. Chem. Z., 1956, S. 8295).
5. Jones H., Penneman R. — «J. Chem. Physics», 1954, v. 22, p. 965.
6. Azzam A. M., Shimi J. H. — «Z. Anorg. und Allgem. Chem.», 1963, Bd 321, S. 284.
7. Kolthoff I. M., Stock J. — «J. Americ. Chem. Soc.», 1956, v. 78, p. 2081.
8. Vielstich M., Gerischer H. — «Z. phys. Chem.», 1955, Bd 4, S. 10.
9. Meyer W., Muraca R., Serrafass E. — «Plating», 1953, v. 40, p. 1104.
10. Crain J. — «Plating», 1964, v. 51, p. 31.
11. Knödler A., Elser F. — «Metalloberfl.», 1959, Bd 13, S. 327.
12. Krusenstjern A. V., Schmidt G. — «Galvanotechnik», 1961, Bd 52, S. 573.
13. Elser F. — «Metalloberfl.», 1959, Bd 13, S. 52.
14. Krämer O. — «Galvanotechnik», 1956, Bd 47, S. 344.
15. Günther H. — «Fertigungstechnik», 1954, Bd 4, S. 402.
16. Krusenstjern A., Schmidt D. — «Metalloberfl.», 1965, Bd 19, S. 373.
17. Peters W., Fetzner F. — «Metallw. Ind. und Galvanotechnik», 1955, Bd 46, S. 408.
18. Elser F. — «Metalloberfl.», 1959, Bd 13, S. 379.

19. Krusenstjern A., Mussinger W. — «Metalloberfl.», 1962, Bd 16, S. 263.
20. Promisel N., Wood D. — «Trans. Electrochem. Soc.», 1941, Bd 16, S. 459.
21. Кудрявцев Н. Т., Бек Р. Ю., Гуревич М. А. — ЖПХ, 1961, т. 35, с. 530.
22. Domnikow L. — «Metal Finishing», 1965, v. 63, № 8, p. 65.
23. Mohler J. — «Metal Finishing», 1963, v. 61, № 2, p. 60.
24. Fischer H., Springer-Verlag. Berlin/Göttingen/Heidelberg, 1954.
25. Raub E., Loebich O. — «Metalloberfl.», 1962, Bd 16, S. 1.
26. Weiner R., Klein G. — «Metalloberfl.», 1956, Bd 10, S. 17.
27. Weiner R. — «Metalloberfl.», 1959, Bd 13, S. 269.
28. Weiner R. — «Galvanotechn.», 1963, Bd 54, S. 361.
29. Erdmann R. — «Metalloberfl.», 1950, Bd 2, S. B3.
30. Wilson E. W. — «J. Electr. Techn. Soc.», 1947/48, № 23, p. 139.
31. Parsons A. — «Electroplating and Metal Finishing», 1948, v. 1, p. 488.
32. Fischer J. Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau, 1960.
33. Hutchinson H. E. — «J. Electrodeposit. Techn. Soc.», 1950, v. 25, p. 189.
34. Eaton S., Fabian R., Newton E. — «Metal Finish.», 1952, v. 50, p. 12/63.
35. Raub E., Dehoust G., Neumann A., Baumüller. — «Metalloberfl.», 1966, Bd 20, S. 62.
36. Федотьев Н. П., Вячеславов П. М., Круглова Е. Г. — ЖПХ, 1964, т. 37, с. 590.
37. Krusenstjern A. H., Meier J. — «Metalloberfl.», 1964, Bd 18, S. 330.
38. Gaertner V. — «Praktische Elektrochemie», Wien, 1952.
39. Krusenstjern A. H., Schlegel H. — «Metalloberfl.», 1958, Bd 12, S. 120.
40. Krusenstjern A. H., Wagenblast G. — «Metalloberfl.», 1965, Bd 19, S. 84.
41. Nagel, Renner. — «Z. Elektrochem.», 1950, Bd 54, S. 547.
42. Heiling H. — «Electrolyt. Metall», 1954, v. 8, p. 438.
43. Vetter K. Elektrochemische Kinetik. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg, 1961.
44. Ibl N., Muller R. — «Z. Elektrochem.», 1955, Bd 59, S. 671.
45. Kudrjawzew N. T., Beck R. U., Nechaev E. A. — «Plating», 1966, v. 53, p. 889. [Кудрявцев Н. Т., Бек Р. Ю., Нечаев Е. А. — ЖФХ, 1965, т. 39, с. 3].
46. Raub E., «Metalloberfl.», 1959, Bd 13, S. 304.
47. Raub E., Krusenstjern A. — «Metall», 1960, Bd 14, S. 52.
48. Wagner C. — «Plating», 1961, v. 48, p. 997.
49. Raub E., Müller K. — «Metalloberfl.», 1961, Bd 15, S. 261.



50. Handbuch der Galvanotechnik, 1966, Bd 2, Carl Hanser-Verlag, München.
51. Weiner R. — «Galvanotechnik», 1961, Bd 52, S. 542.
52. Weiner R. — «Metall», 1961, Bd 15, S. 97.
53. Roll A. — «Z. Metallkunde», 1950, Bd 41, S. 413.
54. Roll A., Schrag G. — «Z. Metallkunde», 1951, Bd 42, S. 197.
55. Rich St. — AES, 1957, 87.
56. Schiele C., Weiner R. — «Metalloberfl.», 1961, Bd 15, S. 130.
57. Schiele C., Sachs T. — «Metalloberfl.», 1961, Bd 15, S. 165.
58. Vermiley D. — «J. Electrochem. Soc.», 1958, v. 105, p. 547.
59. Jones P., Thinks H., Wynne-Jones U. — «Trans. Faraday Soc.», 1956, v. 52, p. 1003.
60. El-Ansary M., Azzam A. — «Werkstoff und Korrosion», 1954, Bd 5, S. 301.
61. Кочергин С. М., Каргина М. В. — ЖФХ, 1964, т. 38, с. 914.
62. Halfay M. — «Z. phys. Chemie», 1957, Bd 11, S. 196.
63. Fischer H. — «Z. Elektrochem.», 1955, Bd 59, S. 612.
64. Raub E., Mierka M., Beeskow H. — «Metalloberfl.», 1959, Bd 13, S. 321.
65. Setty T., Wilman H. — «Electrochem. Acta», 1966, v. 11, p. 297.
66. Weiner R., Rühr E., Hesse F. — «Metall», 1964, Bd 18, S. 105.
67. Raub E. — «Metalloberfl.», 1953, Bd 7, S. B5, 17.
68. Heilmann G. — «Metall», 1957, Bd 11, S. 515.
69. Fischer J. — «Metall», 1957, Bd 11, S. 485.
70. Walter P. — «Metalloberfl.», 1953, Bd 7, S. B5, 32.
71. Raub E. — «Z. Metallkunde», 1948, Bd 39, S. 40.
72. Федотьев Н. П., Вячеславов П. М., Лузан М. Д. — «Электроосаждение металлов и их сплавов», Л., 1959 (Научные труды ЛТИ им. Ленсовета. Т. 53), с. 54.
73. Kurzelnigg A. — «Metalloberfl.», 1951, Bd 5, S. 9B, 17.
74. Weiner R. — «Galvanotechnik», 1966, Bd 57, S. 15.
75. Kurzelnigg A. Die Prüfung metall. Überzüge. 2. Aufl. Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau, 1965.
76. Weiner R., Klein G. — «Metalloberfl.», 1955, Bd 9, S. B7, 1.
77. Loebich O. — «Metalloberfl.», 1953, Bd 7, S. B5, 59.
78. Weiner R. — «Metall», 1965, Bd 19, S. 946; «Plating», 1966, v. 53, p. 894.
79. Weiner R., Brosch E. — «Metalloberfl.», 1956, Bd 10, S. 164.
80. Heilmann G. — «Metall», 1957, Bd 11, S. 517.
81. Keil A. — «Metalloberfl.», 1953, Bd 7, S. A5, 58.
82. Schlegel H. Mitt. Forsch. Blechverarb., 1965, S. 121.
83. Krusenstjern A., Keil A., Wellner P. — «Metalloberfl.», 1966, Bd. 20, S. 10.
84. Keil A. — «Metalloberfl.», 1963, Bd 17, S. 33.
85. Keil A., Krusenstjern A., Veil G. — «Metall», 1966, № 20, S. 594.

86. Bosdorf L., Beyer A. — «Metalloberfl.», 1954, Bd 8, S. B113.
87. Gardam G. — «Trans. Inst. Metal Finishing», 1966, № 44, p. 186.
88. Krusenstjern A., Kubat A. — «Metall», 1966, Bd 20, S. 718.
89. Schikorr G., Jeserich W. — «Metalloberfl.», 1961, Bd 15, S. 253.
90. Krusenstjern A., Meier E. — «Galvanotechnik», 1966, Bd 57, S. 442.
91. Brenner H. — «Electroplating», 1953, № 6, p. 371.
92. Keil A. — «Metalloberfl.», 1957, Bd 11, S. 334.
93. Burkart W. — «Metalloberfl.», 1950, Bd 2, S. B124.
94. Burkart W. Schriftenreihe Galvanotechnik, Bd 2, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau, S. 19, 124 S., 1960.
95. Pollack A., Westphal P., Weiner R. Schriftenreihe Galvanotechnik, Bd 7, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau, 1961, 216 S.
96. Straschill M. Schriftenreihe Galvanotechnik, Bd 8, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau, 1962, 180 S.
97. «Metalloberfl.», 1955, Bd 9, S. B56.
98. Pinner R., Weiner R. Schriftenreihe Galvanotechnik, Bd 10, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau, 1963.
99. Brugger R. Schriftenreihe Galvanotechnik, Bd 12, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau, 1967, 393 S.
100. — «Electroplating and Metal Finishing», 1959, v. 12, p. 26.
101. Keil A., Großman H. — «Galvanotechnik», 1959, Bd 50, S. 197.
102. Dahlmann H. — «Galvanotechnik», 1959, Bd 50, S. 362.
103. Tajima S. Dettner-Elze-Handbuch der Galvanotechnik, Bd 1/2. Hanser-Verlag, München, 1964.
104. Wernick S., Pinner R., Zurbrugg E. e. a. Die Oberflächenbehandlung von Aluminium. Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau, 1969.
105. Krusenstjern A., Stiehr W. — «Metall», 1967, Bd 21, S. 692.
106. Missel L. — «Metall Finishing», 1965, v. 63.
107. Korbelak A. — «Plating», 1953, v. 40, p. 1126.
108. — «Nickelberichte», 1958, Bd 16, S. 338.
109. Brehmer T. — «Galvanotechnik», 1959, Bd 50, S. 410.
110. Beach J., Faust C. — «Plating», 1956, v. 43, p. 1134.
111. Beach J., Schaer G. — «J. Electrochem. Soc.», 1959, v. 106, p. 392.
112. Pinkerton H. — «Plating», 1952, v. 39, p. 1016.
113. Krusenstjern A., Schmidt G. — «Metalloberfl.», 1961, Bd 15, S. 309.
114. Ochotta G., Hefele H. — «Galvanotechnik und Oberflächenschutz», 1962, Bd 3, S. 19.
115. Raub E., Wullhorst B. — «Metalloberfl.», 1950, Bd 4, S. 92.
116. Ramachandran S., Jayakrishnan P. — «Electroplating and Metal Finishing», 1966, v. 19, p. 101.
117. Francis H., Colner W. — «J. Electrochem. Soc.», 1950, v. 97, p. 237.

118. Tajima S. — «Metalloberfl.», 1952, Bd 4, S. B54.
119. Heilmann Gr. — «Metalloberfl.», 1953, Bd 5, S. 53.
120. Furukawa T., «J. Electrochem. Soc.», (Japan), 1950, v. 20, p. 371. (Ref. S. Tajima, Handb. d. Galvanotechnik, Bd 1/2, Hanser-Verlag, München).
121. Soderberg G. — «Trans. Electrochem. Soc.», 1945, v. 100, p. 289.
122. Dorner S. — «Galvanotechnik», 1960, Bd 51, S. 190.
123. Weiner R., Klein G. — «Metalloberfl.», 1955, Bd 9, S. 132B.
124. Fath F., Ban E. — «Galvanotechnik», 1968, Bd 59, S. 884.
125. Dettner H. — «Metalloberfl.», 1958, Bd 12, S. 197.
126. Burkhardt A., Schlegel H. — «Metall», 1961, Bd 15, S. 643.
127. Graham A., Heiman S., Pinkerton L. — «Plating», 1949, v. 36, p. 49.
128. Rama Char T., Sadagopachan R. — «J. Indian Inst. Sci.», 1953, v. 35, p. 298.
129. Семерюк В. Я. — ЖПХ, 1955, т. 20, с. 1240.
130. Domnikov L. — «Metal Finishing», 1966, v. 4, p. 57.
131. Piontelli R. — «Korrosion und Metallschutz», 1943, Bd 19, S. 110.
132. Tajima S., Hiratsuka Y., Kosaka Y., Ishii Y. — «The J. of the Electrochem. Soc. of Japan», 1954, v. 22, p. 211 (Ref. Metalloberfl.), 1955, Bd 9, S. B41.
133. Müller K. — «Galvanotechnik», 1963, Bd 54, S. 617.
134. Parker E. — «Plating», 1951, v. 38, p. 1134.
135. Mohrnhelm A. — «Plating», 1961, v. 48, p. 1104.
136. Knödlер A. — «Plating», 1966, v. 53, p. 765.
137. Raub E. — «Metall», 1967, Bd 21, S. 709.
138. Bauer C. — «Plating», 1952, v. 39, p. 1335.
139. Elser F. — «Metalloberfl.», 1957, Bd 11, S. B119.
140. Korbelak A. — «Metal Finishing Guidebook», 1959, v. 27, p. 332.
141. Ямпольский А. М. Электроосаждение благородных металлов. М., Машгиз, 1961. 52 с. с ил.
142. Danemark M., Weimer D. Industrial Conversion, May, 1963.
143. Foulke G., Meyer A. Interfinish Tagungsbericht, 1968, p. 287.
144. Benninghoff H. — «Galvanotechnik», 1967, Bd 58, S. 190.
145. Parker E. — «Plating», 1958, v. 45, p. 631.
146. Foulke D., Johnson D. AES 50 Annual Techn. Proceeding, 1963.
147. Gardam G., Tidswell U. N. — «Trans. Inst. Metal Finishing», 1955, v. 31, p. 418.
148. Bettorelle E. — «Galvanotechnica», 1953, v. 4, p. 141.
149. Vrobel L. — «Trans. Inst. Metal Finishing», 1966, v. 44, p. 161.
150. Goldie W. — «Metalloberfl.», 1968, Bd 21, S. 53.
151. — «Galvanotechnik», 1959, Bd 50, S. 315.
152. Metal Finishing Guidebook—Directory, 1953.
153. Walton R. — «J. Electrochem. Soc.», 1961, v. 30, p. 95.

154. Swan S., Gostin E. — «Electroplating», 1961, v. 14, p. 297.
155. Johnson R. — «J. Electrochem. Soc.», 1961, v. 108, p. 632.
156. Habermann H. — «Metall Finishing», 1946, v. 44, p. 525.
157. Burkhardt M., Dorner S. — «Metall», 1960, Bd 14, S. 564.
158. Großmann H. — «Galvanotechnik», 1962, Bd 53, S. 93.
159. Korbelak A. — «Proc. Americ. Electroplaters Soc.», 1953, v. 40, p. 90.
160. Grupp G. — «Metal Finishing», 1957, v. 55, p. 7/40.
161. Harding W. — «Plating», 1963, v. 50, p. 131.
162. Edwards J. — «J. Electrochem. Soc.», 1953, v. 100, p. 189.
163. Antler M. — «Plating», 1967, v. 54, p. 915.
164. Duva R., Foulke D. S. — «Plating», 1968, v. 55, p. 1056.
165. Rinker E. — «Plating», 1953, v. 43, p. 2.
166. Hänsel H. — «Galvanotechnik», 1966, Bd 57, S. 21.
167. Flühmann W. — «Oberfläche — Surface», 1969, Bd 10, S. 604.
168. Großmann H., Merl W. Berichtsband Interfinish, 1968, S. 293.
169. Bachmann D., Krusenstjern A., Pahlke S. — «Metall», 1967, Bd 21, S. 1221.
170. Loebich O., Zilske W. «Metalloberfl.», 1968, Bd 22, S. 34.
171. Heilmann G. Jahrbuch der Oberflächentechnik, 1960, Bd 16, S. 171.
172. Thews E. — «Metalloberfl.», 1956, Bd 10, S. 85.
173. Hänsel G. — «Metalloberfl.», 1966, Bd 20, S. 67.
174. Reid F. — «Trans. Inst. Metal Finishing», 1956, v. 33, p. 105.
175. Levy R. — «Werkstoffe und Korrosion», 1958, Bd 9, S. 686.
176. Parker E. — «Plating», 1955, v. 42, p. 882.
177. Dorner S., Froels L. — «Galvanotechnik», 1958, Bd 49, S. 299, 539.
178. Hill J. — «Platinum. Metals Review», 1964, v. 8, p. 55.
179. Danemark M., Rusconi J. — «Galvanotechnik und Oberflächenschurz», 1962, Bd 3, S. 287.
180. Reid F. — «Metalloberfl.», 1961, Bd 15, S. 33.
181. Foulke D., Rinker E. — «Galvanotechnik», 1965, Bd 56, S. 679.
182. Keitel W., Zschiegner H. — «Trans. Electrochem. Soc.», 1953, v. 59, p. 273.
183. Wiesner H. 39th Ann. Proc. Am. Electroplaters Soc., 1952, p. 79.
184. Pinner R. — «Electroplating», 1953, v. 6, p. 276.
185. Laister E., Benham R. — «Inst. Metal. Finishing», 1953, № 3, p. 181.
186. Parker E. — «Metal Finishing Guidebook», 1959, v. 27, p. 392.
187. — «Electroplating and Metal Finishing», 1959, v. 12, p. 243.
188. Becker K., Schleger H., Kubat H. — «Metalloberfl.», 1968, Bd 22, S. 145.
189. Rhodes E. — «Chemie et Industrie», 1956, v. 75, p. 1292.

190. Atkinson R. — «Trans. Inst. Metal Finishing», 1958, p. 1/16.
191. Parker E. — «Plating», 1959, v. 46, p. 625.
192. Hopkins N., Wilson L. — «Metals Review», 1960; — «Electroplating and Metal Finishing», 1960, v. 13, p. 133.
193. Wernick S. Electrolytic Polishing and Bright Plating of Metals. Alvin Redman Ltd., 1951, p. 115.
194. Laister E. — «The Metal Industry», 1954, v. 85, p. 427, 469.
195. Korbela A. Vortrag gehalten auf der 6. Int. Metal Finishing Conference, L., 1964.
196. Philpott J. — «Electroplating and Metal Finishing», 1962, v. 15, p. 20.
197. Philpott J. — «Electroplating and Metal Finishing», 1960, v. 13, p. 61.
198. Philpott J. — «Platin. Metals. Review», 1960, v. 4, p. 12.
199. Stevens J. — «Trans. Inst. Metal Finishing», 1968, v. 46, p. 96.
200. Blum W., Hogaboom G. Principles of Electroplating. McGraw-Hill Book Comp. N. Y., 1949.
201. Reid F. — «Metallurgical Reviews», 1963, v. 8, p. 167.
202. Benninghoff H. — «Galvanotechnik», 1966, Bd 57, S. 459.
203. Rhoda R. — «J. Electrochem. Soc.», 1961, v. 108, p. 707.
204. Brenner A. — «Metal Finishing», 1961, v. 52, p. 11, 12.
205. Some Operating Characteristics of the Engelhard Palladium Plating Solutions. Engelhard Ind. Ltd., London.
206. Stevens J. — «Trans. Inst. Metal Finishing», 1968, v. 46, p. 96.
207. Thews E. — «Metalloberfl.», 1956, Bd 10, S. 193.
208. Platinum Metals Review, 1965, v. 9, p. 90.
209. Whitfield J., Cubbin A. — «Plating», 1965, v. 52, p. 889.
210. Ключко М. А., Медведева З. С., Миронова М. Е. — «Известия сектора платины и других благородных металлов», Л., 1954 (Научные труды ИОиНХ АН СССР. Сб. № 28), с. 274.
211. Kammel R., Takei T., Winterhagen H., Yamamoto H. — «Metalloberfl.», 1968, Bd 22, S. 107.
212. Haissinsky M., Guebely M. — «J. Chim. physique Physico-Chim. biol.», 1954, v. 31, p. 290; 1956, v. 53, p. 744.
213. Reid F., Blake J. — «Trans. Inst. Met. Fin.», 1961, v. 38, p. 45.
214. Withers J., Ritt P. — «Americ. Electroplaters Soc.», 1957, v. 44, p. 124.
215. Ovenden P. — «Nature», 1957, v. 179, p. 37.
216. Mac-Namara E. — «J-Electrochem. Soc.», 1962, v. 109, p. 61.

**А. КРУЗЕНШТЕРН**

## **ГАЛЬВАНОТЕХНИКА ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ**

Перевод с немецкого **И. И. Потапова**

Редактор издательства **И. В. Ольшанская**  
Художественный редактор **Д. В. Орлов**  
Технический редактор **Н. А. Сперанская**  
Корректоры **Н. И. Шефтель, Л. Ф. Орлова**  
Обложка художника **Е. Н. Волкова**

---

Сдано в набор 21/XII 1973 г. Подписано в печать 11/VI 1974 г.  
Формат бумаги 84×108<sup>1</sup>/<sub>32</sub> Бумага типографская № 3 Усл. пе. л 7,14  
Уч.-изд. л. 7,01 Тираж 6000 экз Заказ № 1242 Изд. № 2441 Цена 49 коп

---

Издательство «Металлургия» 119034, Москва, Г-34, 2-й Обыденский пер., 14

---

Владимирская типография Союзполиграфпрома  
при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств,  
полиграфии и книжной торговли  
Гор. Владимир, ул. Победы, д. 18-б.

## Уважаемые товарищи!

Книги издательства «Металлургия» Вы можете купить или заказать в любом городе в магазинах технической книги, универсальных книжных магазинах, отделах «Книга — почтой».

**В Москве и Ленинграде имеются специализированные магазины**, распространяющие книги по металлургии, в их ассортименте большой выбор учебной, справочной, производственно-технической и научной литературы.

*Адреса магазинов:*

**Москва, К-31, Петровка, 15, магазин № 8 «Техническая книга».**

**Ленинград, Л-188, ул. В. Алексеева, 13/22, магазин № 82 «Книги по металлургии».**

49 коп.



«МЕТАЛЛУРГИЯ»