

Общество "Знание" РСФСР

Московский Дом научно-технической пропаганды
имени Ф.Э. Дзержинского

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ
ПОКРЫТИЯ ДРАГОЦЕННЫМИ
И РЕДКИМИ МЕТАЛЛАМИ

материалы семинара

Москва.

Сборник подготовлен секцией "Защитно-декоративные покрытия" Московского Дома научно-технической пропаганды имени Ф.Э.Дзержинского совместно с секцией металлургии и обработки Московского правления НТО цветной металлургии по материалам семинара "ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ДРАГОЦЕННЫМИ И РЕДКИМИ МЕТАЛЛАМИ".

Целью семинара является обмен опытом между специалистами промышленных предприятий, научно-исследовательских, конструкторских и проектных организаций различных отраслей промышленности по вопросам нанесения гальванических покрытий драгоценными и редкими металлами и сплавами на их основе.

Научный руководитель семинара — докт.хим.наук К.М.ГОРБУНОВА

ПРИМЕНЕНИЕ БЛЕСТЯЩИХ ПОКРЫТИЙ СЕРЕБРОМ И ЕГО СПЛАВАМИ В ЮВЕЛИРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Причиной широкого применения серебра в народном хозяйстве явилось бурное развитие радиоэлектроники, радиотехники и т.п., а также отраслей промышленности, выпускающих товары народного потребления. Поэтому серебро из широко распространенного драгоценного металла превращается во все более дефицитный. Весьма актуальными становятся проблемы его рационального использования.

В ювелирной промышленности серебрение осуществляется на толщину 6,9 и 24 мкм. Общий объем электролитов серебрения на некоторых предприятиях составляет от 2000 до 7000 л.

До 1975 г. в нашей подотрасли применялись только обычные цианистые электролиты и средние плотности тока не выше $0,3 \text{ А/дм}^2$. Покрытия из них получаются матовые, требуют крацевания и полирования на крутах или длительного (3 - 4 часа) гальванизации.

Таким образом, из применяемых гальванических процессов серебрение остается одним из самых отсталых по производительности, качеству получаемых покрытий и токсичности.

Мировая практика показывает, что прогресс в технологии серебрения обеспечивается путем применения исходных материалов с высокой степенью чистоты поверхности, тщательной высококачественной подготовки поверхности перед серебрением и введением блескообразующих добавок в электролиты с высоким содержанием свободного цианистого калия.

Такой комплексный подход обеспечивает получение непосредственно из ванны не только блестящих покрытий, но и готовых изделий, соответствующих действующим требованиям.

При использовании электролитов блестящего серебрения встречается ряд трудностей и при эксплуатации электролитов, и при подготовке изделий к покрытию.

Серебрение покрытия применяются на изделиях из меди и ее сплавов (различные марки латуни, нейзильбер, мельхиор). Иногда в одном изделии используются два и более различных металла, что очень затрудняет подготовку поверхности перед покрытием. Для получения блестящей поверхности в зависимости от вида изделия подвергают глянцевому травлению, химическому полированию или гальванизации.

Для изделий сложной конфигурации из меди, томпака, латуни разработан технологический процесс химического полирования состава: H_2O_2 - 320 - 350 г/л, HNO_3 - 25-26 г/л $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - 12-13 мл/л, H_2O дистил. - до 1 л, $t = 55-60^\circ\text{C}$ $\tau = 20-60$ с. После обработки в этом растворе на поверхности образуется золотисто-коричневая пленка, которая удаляется промывкой в 3-5%-ной серной кислоте. Раствор серной кислоты является одновременно и активизирующим. После такой обработки коэффициент отражения поверхности составляет 80-85%. Этот раствор требует соблюдения большой технологической дисциплины, но создает значительно лучшие условия труда.

Для ювелирных изделий одной из главных характеристик покрытия является его декоративный вид, поэтому наибольший интерес для нас представляют электролиты блестящего серебрения. В связи с тем, что на предприятиях отрасли находится в эксплуатации около 15 м^3 малопроизводительного цианистого электролита, в первую очередь необходимо найти решение, позволяющее улучшить технологические характеристики действующих электролитов.

Из литературы [1] известны электролиты блестящего серебрения, содержащие 140-160 г/л цианистого калия и 0,03-0,05 г/л селена. Чрезвычайно высокие содержание цианистого калия и селена создавало препятствия к внедрению этого электролита и применению получаемого покрытия на изделиях посудной группы.

Авторами разработан и внедряется с 1974 г. технологический процесс с модифицированным электролитом, содержащим до 100 г/л цианистого калия и блескообразующую композицию, содержащую 0,003-0,005 г/л селена; эксплуатационные плотности тока для этого электролита 0,8-2,0 А/дм². В связи со значительным снижением содержания цианистого калия и селена Минздрав СССР допустил получение в этом электролите серебряное покрытие и применению в производстве изделий посудной группы.

Проведенные исследования показали, что в этом электролите получаются блестящие покрытия с коэффициентом отражения 80% при чистоте исходной поверхности не ниже 8-9-го класса. Однако, несмотря на то, что покрытия получаются блестящими, для придания товарного вида все же требуется галтование изделий в течение 45-60 мин.

Внедрение этого техпроцесса позволило улучшить качество покрытий и поднять минимальную плотность тока с 0,2 до 0,8 А/дм², что создает предпосылки для значительной экономии серебра за счет уменьшения (на 30-40%) объемов электролита.

Правильное использование цианистых электролитов требует значительных затрат по охране труда и защите окружающей среды. В столичных и крупных промышленных городах в настоящее время уже огра-

ничивается и даже запрещается применение цианистого калия в гальванических производствах. В этой связи остро стоит вопрос о разработке электролитов серебрения, не содержащих свободный цианистый калий.

Перед серебрением, как правило, проводят амальгамирование изделий. По условиям эксплуатации наших изделий амальгамирование перед серебрением запрещено постановлением Министерства здравоохранения СССР. Поэтому на предприятиях ювелирной промышленности необходимо использовать только предварительное серебрение. Правильно выполненное предварительное серебрение обеспечивает не только надежное сцепление с основным металлом, но и более равномерный блеск покрытия. При разработке электролитов без свободного цианистого калия большое внимание было уделено выбору электролита предварительного серебрения. Для этой цели был внедрен электролит, содержащий: дигианоаргентат калия 3-6 г/л и моноэтаноламин - 30 - 100 мл/л. Аноды - серебряные или, если не вводит монокетаноламин, из нержавеющей стали марки Х18Н10Т. Рабочие плотности тока (от 0,1 до 1,0 А/дм²) в большой степени зависят от материала основы и конфигурации изделий.

Для основного серебрения были разработаны и внедрены на производстве электролиты блестящего серебрения, не содержащие в своем составе свободного цианистого калия. Один из электролитов (№ 1) позволяет получать покрытия чистого серебра, второй (№ 2) - покрытия с содержанием серебра $98,3 \pm 1,3\%$. Вторым компонентом сплава является сурьма. Электролиты содержат: дигианоаргентат калия - 56-60 г/л, роданистый калий - 100-150 г/л, блескообразующую композицию, состоящую из диспергатора КФ и селеносульфата натрия - 1-2 мл/л (электролит № 1), а также светловую соль - 40 - 50 г/л и калий сурьмяновиннокислый - II - I7 г/л (при осаждении сплава из электролита № 2). Для получения полудблестящих и блестящих покрытий рабочие плотности тока должны быть в пределах 1,8 - 4,0 А/дм². Причем, для ажурных изделий (например, ювелирные цепочки) применяются более высокие плотности тока. Разделение катодного и анодного пространства снижает рабочие плотности тока и является нежелательным. Соотношение $S_A : S_K$ от 2:1 до 4:1.

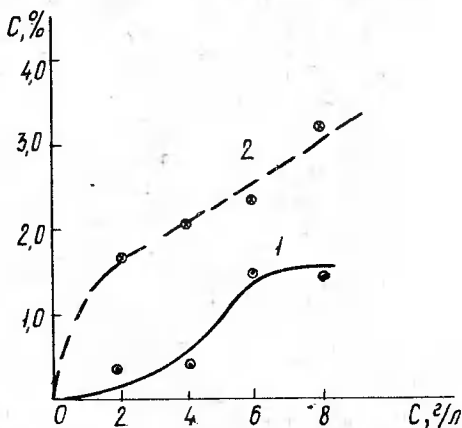
Традиционно для подвешивания серебряных анодов используют токоподводы из меди, поэтому верхний край анода расположен всегда над уровнем электролита, а нижний - в зависимости от срока службы анода. Такое произвольное расположение анодов не отвечает требованиям процесса. Предварительными опытами установлено, что анод должен располагаться на 2-3 см ниже уровня электролита, а его нижний край - на 2-3 см выше нижней границы завершенных изделий.

При плотностях тока 1,5 А/дм² и меньше покрытия имеют неравно-

мерный блеск и даже получают матовыми. Это обстоятельство требует исключительного внимания к качеству электрического контакта между изделием и штангой и между изделием и токоподводом. Свободное завешивание изделий на кричноподобные токоподводы или обвязывание их медными проволочками приводит к колебаниям плотности тока на изделиях от чрезвычайно низких до очень высоких значений. В результате некоторые изделия или подгорают или не имеют блеска. Все это требует создания индивидуальных для разных видов изделий конструкций подвесок.

Соблюдение всех этих требований позволяет получать блестящие покрытия после глянцевитого травления или химического полирования (при классе чистоты исходной поверхности 9-10) и зеркально-блестящие — по предварительно отполированной поверхности.

Исследования показали, что введение в электролит блестящего серебра сурьмы в виде сурьмяновиннокислого калия позволяет получать покрытия с улучшенными физико-механическими свойствами: повышенной в 3-4 раза износостойкостью и микротвердостью. Микротвердость сплава серебро-сурьма (с содержанием сурьмы 1,5%) — 160 кг/мм² вместо 125 кг/мм² для покрытия чистым серебром из электролита № 1. Содержание сурьмы в покрытии зависит от концентрации сурьмы в электролите и в еще большей степени от плотности тока. На рисунке представлена такая зависимость при плотности тока 2,0 А/дм² и 4,0 А/дм². Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [2].



Зависимость содержания сурьмы (%) в сплаве от концентрации сурьмы в электролите (С, г/л).

1 — при плотности тока 2,0 А/дм²; 2 — при плотности тока 4,0 А/дм².

Концентрацию сурьмы в покрытии определяли фотокolorиметрическим методом с использованием фотоэлектрокolorиметра ФЭК-М или спектрофотометра СФ-18.

Блеск покрытий определяли по абсолютному коэффициенту отражения, измеренному по методу Тейлора на спектрофотометре СФ-18 на образцах размером 5х7 см. Для сравнения был определен спектральный коэффициент отражения обычного зеркала. Коэффициент отражения серебряных покрытий 93-95%, покрытый сплавом серебро-сурьма - 95-98%, что соответствует отражению блестящих и зеркально-блестящих покрытий.

Проверка защитно-декоративных свойств покрытий, полученных из обоих электролитов (№ 1 и 2), показала, что серебряные покрытия, осажденные при плотностях тока 1,8-2,5 А/дм², защищают основной материал (оплавы меди) при толщине 6 мкм, а покрытия сплавом серебро-сурьма при тех же условиях защищают основной металл уже при толщине 4 мкм. Коррозионная стойкость покрытий сплавом толщиной 16 мкм с содержанием серебра $98,3 \pm 1,3\%$ соответствует коррозионной стойкости серебряных покрытий (из электролита № 1) толщиной 24 мкм. Улучшенные физико-механические свойства покрытий серебро-сурьма создают условия для снижения толщины покрытий на изделиях группы украшений с 9-6 мкм до 6-4 мкм при использовании сплава, а на изделиях посудной группы - соответственно с 24 мкм до 16-18 мкм.

Однако снижение толщины покрытий на изделиях посудной группы возможно только после получения разрешения Министерства здравоохранения СССР.

На основании изложенного следует, что разработанные электролиты без обводного платинового катода и технологические процессы получения покрытий из них отвечают требованиям современной гальванотехники: повышению производительности труда, эффективности использования драгоценного металла и защиты окружающей среды.

Л и т е р а т у р а

1. Английский патент № 1168777 (26.09.67-29.10.69).
2. Федотьев Н.П. и др. Электролитические сплавы. М., Машгиз, 1962, 310.

О ПОВЫШЕНИИ БЛЕСКА И ТВЕРДОСТИ СЕРЕБРЯНЫХ ПОКРЫТИЙ

Гальванопокрытия с заранее заданными свойствами за последнее время приобретают значительный удельный вес в современной гальваностегии. С бурным развитием электронной промышленности все больше расширяются новые области применения серебряных электролитических покрытий. Одновременно повышаются требования, предъявляемые к технологии электроосаждения серебра и физико-химическим свойствам получаемых осадков.

Цианистые электролиты серебрения, несмотря на их ядовитость, наиболее распространены в гальванотехническом производстве. На основе цианистых солей разработано множество электролитов как блеорящего, так и специального назначения. За рубежом широко рекламируются процессы зеркально-блестящего серебрения, например, "Silverex", "Argelux", а также блескообразующие и повыоряющие твердость осадков добавки "Blasil", "Dugosil" [1]. Почти все практически используемые цианистые электролиты состоят из 15-40 г/л Ag , 30-150 г/л свободного KCN , 10-60 г/л K_2CO_3 и небольших количеств органических веществ, а при твердом серебрении дополнительно содержат неорганические добавки и смачивающие вещества. Например, электролит "Argelux 64" содержит в качестве легирующей и повыоряющей твердость добавки сурьму. Большинство патентов предусматривает одновременное применение нескольких добавок различных классов. Некоторые из добавок в отдельности не являются блескообразователями. В Советском Союзе в качестве блескообразующих добавок к цианистым ваннам серебрения чаще всего применяются сероуглерод, каптакс, соединения селена, сурьмы, диопергатор Ю, ализариновое масло.

Блестящие гальванопокрытия серебром, как правило, имеют более высокую твердость и износостойкость по сравнению с матовыми покрытиями чистым серебром. Однако не все добавки, вызывающие блеск покрытий, обуславливают устойчивую во времени твердость и износостойкость осадков. Так серебряные осадки, электроосажденные из электролитов с серу-, теллур-, селеносодержащими добавками, подвержены значительному "старению" и по истечении некоторого времени по своим свойствам практически не отличаются от серебра, полученного без упомянутых добавок. С другой стороны, такие легиру-

щие добавки, как сурьма, висмут, никель и другие, обеспечивают постоянную твердость серебранных электропокрытий.

Чисто нецианистые электролиты на практике применяются редко. Еще реже блестящее серебрение на основе таких электролитов. В научной литературе имеются указания, что покрытия с хорошим блеском можно получить из аммиачных [2], трилонатных [3], полилигандных электролитов [4], где одним из лигандов является аммиак. Распространению аммиачных и им подобных полилигандных электролитов мешает их неустойчивость: на стенах ванн самопроизвольно осаждается серебро, улетучивается аммиак. В таких электролитах возможно образование взрывчатых веществ [5]. К одним из лучших нецианистых электролитов нужно отнести иодистые электролиты, которые не требуют частой корректировки и являются безвредными. Недостатками иодистых электролитов являются их дороговизна и невозможность получения блестящих покрытий. Получение блестящих покрытий в настоящее время уже обеспечивается. Добавление к иодистому электролиту поливинилового спирта и тиосульфата натрия вызывает появление блеска покрытия. Говоря о нецианистых электролитах серебрения, нельзя не упомянуть о тиосульфатных электролитах, которые уже довольно давно известны [6], но для практического применения считались непригодными. Однако совсем недавно известная западногерманская фирма "Шеринг" предложила новый тиосульфатный электролит под названием "Argotect", который в настоящее время широко рекламируется [7, 8]. Указывается, что тиосульфатный электролит обладает хорошей рассеивающей способностью, осадки получаются блестящие, твердые ($130-150^{\circ}\text{кг/мм}^2$). Твердость осадков не изменяется до температуры 150°C . При более высокой температуре твердость падает до 100 кг/мм^2 . На основе тиосульфатных электролитов запатентовано [9] и электроосаждение различных сплавов серебра (Ag-Au , Ag-Pd , Ag-Cu , Ag-Cl и другие). Появление электролита "Argotect" возможно лишь потому, что были найдены способы стабилизации тиосульфатных комплексов серебра от самопроизвольного разложения.

Промежуточное положение между цианистыми и нецианистыми электролитами занимает дигиансартентатные электролиты без свободных ионов цианида. Это дигиансартентатно-роданидные, железосинеродисто-роданидные электролиты [10]. Если называть электролит по комплексу, в котором находится серебро, то упомянутые электролиты нужно отнести к цианистым. Но, имея в виду стабильность дигиансартентатного комплекса при отсутствии свободных ионов цианида, чаще всего данные электролиты относят к нецианистым электролитам серебрения. Дигиансартентатно-роданидный электролит в настоящее время может быть применен для получения различных по свойствам покрытий.

Для получения блестящих осадков в дицианоаргентатно-роданидных электролитах предлагается добавлять тиосульфат натрия [10]. Отмечается [11], что недостатком тиосульфата как блескообразователя является то, что он в щелочно-цианистых растворах разлагается с образованием сероводорода. По мнению авторов, главной причиной разложения является избыток свободных ионов цианида, которые, взаимодействуя с тиосульфатом, образуют роданид- и сульфит-ионы. Так как при правильной работе с дицианоаргентатными электролитами свободных цианид-ионов не образуется, то и блескообразующее действие тиосульфата проявляется длительное время. Практика показывает, что блеск изделий повышается, если в начальный момент катодного процесса на две секунды дать толчок тока, в 2-3 раза превышающий рабочий ток. Рекомендуется [12] в дицианоаргентатном электролите применять блескообразующую композицию, которая включает селен в валентном состоянии - 2 и продукты конденсации сульфокислот с формальдегидом. Часто возникает вопрос, можно ли в дицианоаргентатно-роданидном электролите применять блескообразующие и легирующие добавки цианистого электролита. На этот вопрос нельзя ответить однозначно. Некоторые добавки, как упомянутые тиосульфат натрия, блескообразующая композиция является блескообразователями и в одном и в другом электролите, каптакс же совсем не вызывает блеска в дицианоаргентатном электролите.

Нередко промышленность нуждается в износостойких повышенной твердости серебряных покрытиях. С этой целью в дицианоаргентатный электролит можно ввести сурьму (в виде сурьмяно-виннокислового калия) с овеитовой солью [13]. Электролит данного состава позволяет получить твердые блестящие осадки сплава серебро-сурьма при катодных плотностях тока выше $0,5 \text{ А/дм}^2$. Твердость в зависимости от режима и состава электролита может колебаться в пределах $120-180 \text{ кг/мм}^2$. В тех случаях, когда содержание серебра в ванне меньше 20 г/л , а также при серебрении мелких деталей в колокольных или барабанных устройствах, получить твердые блестящие покрытия при низких плотностях тока из указанного электролита невозможно, так как потенциалы электроосаждения серебра и сурьмы при катодных плотностях тока $0,1-0,4 \text{ А/дм}^2$ различаются на $200-400 \text{ мВ}$. Такие поверхностно активные вещества, как накаль, контакт Петрова, сульфансл, красное турецкое масло сближают потенциалы выделения серебра и сурьмы, и сплав выделяется уже при $0,1 \text{ А/дм}^2$. Наилучшей добавкой оказалось красное турецкое масло (ализариновое масло), при введении которого получают твердые ровные мелкозернистые осадки, имеющие, однако, темноватый налет. Введение соединений, хорошо смешивающихся с водой, имеющих гидрофильную и гидрофобную группы (кетоны, спирты, амины и другие), устраняют этот де-

факт, осадки получаются твердыми и блестящими. Первичные одноатомные спирты соответствуют упомянутым требованиям, но быстро улетучиваются. Нужными свойствами обладает тетрагидрофуруриловый спирт. Обобщенный состав разработанного электролита, г/л:

Ag (в виде $KAg(CN)_2$)	15 - 30
$KSCN$	200 - 300
Сейтцева соль	50 - 100
Sb (в виде сурьмяновиннокислого калия)	3 - 15
Тетрагидрофуруриловый спирт, мл/л	50 - 80
Красное тушеное масло, мл/л	15 - 50
Катодная плотность тока 0,1 - 0,4 А/дм ² , температура 18-25°C.	

В состав сплава входит до 2-4% сурьмы, микротвердость осадков 130-180 кг/мм². Как показали сравнительные термические исследования, покрытия, полученные из этого электролита, более устойчивы, чем покрытия, полученные из цинковых и дидианоаргентатных электролитов без добавок.

Из изложенного можно сделать следующие выводы:

1. Сделан краткий обзор цинковых и нецинковых электролитов серебрения.
2. Указаны возможные применения дидианоаргентатно-роданидного электролита.

Л и т е р а т у р а

1. R. Altendorf, *Feingezäutetechnik*, 24, 30, (1974).
2. Кудрявцева И.Д., Скалосубов М.Ф., Труды Новочеркасского политехнического института, 190, 50, (1969).
3. Киселева В.Л., Кривцова Г.Е., *Защита металлов*, 8, 170, (1972).
4. Кривцова Г.Е., Щутов А.А., Виноградова Т.С. В сб.: - Теория и практика электроосаждения металлов и сплавов, Приволжское книжное изд-во, Пензенское отделение, 16, 1976.
5. Рипан Р., Четьяну И. Неорганическая химия, 2, 735, 1972.
6. R. Weinez, *Z. Elektrochem*, 45, 744, (1939).
7. Патент ФРГ, № 2410441, 1974.
8. J. Buljovic, R. Liudvig, W. Riedel, *Metall*, 29, 700, (1975); *Galvanotechnik*, 66, 470, (1975).
9. Патент ГДР, № 118125, 1976.
10. Кайкарис В.А., Пиворнайте И.Ю., Маркушас В.В. *Электрохимия*, 2, 234, (1966).
11. Крузенштерн А., Гальванотехника драгоценных металлов, 26, 1974.

12. Буткова Л.Г., Зытнер Л.А., Стрик В.В. В сб.: Высокопроизводительные электролиты, Л., с. 81, 1975.
13. Янкаускас Т.Ю., Скучас В.Ю., Кайнарис В.А. Научные труды вузов Лит. ССР, Химия и химическая технология, 14, 169, (1972).

Н.А.ЗАЙЦЕВА, П.М.ВЯЧЕСЛАВОВ,
Г.К.БУРКАТ

ОСАЖДЕНИЕ БЛЕСТЯЩИХ СЕРЕБРЯНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ АММИАКАТНО-СУЛЬФОСАЛИЦИЛАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

В настоящее время накоплен большой объем экспериментального материала [1 - 3] по влиянию органических добавок на процесс осаждения серебра, на физико-механические свойства серебряных покрытий. Но в основном это касается процесса получения покрытий из токсичного цианистого электролита серебрения.

Большой практический интерес как с точки зрения замены токсичных цианистых электролитов серебрения на нетоксичные, так и с точки зрения получения качественных матовых серебряных покрытий с высокой скоростью наращивания представляет аммиакатно-сульфосалицилатный электролит Д.С.Исановой.

Изучалось влияние некоторых органических добавок на качество серебряных покрытий из аммиакатно-сульфосалицилатного электролита с целью получения блестящих покрытий с улучшенными физико-механическими свойствами: высокой твердостью, низким удельным электрическим сопротивлением, малыми внутренними напряжениями, повышенной износостойкостью.

Работа проводилась из электролита следующего состава, (г/л):

Азотнокислое серебро (в пересчете на металл)	20-25
Сульфосалициловая кислота	110-120
Углекислый аммоний	20-30
pH (доводится 25% H_4OH)	9,0-9,2

Режим электролиза: температура 18-20°C, механическое перемешивание, катодная плотность тока 0,8-2,0 А/дм²; аноды серебряные ($S_A : S_K = 2:1$).

В ходе работы были опробованы представители различных классов органических соединений, большое внимание было уделено серусодержащим добавкам и аминосоединениям, представители которых играли роль блескообразователей в известных ранее электролитах.

Как показали предварительные исследования, наибольший практический интерес представляют добавки, относящиеся к классу гетероциклических аминов. Так, после введения в аммиакатно-сульфосалицилатный электролит соединения, относящегося к гетероциклическим аминам, условно названного ЛТИ-2, из электролита осаждается покрытие с высокой степенью блеска. Однако введение одной первичной добавки оказалось недостаточным – на поверхности появлялся "питтинг", что устранялось введением второй добавки класса гликолей (этилентгликоли [ЭГ] или диэтилентгликоли [ДЭГ]).

Изучение влияния содержания добавок на физико-механические свойства покрытий проводилось по следующим методикам:

Степень блеска измерялась с помощью фотосаляртрического блескомера ФБ-2 и выражалась в процентах по отношению к отражению света от поверхности серебряного зеркала, которое принималось за 100%. Удельное электрическое сопротивление измерялось с помощью моста МТВ-1, величина внутренних напряжений – по методу гибкого катода, микротвердость – на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 20 г, пористость покрытия электрографическим и коррозионным методами [4], износостойкость на установке ЛТИ.

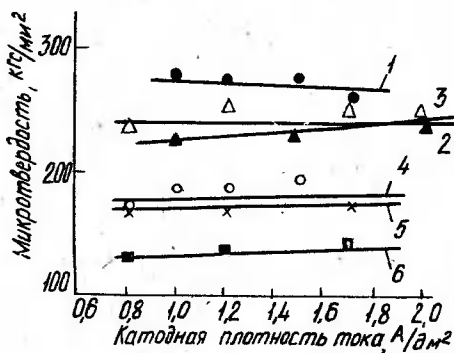


Рис. 1. Зависимость микротвердости серебряных покрытий от концентрации блескообразователя ЛТИ-2.

1 – 10 г/л; 2 – 15 г/л; 3 – 20 г/л; 4 – 25 г/л;
5 – 30 г/л; 6 – блескообразователь отсутствует.

Как следует из рис. 1, с повышением концентрации добавки ЛТИ-2 от 10 до 20 г/л степень блеска серебряных покрытий возрастает от 60 до 97-98%, но при повышении содержания добавки свыше 30 г/л электролит перестает быть стабильным, наблюдается восстановление серебра до металлического. С повышением плотности тока степень блеска увеличивается, достигая максимума, затем уменьшается.

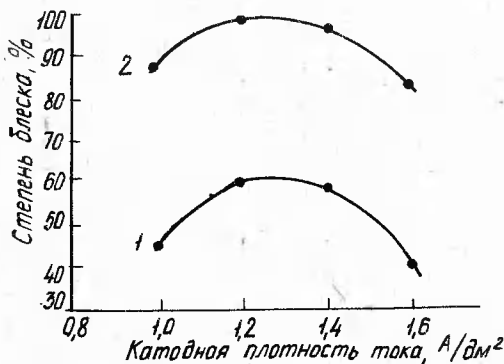


Рис. 2. Зависимость степени блеска серебряных покрытий от концентрации блескообразователя ЛТИ-2:
1 — 10 г/л; 2 — 20 г/л.

Было установлено (рис. 2), что введение добавки в целом повышает твердость осадков. Так, введение ЛТИ-2 в количестве 10 г/л вызывает увеличение микротвердости свежеосажденного покрытия до 280 кгс/мм², что в 2 раза превышает микротвердость матовых серебряных покрытий, полученных в отсутствии добавки; дальнейшее повышение содержания ЛТИ-2 в электролите приводит к снижению микротвердости покрытия, достигающей при концентрации добавки 30 г/л — 170 кгс/мм². Катодная плотность тока в исследованном интервале плотностей тока 0,8–2,0 А/дм² практически не влияет на величину микротвердости покрытия.

Для изучения процесса «старения» серебряных покрытий было проведено измерение микротвердости покрытий после двух месяцев хранения. Как показали данные замеров, микротвердость осадков серебра, полученных при концентрации ЛТИ-2 15 г/л, уменьшалась в среднем на 20–25% от первоначального значения, после чего стабилизировалась.

Введение в электролит добавки ЛТИ-2 незначительно влияет на удельное электрическое сопротивление осадков серебра, которое составляет 0,023 Ом·мм²/м. Напротив, увеличение содержания гликолей вызывает возрастание удельного электрического сопротивления. Так, удельное электрическое сопротивление серебряных осадков при концентрации ЭГ 2 мл/л составляет 0,0424 Ом·мм²/м, что превышает удельное электрическое сопротивление матового электролитического серебра в 2 раза. (Удельное сопротивление покрытия матовым серебром составляет 0,019 Ом·мм²/м).

Изучение влияния органических добавок как смачивателя, так и блескообразователя на величину и знак внутренних напряжений показало, что зависимость имеет сложный характер с максимумами и минимумами на кривых зависимости с переходом внутренних напряжений растяжения в напряжения сжатия, причем, величина и знак напряжений зависит от таких факторов как плотность тска, концентрация и вид добавки.

Пористость покрытия изучалась в зависимости от толщины при концентрации ЛТИ-2 - 15 г/л и ЭГ - 1 мл/л при $D_n = 1,5 \text{ А/дм}^2$. Покрытия блестящим серебром, начиная с толщины 10 мкм практически беспористы. Испытания на износостойкость проводились при толщине покрытия 5 мкм. Результаты испытания показали, что истирание до обнажения основы в случае блестящего серебряного покрытия происходило через 10 час, матового через 2,5 часа. Таким образом, износостойкость блестящего серебряного покрытия в 4 раза выше, чем матового.

На основании проведенных исследований можно рекомендовать вводить в электролит на основе сульфосалициловой кислоты в качестве перичного блескообразователя ЛТИ-2 в количестве 15-20 г/л и смачиватель ЭГ - 1-2 мл/л.

Основные физико-механические свойства серебряных покрытий, получаемых при этом, представлены в таблице.

Состав электролита	Концентрация компонентов, г/л	Свойства осадков			
		Степень блеска, %	Микротвердость, кгс/мм ²	Внутренние напряжения, кгс/см ²	уд. электрическое сопротивление $\frac{\Omega \cdot \text{мм}^2}{\text{м}}$
Азотнокислое серебро (в перасчете на металл)	20-25				
Сульфосалициловая кислота	110-120	90-97	220-230	+150-300	0,0223-0,0227
Углекислый аммоний	20-30				
ЛТИ-2	15-20				
ЭГ	1-2 мл/л				
Состав электролита тот же (без добавок)	"-"	0	140	+70	0,0190

Рекомендуемый режим электролиза: катодная плотность тска 1-1,5 А/дм², температура 18-20°C, механическое перемешивание.

Л и т е р а т у р а

1. Молчадский А.М., Лебедникас В.И., Матулис Ю.Ю. Теория и практи-

на блестящих гальванопокрытиях. Гос. изд. полит. и научн. лит., Вильнюс, 1963.

2. Вячеславов П.М., Грилихес С.Я., Буркат Г.К., Круглова Е.Г. Гальванотехника благородных и редких металлов, Л., "Машиностроение", 1970.
3. Блестящие электролитические покрытия. Под ред. Ю.Ю. Матулиса. Вильнюс, "Минтис", 1969.
4. Ваграмян А.Т., Соловьева З.А. Методы исследования электроосаждения металлов. М., Изд. АН СССР, 1960.

В.А.ЦЕРА, Б.А.ПУРИН

КОМПЛЕКСНЫЙ НЕЦИАНИСТЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ СЕРЕБРЕНИЯ

В настоящее время в промышленности для электроосаждения серебряных покрытий применяются цианистые электролиты. Для их замены предложены электролиты, содержащие различные комплексные соединения серебра: иодистые, железистосинеродистые, тиосульфатные, сульфитные, аммиачные, роданистые /1/ и др. Однако эти электролиты недостаточно стабильны в работе, позволяют применять при электроосаждении только небольшие плотности тока и не всегда дают качественные осадки серебра. Весьма перспективными для замены цианистых электролитов являются растворы пирофосфатных комплексов.

В Институте неорганической химии АН Латвийской ССР для электроосаждения серебряных покрытий разработан электролит, в состав которого входят два лиганда: пирофосфат и роданид. Для получения более мелкокристаллических и блестящих осадков в раствор вводится поверхностно-активное вещество. Электролит позволяет осаждать серебряные покрытия на медь и ее сплавы /2/.

Изучение катодного процесса показало, что выделение серебра из растворов, содержащих только пирофосфатные комплексы, происходит с незначительной поляризацией. При введении в электролит дополнительных лигандов, например, аммония или роданида, катодная поляризация заметно возрастает. В пирофосфатно-роданистом электролите катодную поляризацию повышает также вводимая добавка ПАВ и перемешивание раствора. С увеличением катодной поляризации одновременно улучшается и качество серебряных покрытий. Исследование структуры катодных осадков показало, что электролитические покры-

тия, полученные из пирофосфатно-роданистых электролитов, формируются такими же мелкозернистыми, как из цианистых электролитов. Внутренние напряжения серебряных покрытий, осажденных из пирофосфатно-роданистого электролита, зависят от плотности тока и имеют весьма небольшую величину при оптимальной плотности тока. Разработанный электролит имеет следующий состав (г/л): серебро азотно-кислое 50-68; пирофосфат калия 150 - 200; роданистый калий 250 - 300; надсернистый калий I - 5; производные полиглицерида алкилнлтанной кислоты 0,6 - 0,8; pH раствора 8,5 - 8,7.

Режим электроосаждения: катодная плотность тока при перемешивании электролита и температуре 25⁰-30⁰C составляет 2 А/дм²; при комнатной температуре (не ниже 20⁰C) с перемеиванием электролита 0,5 - 1 А/дм².

Рассеивающая способность разработанного электролита высокая и не уступает рассеивающей способности цианистых электролитов серебра. Выход по току - 100%.

Серебряные покрытия, получаемые из комплексного пирофосфатного электролита, являются блестящими и полублестящими в зависимости от подготовки поверхности изделий, присутствия в электролите блескообразующей добавки, применяемой плотности тока и температуры.

Исследование анодной поляризации показало, что потенциал анода при плотности тока 0,5 - 0,8 А/дм² находится в интервале -9,5 ± 0,6 В, что обеспечивает нормальное растворение анодов и постоянство концентрации металла в электролите.

Существенной характеристикой для электроосаждения серебряных покрытий является прочность сцепления их с основой. Опыт применения некоторых составов нецианистых электролитов показывает, что в каждом отдельном случае, применяя тот или иной состав электролита оеребра, необходимо соблюдать особые условия предварительной подготовки поверхности.

Для улучшения сцепления электролитического осадка серебра с основой (медь, латунь, бронза, мельхиор) при серебрении из пирофосфатно-роданистого электролита предложен раствор амальгамирования следующего состава (г/л): нитрат или окись ртути 1,0 - 1,5; пирофосфат калия 50; пирофосфорная кислота 50%-ная 250 - 300 мл; вода до 1000 мл.

Амальгамирование необходимо проводить в течение очень короткого время - от нескольких секунд до 1 мин - в зависимости от природы покрываемой поверхности.

Для нанесения тонкого подслоя серебра разработаны специальные растворы для электрохимического и химического серебрения. Проведенные исследования катодной поляризации серебра в электролите с высоким содержанием пирофосфорнокислого и роданистого калия в

зависимости от концентрации азотнокислого серебра показали, что увеличение концентрации серебра больше 3 г/л заметно снижает катодную поляризацию. Разработанный электролит имеет следующий состав (г/л): нитрат серебра 2,5 - 3,0; пирофосфат калия 300 - 600; роданистый калий 200 - 300.

Загрузка изделий проводится под током $0,5 \text{ А/дм}^2$ на 2 - 3 мин, после чего их от 2 до 5 мин выдерживают при плотности тока $0,1 \text{ А/дм}^2$. В основную ванну серебрения изделия переносят без промывки.

Для получения тонкого подслоя серебра без применения тока разработан раствор следующего состава (г/л): нитрат серебра 3,0 - 5,0; пирофосфат калия 600 - 650; роданистый калий 200 - 300; время выдержки от 30 сек до 2 мин. (Рекомендуем покачивание подвески), температура раствора $18^\circ - 25^\circ\text{C}$.

Разработанный способ электролитического осаждения серебра отличается тем, что интенсифицирует технологический процесс и улучшает качество покрытий. Серебряные покрытия характеризуются повышенной химической стойкостью.

Электролит отличается высокой устойчивостью в эксплуатации и безвредностью и может быть использован для серебрения изделий в ваннах стационарного, колокольного и барабанного типа.

Л и т е р а т у р а

1. Вячеслав П.М., Грилихес С.Я. и др. Гальванотехника благородных и редких металлов. Л., "Машиностроение", 1970.
2. Пурин Б.А., Цера В.А. Авт. свид. СССР, № 457754. БИОТЗ, 1975, № 3.

В.Ю.СКУЧАС, Г.И.БЛАЖЕВИЧКЕ,
В.А.КАЙКАРИС

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ БЛЕСТЯЩИХ ПОКРЫТИЙ СЕРЕБРА В ИОДИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Почти одновременно с появлением цианистых электролитов серебрения был начат поиск нецианистых электролитов. До настоящего времени было предложено много нецианистых электролитов, однако они не нашли широкого применения. Одной из причин, препятствующей распространению последних, является трудность получения блестящих покрытий.

Одним из наиболее перспективных нецианистых электролитов является иодидный. Впервые он был предложен Зининым /1/ в 1886 году. Детально иодидные электролиты серебрения изучал Шлеттер с сотрудниками /2, 3/. Они показали, что для получения хороших осадков нужно сильно подкислить электролит (H^+ или HCl), а также добавить желатин или клей. Рама Чар с сотрудниками /4/ исследовал влияние ряда добавок на блеск гальванопокрытий. По их данным подблесняющие покрытия получались только при наличии в электролите тиосульфата натрия совместно с сульфаминокислым аммонием.

Серебряные покрытия, полученные из иодидных электролитов, своей мелкозернистостью и другими качествами не уступают покрытиям, полученным из цианистых электролитов. Поэтому комплексные иодидные электролиты серебрения исследуются и в настоящее время. Так, для улучшения качества серебряных покрытий, получаемых из иодидных электролитов, предложен полиэтиленполиамин /5/, для получения блестящих покрытий — поливиниловый спирт (ПВС) /6/ или поливиниловый спирт совместно с тиосульфатом натрия /7/. Иодидные электролиты применяются и для электроосаждения сплавов серебра с другими металлами, например, Co /8/, Cu , Zn , Zn /9/. Ведутся дальнейшие поиски для улучшения свойств иодидных электролитов /10/. Но до настоящего времени нет обоснованных данных о том, какие соединения могут улучшить физико-химические характеристики серебряных покрытий, получаемых из иодидных электролитов. В работе /11/ указывается, что в иодидных электролитах эффективными добавками могут являться только анионные вещества, которые адсорбируются на катоде и уменьшают величину кристаллов, в то время как катионные и неионогенные вещества в электролите коагулируют.

Предварительными опытами было установлено, что внешний вид осадков, получаемых из иодидных электролитов, зависит от природы катиона, преобладающего в электролите. Наилучшие осадки были получены из электролитов на основе иодистого натрия. А предельный ток выделения серебра увеличивается в ряду $Na^+ < K^+ < NH_4^+$. Предельный ток выделения серебра в электролите на основе иодистых солей аммония и калия почти в 2 раза выше, чем в растворах иодистого натрия. Но несмотря на это для дальнейших исследований был выбран именно электролит с иодистым натрием, так как из него получают покрытия с наилучшими качествами.

Для получения блестящих покрытий серебра в иодидных электролитах рекомендуется использовать поливиниловый спирт совместно с тиосульфатом натрия. Ни поливиниловый спирт ни тиосульфат натрия в отдельности заметно не влияют на внешний вид осадков, хотя и уменьшают величину кристаллов. Только при совместном их присутствии в электролите увеличивается блеск покрытий.

Блеск покрытий становится более интенсивным, когда в электролит дополнительно вводятся кислоты. Наилучшие результаты были получены при наличии в электролите следующих кислот: адипиновой, винной, глутаровой, лимонной, малиновой, яблочной, янтарной и борной. Все указанные вещества незначительно (на 30 - 50 мВ) увеличивают катодную поляризацию. Наиболее своеобразное действие на катодную поляризацию оказывает поливиниловый спирт: до предельного тока он также увеличивает катодную поляризацию серебра, а в области потенциалов предельного тока появляется минимум тока, который наблюдается при наличии в электролите тиосульфата натрия или кислоты совместно с ПВС.

Так как влияние тиосульфата натрия может быть связано с наличием в молекуле двухвалентной серы, исследовали другие вещества, содержащие двухвалентную серу (тиомочевину и ее производные, тиосемикарбазид). В электролите с поливиниловым спиртом и борной кислотой были получены аналогичные результаты, как и в случае тиосульфата натрия, а с другими кислотами блеск значительно уменьшался.

Измерение блеска проводилось на блескомере фирмы "Ланге". За 100%-ную отражательную способность принято отражение света от механически полированного до 14-го класса чистоты поверхности серебряного зеркала. Блеск покрытий толщиной 6-9 мкм равен 0-40% в зависимости от плотности тока. При малых плотностях тока (0,1 - 0,2 А/дм²) получают матовые покрытия, а начиная с плотности тока 0,2 - 0,3 А/дм² появляется блеск покрытий, который увеличивается с возрастанием катодной плотности тока.

Твердость покрытий мало зависит от наличия добавок в электролите. Покрытия наибольшей твердости (около 80 кг/мм²) получают при оптимальном составе электролита.

Рассеивающая способность, измеренная методом Гаринга и Блума и рассчитанная по формуле Хитля, равна 90 - 98% (таблица).

Зависимость рассеивающей способности от плотности тока (состав электролита, г/л: Ag - 20; NaI - 410; ПВС - 0,5; H₃BO₃ - 5; Na₂S₂O₃ · 5H₂O - 1).

K, мА/см ²	1	2	3	4	5
РС, %	98,1	98,0	95,5	93,0	91,7

Как видно из таблицы, рассеивающая способность электролита с увеличением плотности тока уменьшается.

Сцепление с основой хорошее. При многократном изгибе катода на 180° покрытия не отслаиваются вплоть до излома основания. Все упомянутые добавки (ПВС, кислота и тиосульфат натрия) не ухудшают

сцепления.

Иодидный электролит серебрения, в составе которого находятся кислота и ПВС, со временем изменяет свой цвет и мутнеет. Тиосульфат натрия увеличивает стабильность электролита. Если электролит с борной кислотой долгое время не эксплуатируется, то возможно выпадение белого хлопьевидного осадка, который нужно отфильтровать. Электролиты с винной, лимонной, малоновой, яблочной и янтарной кислотами темнеют. Блеск покрытий уменьшается. В этом случае в электролит добавляется тиосульфат натрия до обесцвечивания раствора.

Электролит готовят следующим образом. Отдельно растворяют эквивалентные количества азотнокислого серебра и иодистого натрия. Растворы смешивают, и выпавший осадок иодистого серебра несколько раз декантируют водой, а потом растворяют в концентрированном растворе иодистого натрия. Поливиниловый спирт растворяют в нагретом до 60 – 70°C электролите, добавляют кислоту, а после охлаждения электролита – тиосульфат натрия. Полученный раствор разбавляют водой до нужного объема. Обобщенный состав электролита (г/л): иодистое серебро 20 – 80; иодистый натрий 400 – 650; поливиниловый спирт 0,2 – 3,0; тиосульфат натрия 0,8 – 8,0.

Кислота (адипиновая, винная, глутаровая, лимонная, малеиновая, яблочная, янтарная или борная) – 1,0 – 10.

Процесс осаждения ведут при температуре 15 – 25°C, плотность катодного тока – 0,3 – 1,7 А/дм².

Без корректировки электролита блестящие гальванические покрытия серебра получаются при пропускании до 50 А.час/л электричества. Из предлагаемого электролита серебрения можно получать покрытия, по своей отражательной способности почти равные покрытиям, получаемым из цинкистых электролитов.

В ы в о д ы

1. Установлено, что из иодидного электролита серебрения лучшего состава (г/л): Ag_2O – 20 – 80; NaI – 400 – 650; ПВС – 0,2 – 3,0; $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ – 0,8 – 8,0; кислота (адипиновая, винная, глутаровая, лимонная, малеиновая, яблочная, янтарная, борная) – 1,0 – 10 – получаются блестящие покрытия.

2. Вводимые в электролит добавки мало изменяют рассеивающую способность электролита, твердость покрытий и их сцепление с основой.

Л и т е р а т у р а

1. Лукьянов П.М. История химических промыслов и химической промышленности.

- ленности России. М., "Наука", т. 6, 1965, с. 206.
2. Schlotter M., Korpiun J., Burmeister W. *Z. Metallkunde* 25, 107 (1933)
 3. Schlotter M. *Z. Metallkunde* 27, 236 (1935)
 4. Rama Char T.L., Sadagopachari R. *J. Indian Inst. Sci.* 35, 298 (1953)
 5. Рябченков А.В., Герасименко А.А. Авт. свид. № 312892, БИОТЗ, 1971, № 26
 6. Weber J. *Oberfläche Surface* 9, 229 (1968)
 7. Скучас В.Ю., Кайкарис В.А. Авт. свид. № 442231, 1974, № 33.
 8. Коя Ю.Н., Чебурахова Г.И., Ядыкина Н.В. Авт. свид. № 406950, 1973, № 46
 9. Yonezawa Kazuo, Nakao Kaname, Suzuki Takashi, Kaneda Satoshi. *Pat. USA, No. 3914161* (1975)
 10. Ettet R.W. *Pat. USA, No. 4003806*, (1977)
 11. Балашова Н.Н., Клименков Л.Н. *Электрохимия*, 3, 47 (1967)
-

Н.А.КОСТИН, В.С.АБДУЛИН

ПРОМЫШЛЕННОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМОВ СЕРЕБРЕНИЯ В НЕЦИАНИСТЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

В планах развития народного хозяйства СССР большое внимание уделяется широкому внедрению в промышленность новых технологических режимов. Одним из таковых является применение нестационарных режимов электроосаждения металлов, позволяющих отказаться в ряде случаев от ядовитых цианистых и сложных комплексных электролитов, требующих остродефицитных, дорогостоящих добавок, постоянной корректировки раствора и высококвалифицированного обслуживающего персонала.

Использование определенных форм поляризующего тока позволяет значительно увеличить скорость осаждения металла из простых по составу электролитов при одновременном улучшении физико-механических свойств покрытия.

В данной работе освещены результаты промышленных исследований и восьмилетней эксплуатации источников прерывисто-реверсированных форм тока (типа ТПГ-I-000) для питания нецианистых гальванических

ванн серебрения [1]. Источники были разработаны, изготовлены и внедрены кафедрой теоретических основ электротехники Днепропетровского института инженеров железнодорожного транспорта.

Серебрение при заводском режиме проводилось в железистосинеродистом электролите (на основе желтой кровяной соли) при средней плотности тока $0,1 \text{ А/дм}^2$. Покртия толщиной 20–30 мк осаждаются за 7–8 час, т.е. всю рабочую смену. При этом структура осадка и его внешний вид оставляли желать много лучшего. Авторами исследовался процесс серебрения в указанном электролите с целью изыскания режимов и факторов для повышения скорости осаждения серебра и получения блестящих покрытий. Исследования проводились на действующей производственной ванне при использовании постоянного, прерывисто-реверсированного и пульсирующего токов.

Из экспериментальных данных для стационарного и нестационарного режимов по скорости осаждения при различных плотностях прямого тока (табл. I) следует, что с увеличением средней плотности тока (постоянного и прерывисто-реверсированного) скорость осаждения серебра повышается, что следует из закона Фарадея. Однако зависимость нелинейна: очевидно, сказывается влияние плотности тока на катодный выход металла.

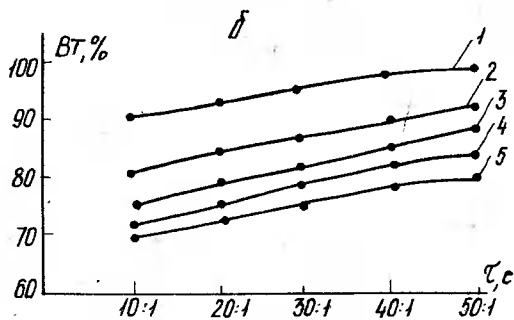
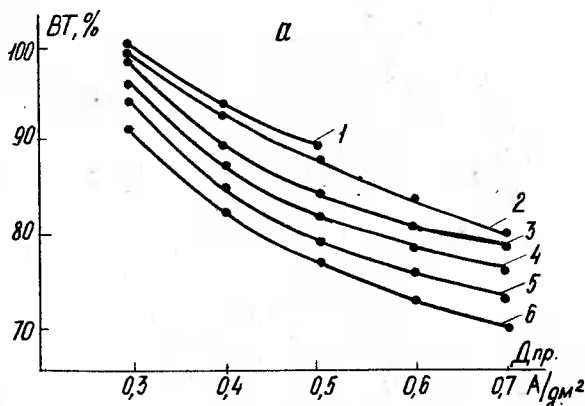
Показатели нестационарного процесса (табл. I) уступают соответствующим показателям постоянного режима. Однако необходимо отметить, что увеличение плотности постоянного тока выше $0,3 \text{ А/дм}^2$ приводит к ухудшению качества осадков. Причем в диапазоне $0,1–0,3 \text{ А/дм}^2$ наблюдаются микроструктурные дефекты покрытия (визуально не наблюдаемые); в диапазоне $0,3–0,4 \text{ А/дм}^2$ – макроструктурные (наблюдается желтый налет); а при $0,4 \text{ А/дм}^2$ и выше происходит резкое ухудшение качества покрытий (лишены металлического блеска, серые, пероховатые, шелушащиеся). В то же время при прерывисто-реверсированном токе рабочая плотность тока может быть увеличена до $0,7–0,8 \text{ А/дм}^2$, без отрицательных влияний на качество осадка.

Помимо снятия диффузионных ограничений процесса расширение интервала допустимых плотностей тока стало возможным вследствие повышения тока пассивирования анодов. Функции депассиваторов анодов, наряду с роданистым калием, который рекомендуется добавлять в количестве 60–70 г/л, выполняет применяемая форма тока.

Из табл. I видно, что при одной плотности тока параметр τ , представляющий собой отношение длительности прохождения прямого к длительности обратного тока на скорость осаждения оказывает наибольшее влияние: с увеличением τ скорость осаждения растет. Таким образом, применение нестационарного электролиза при серебрении из простых электролитов позволило увеличить скорость осаждения в 2,5–3 раза.

Таблица I

Параметры	Нестационарный режим,						Постоянный ток		Дпр, А/дм ²
	10/I	20/I	30/I	40/I	50/I	55	ток	ток	
Время осаждения, мин	60	60	55	55	55	55	50	50	0,3
Толщина, мкм	9,6	10,2	9,96	10,2	10,5	10,5	9,6	9,6	
Скорость осаждения, мк/мин	0,16	0,171	0,180	0,186	0,190	0,190	0,186	0,186	
Время осаждения, мин	60	60	60	55	40	40	60	60	0,4
Толщина, мкм	11,4	12,75	12,9	12,3	9,44	9,44	14,5	14,5	
Скорость осаждения, мк/мин	0,19	0,204	0,215	0,224	0,236	0,236	0,242	0,242	
Время осаждения, мин	55	30	30	30	30	30	30	30	0,5
Толщина, мкм	12,75	7,5	13,0	8,2	8,6	8,6	9,0	9,0	
Скорость осаждения, мк/мин	0,232	0,25	0,260	0,273	0,284	0,284	0,3	0,3	
Время осаждения, мин	40	30	30	30	30	30	-	-	0,6
Толщина, мкм	10,8	8,8	9,2	9,4	9,7	9,7	-	-	
Скорость осаждения, мк/мин	0,27	0,293	0,306	0,313	0,324	0,324	-	-	
Время осаждения, мин	40	30	30	30	30	30	-	-	0,7
Толщина, мкм	12,0	9,6	10,3	10,8	11,2	11,2	-	-	
Скорость осаждения, мк/мин	0,3	0,33	0,344	0,36	0,387	0,387	-	-	



Зависимость выхода серебра по току от плотности тока (а):

1 - постоянный ток; 2 - $\gamma = 50:1$; 3 - $\gamma = 40:1$; 4 - $\gamma = 30:1$; 5 - $\gamma = 20:1$; 6 - $\gamma = 10:1$;

и зависимость BT от параметра γ при различных плотностях тока $D_{пр}$ (б):

1 - $D_{пр} = 0,3$; 2 - $D_{пр} = 0,4$; 3 - $D_{пр} = 0,5$; 4 - $D_{пр} = 0,6$;

5 - $D_{пр} = 0,7$ A/dm².

Выход металла по току (BT) рассчитывался по методике, предложенной в работе [2]. На рисунке приведены зависимости BT от электрических режимов и плотности прямого тока.

Спад выхода по току в зависимости от плотности $D_{пр}$ является закономерным при выделении металлов из водных растворов их комплексных солей. Серебро, находящееся в комплексе $[Ag(CN_2)]^-$, выделяется со значительной поляризацией и при небольшом изменении плотности тока потенциал детали сильно смещается в область электроотрицательных значений. При этом достигается потенциал выделения водорода, и BT основного металла падает. Уменьшение BT серебра с увеличением частоты изменения плотности напряжения на ванне объясняет-

ся, очевидно, расходом электроэнергии на перезаряд емкости двойного слоя.

Применение периодических токов увеличивает удельные расходы электроэнергии на собственно осаждение серебра. Так при $D_{пр} = 0,3 \text{ А/дм}^2$ и $\zeta = 10:1$ расход электроэнергии составил $1,19 \text{ Вт час/м}^2 \text{ ммкм}$, а при постоянном токе такой же плотности — $1,03 \text{ Вт час/м}^2 \text{ ммкм}$. Однако общие удельные расходы (с учетом потерь в машинных преобразователях и регулировочных реостатах) при электролизе постоянным током составляют от 2,02 до 2,26 $\text{Вт} \cdot \text{час/м}^2 \text{ ммкм}$, что в 1,7–1,9 раза больше, чем при нестационарном процессе. Повышение технологических потерь энергии при периодическом токе объясняется эффектом деполяризации детали, о чем можно судить по понижению на 0,02–0,04 В напряжения на ванне. Снижение поляризации катода объясняется улучшением подачи катионов в приэлектродный слой за счет обратной составляющей тока. С увеличением частоты переключения тока эффект снижения напряжения и собственно повышение технологического расхода энергии проявляются сильнее.

Исследовано влияние формы поляризующего тока и параметров электрического режима на структуру и внешний вид осадков (табл. 2).

Покртия, полученные при постоянном токе при плотности более $0,3\text{--}0,4 \text{ А/дм}^2$, лишены металлического блеска, серые, шероховатые, шелушащиеся. В противоположность этому прерывисто-реверсированный ток позволяет получать светлые, с заметным блестящим осадки даже при плотности $D_{пр} = 0,7 \text{ А/дм}^2$ и на частоте переключений, соответствующей ζ до 40:1. При $\zeta = 40:1$ и $D_{пр} = 0,7 \text{ А/дм}^2$ осадок рыхлый, с желтым шелушащимся налетом. Возможной причиной действия этого режима на внешний вид серебра является выделение водорода (при $D_{пр} = 0,7 \text{ А/дм}^2$ и больших значений ζ), потенциал которого в железосинеродистом электролите составляет 0,86 В и достигается при $D_{пр} = 0,76 \text{ А/дм}^2$.

Если при осаждении серебра при постоянном токе явно выражена тенденция ухудшения поверхности покрытия с ростом плотности тока, то при периодическом степень блеска увеличивается с возрастанием плотности тока до некоторого предела ($0,7\text{--}0,8 \text{ А/дм}^2$).

Микроскопические исследования поверхности структуры слоя серебра показали, что повышение плотности постоянного тока приводит к увеличению зернистости и нарушению структуры, причем при плотностях тока больше $0,2\text{--}0,3 \text{ А/дм}^2$ довольно четко просматриваются многочисленные впадины, питтинговые и прочие дефекты.

Влияние плотности периодического тока на структуру — целиком противоположно его слиянию при стационарном режиме: при $D_{пр} = 0,7 \text{ А/дм}^2$ осадок более мелкокристаллический, чем при $D_{пр} = 0,3 \text{ А/дм}^2$. С увеличением частоты обращения тока, т.е. с уменьше-

нием ζ мелкозернистость и плотность упаковки, а следовательно, и отражательная способность возрастают. С этой точки зрения наиболее эффективным является режим с $\zeta = 20:1$ и $D_{пр} = 0,7 \text{ А/дм}^2$. При этих параметрах прерывисто-реверсированные токи оказывают положительное влияние на поверхностную и "поперечную" структуру осадков, что можно объяснить следующим образом.

Таблица 2

Период реверсирования $T, \text{ с}$	ζ	Частота обращения в минуту	$D_{пр}^2 \text{ А/дм}^2$	Время осаждения, мин	Внешний вид осадка
1I	10:1	5,4			Светлый мелкокристаллический
2I	20:1	3			"
3I	30:1	2	0,3	60	"
4I	40:1	1,5			"
5I	50:1	1,2			"
Постоянный ток			0,3	60	Светлый
1I	10:1	5,4			Светлый мелкокристаллический
2I	20:1	3			"
3I	30:1	2	0,4	60	"
4I	40:1	1,5			"
5I	50:1	1,2			"
Постоянный ток			0,4	60	Светло-желтый
1I	10:1	5,4			Светлый, светлый мелкокристаллический
2I	20:1	3			"
3I	30:1	2	0,5	50	"
4I	40:1	1,5			"
5I	50:1	1,2			"
Постоянный ток			0,5		С желтым налетом
1I	10:1	5,4			Светлый, светлый мелкокристаллический
2I	20:1	3			"
3I	30:1	2	0,6	30	"
4I	40:1	1,5			"
5I	50:1	1,2			"
Постоянный ток					Светлый
1I	10:1	5,4			Светлый, блестящий
2I	20:1	3			"
3I	30:1	2	0,7	30	"
4I	40:1	1,5			С желтым налетом, мелкокристаллич.
5I	50:1	1,2			"
Постоянный ток					

Для образования плотных, мелкокристаллических осадков металла необходимым условием является образование большого числа центров кристаллизации (зародышей кристаллов) с последующим ограничением скорости их роста. Ограничение роста кристаллов при изменении прерывисто-реверсированного тока вызывается как анодной поляризацией, так и перерывами прямого тока, обусловленными самой формой тока. Кроме того, во время анодной поляризации детали, а также в паузы прямого тока при периодическом уменьшении плотности тока ниже определенного значения должно облегчаться пассивирование растущей поверхности кристалла благодаря адсорбции примесей. Последующие импульсы прямого тока с крутым передним фронтом, а также прямая плотность тока, значительно большая, чем в стационарном режиме ванны, обуславливают сдвиг максимального значения электродного потенциала (перенапряжения) в отрицательную область (по сравнению с постоянным током) во всех точках поверхности покрываемой детали. А последнее способствует зарождению большого числа центров кристаллизации на поверхности катода.

Положительное действие на структуру покрытия оказывает также собственно влияние обратных импульсов тока как сглаживающего фактора, вследствие чего микронеровности покрытия в виде штиф и дендритов устраняются их растворением.

Рассеивающая способность железистосинеродистого электролита при разных электрических режимах электролиза исследовалась с помощью прибора, предложенного в работе [3]. Для одной и той же плотности тока, равной $0,3 \text{ А/дм}^2$, при применении прерывисто-реверсированного режима электролиза она выше на 15% по сравнению со стационарным режимом. Причем увеличение частоты переключений приводит к более равномерному распределению осадженного металла.

Исследования сцепления осадженного слоя с основой показали, что все серебряные покрытия, полученные при прерывисто-реверсированном и постоянном токе характеризуются хорошими показателями.

Анализ микротвердости покрытий, проведенный с помощью прибора ПМТ-3, показал, что электролиз в нестационарном режиме позволяет получать осадки серебра с повышенной микротвердостью, равной $108-113 \text{ кг/мм}^2$; в то же время режим постоянного тока с последующей крацовкой обеспечивает указанную механическую величину в пределах $87-96 \text{ кг/мм}^2$.

Положительные результаты наблюдаются и при серебрении пульсирующим током одной полярности ($0,7-0,8 \text{ А/дм}^2$), получаемым из двух-полупериодного с отсечкой при отсутствии обратных импульсов.

В ы в о д ы

I. Режим серебрения при постоянном токе является очень неэф-

фективным как по скорости, так и по качеству покрытия. Существенным недостатком такого процесса является низкая плотность тока ($0,1 - 0,3 \text{ А/дм}^2$), определяющая скорость осаждения металла. При плотности тока $0,1 \text{ А/дм}^2$ скорость осаждения серебра составляет $0,1 \text{ мкм/мин}$, что является недопустимо низкой величиной. Увеличение плотности тока до $0,3 \text{ А/дм}^2$ и более приводит к ухудшению качества покрытий. Низкая плотность катодного тока в значительной степени ограничивает производительность ванн.

2. Авторами на базе разработанного ими преобразователя типа ТПГ-I-000 успешно была проведена серия опытов по осаждению серебра при нестационарном режиме с целью интенсификации технологического процесса и улучшения качества покрытий.

3. Характеристики внедренных в промышленность оптимальных состава электролита и электрического режима работы преобразователя серебрения прерывисто-реверсированным током в производственных условиях таковы:

серебро хлористое, AgCl	33 г/л
сода кальцинированная, Na_2CO_3	50 г/л
железистосинеродистый калий, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	100 г/л
роданистый калий KSCN	60-70 г/л
плотность прямого тока, $\Delta_{\text{пр}}$	$0,7 \text{ А/дм}^2$
плотность обратного тока составляет	
от плотности прямого тока, $\Delta_{\text{обр}}$	30%
время прямого тока, $t_{\text{пр}}$	20 с
время обратного тока, $t_{\text{обр}}$	1 с

4. Указанный режим электролиза позволяет:

а) ускорить процесс покрытия серебром по сравнению с указанными в п.1 режимами постоянного тока в 2-3 раза;

б) получить светлый осадок серебра с заметным блеском, более плотный, мелкозернистый, с повышенной (на 10-15%) микротвердостью и более (на 14-18%) равномерный;

в) сократить в 1,7-1,9 раза удельные расходы электроэнергии (по сравнению с двигатель-генераторными установками).

Л и т е р а т у р а

1. Костин Н.А., Басченко А.А. Использование прерывисто-реверсированных токов для питания гальванических ванн серебрения. Информационный листок № 99, Межотраслевой территориальный центр научно-технической информации и пропаганды, Запорожье, 1976.
2. Бахвалов Г.Т. Новая технология электроосаждения металлов. М., "Металлургия", 1966.

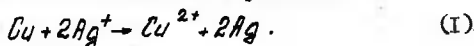
3. Лощкарев Д.М., Лившиц А.Б. и др. Электроосаждение некоторых металлов из борфтористоводородных растворов с органическими добавками. "Защита металлов", 8, 272, 1972.

М.И.ДОНЧЕНКО, Т.В.САЕНКО

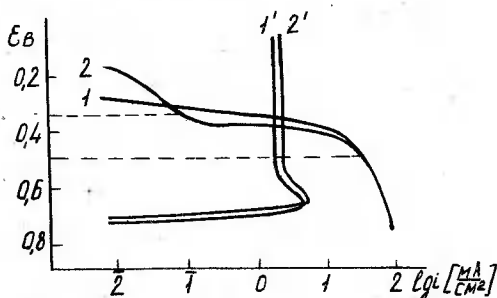
ПОЛУЧЕНИЕ СЕРЕБРЯНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ НЕКОМПЛЕКСНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В настоящее время в промышленности применяют комплексные, чаще цианистые электролиты [1]. Из таких растворов можно получить плотные, толстые покрытия, обладающие хорошим сцеплением с подложкой. Однако высокая токсичность используемых электролитов, дороговизна, низкие рабочие плотности тока вынуждают искать пути усовершенствования процесса серебрения. Наиболее простыми, дешевыми и удобными в эксплуатации были бы некомплексные азотнокислые электролиты, но их применению препятствует наличие контактного обмена при осаждении на медь и ее сплавы и образование грубой крупнокристаллической структуры серебряных покрытий.

В Киевском политехническом институте разработан азотнокислый электролит серебрения, содержащий азотную кислоту, азотнокислое серебро и добавку поверхностно-активного вещества. Из такого раствора, в котором в качестве ПАВ использованы метионин и тирозин, можно получить на благородных металлах плотные мелкокристаллические, светлые, в некоторых случаях полублестящие серебряные покрытия. Этот электролит позволяет значительно интенсифицировать процесс осаждения серебра и упростить его технологию. Однако использование указанного электролита для серебрения меди и ее сплавов не представляется возможным. При погружении Cu в азотнокислый электролит без наложения внешнего тока на поверхности металла образуется темный, порошкообразный налет, постепенно осыпавшийся в раствор. Разность потенциалов меди и серебра в азотнокислых растворах велика и контактное осаждение серебра протекает очень интенсивно. Соприженной анодной реакцией является растворение медной подложки, т.е. осуществляется контактный обмен (цементация) металлов. В результате цементации ионы более электроположительного металла - серебра - восстанавливаются, а электроотрицательный металл - медь - переходит в ионное состояние в соответствии с реакцией:



Исследования проводились в растворах, содержащих 1-5 г/л AgNO_3 и 4-15 г/л HNO_3 , из которых в присутствии некоторых ПАВ удалось получить компактные осадки серебра на меди. Увеличение концентрации соли серебра выше 5 г/л ведет к ускорению контактного обмена, ухудшает сцепление покрытия с основой. Расчет параметров процесса проводился по методу, изложенному в работе [2], основанному на сопоставлении потенциала контактного обмена с поляризационными характеристиками частных катодной и анодной реакций. Потенциодинамические поляризационные кривые снимались со скоростью 2 мВ/час на меди в HNO_3 и на серебре в $\text{HNO}_3 + \text{AgNO}_3$. Значения потенциалов пересчитывались на водородную шкалу.



Анодные поляризационные кривые на меди (1, 2) и катодные (1', 2') на серебре в растворах, содержащих 4 г/л HNO_3 (г/л): 2 — 0,2 КПИ — 4; 1' — 2,0 AgNO_3 ; 2' — 2,0 AgNO_3 , 0,2 КПИ — 4; скорость раз-
вертки потенциала — 2 мВ/с; $t^\circ = 20^\circ\text{C}$.

Анодные поляризационные кривые (см. рисунок) имеют прямолинейный тафельский участок в области токов 0,01-10 mA/cm^2 , где замедленной является стадия ионизации меди. Наклон анодных кривых практически одинаков для всех растворов и составляет 0,04 В. Кажущийся коэффициент переноса электрона анодного процесса, вычисленный из наклонов тафельских участков, равен 1,45, что хорошо согласуется с литературными данными для процессов анодного растворения меди в кислых растворах. Предельные токи растворения меди не получены вплоть до 400 mA/cm^2 . Дальнейшему снятию кривых препятствовало полное растворение меди по периметру образца.

Катодная реакция осаждения серебра протекает с малой поляризацией (см. рисунок). Наклон прямолинейного участка кривой составляет 0,004 В. Предельный ток осаждения серебра растет от 1,59 до 3,9 mA с увеличением концентрации AgNO_3 в растворе от 2 до 4 г/л. Повышение концентрации азотной кислоты приводит к незначительному сдвигу анодной кривой в отрицательную сторону (от 5 до 15 мВ).

Потенциал медного электрода в азотнокислом растворе серебре-

ния принимает некоторое компромиссное значение, промежуточное между стационарными потенциалами Ag и Cu в данном растворе. В начальный момент компромиссный потенциал электрода смещается в отрицательную сторону, что, по-видимому, можно объяснить разрушением окисных пленок, затем он резко смещается в положительном направлении. К 15-й минуте потенциал устанавливается почти постоянным и составляет 0,35-0,52 В в зависимости от состава раствора. Область потенциалов контактного обмена более положительна, чем равновесный потенциал водородного электрода, поэтому побочная реакция выделения водорода отсутствует. Скорость других катодных реакций оценивалась по катодной поляризационной кривой на серебре в растворе $KMnO_3 + HNO_3$. Оказалось, что суммарная скорость побочных реакций значительно меньше скорости восстановления серебра. Таким образом, побочные катодные процессы не влияют на кинетику контактного обмена, поэтому их можно не учитывать.

Сопоставление области потенциалов контактного обмена с поляризационными кривыми показывает, что анодное растворение меди протекает вначале с электрохимическим, а затем со смешанным диффузионно-электрохимическим контролем. Скорость анодной реакции увеличивается во времени и достигает 30-50 mA/cm^2 на 15-й минуте. Катодная реакция осаждения серебра происходит с постоянной скоростью, соответствующей предельному диффузионному току по ионам серебра i_{dAg} . Это обуславливает рост скорости контактного обмена во времени пропорционально увеличению площади осадка серебра

$$i_{k.o.} = i_{dAg} \cdot S_K \quad (2)$$

Постоянство скорости катодной реакции приводит к тому, что скорость анодного растворения оказывается прямо пропорциональной отношению площадей катодных S_K и анодных S_A участков:

$$i_{k.o.} = i_{dAg} \cdot S_K = i_A \cdot S_A; \quad (3)$$

$$i_A = i_{dAg} \frac{S_K}{S_A} \quad (4)$$

Высокая скорость растворения меди и осаждение серебра на предельном токе препятствуют сцеплению покрытия с основой. С целью снижения скорости цементации серебра медью в электролит вводились ПАВ, синтезированные в проблемной лаборатории ингибиторов кислотной коррозии КПИ. Адсорбция ПАВ на Ag осложняется высоким положительным потенциалом в φ -шкале, равным 1,1 В, следовательно, большим положительным зарядом поверхности серебра. Поэтому большинство ПАВ не оказывает тормозящего действия электроосаждения серебра.

Изучение ряда добавок показало, что наиболее эффективной до-

бавкой, замедляющей восстановление ионов Hg^{+} , является диметил-
тиомочевина (ДМТМ). Предельный ток $i_{d, Hg}$, однако, несколько увели-
чивается в присутствии добавки, но осадки, полученные на предель-
ном токе, остаются компактными и гладкими до толщины 5-7 мкм (в
отличие от порошкообразных осадков в растворах без добавки).

Введение ДМТМ в электролит серебрения значительно смещает ком-
промиссный потенциал пары $Ag-Cu$ в отрицательную сторону, замедляет
анодную реакцию (см. рисунок) и, следовательно, весь процесс кон-
тактного обмена. Перегиб на анодных кривых вблизи стационарного
потенциала меди связан, по-видимому, с окислением ДМТМ [37]. Появ-
ление побочного анодного процесса еще в большей степени снижает
скорость растворения меди и растравливание ее поверхности. При вы-
сокой поляризации анодные кривые на меди сближаются, что можно
объяснить трудностью образования адсорбционного слоя на быстро об-
новляющейся поверхности меди.

Контролирующей стадией контактного обмена и в присутствии ДМТМ
остается подвод ионов серебра. Несмотря на это, на меди образуются
плотные мелкокристаллические, светлые или блестящие (если применя-
лась блестящая подложка) осадки серебра. Осаждение можно проводить
как контактными, так и электролитическим способом. Наиболее прост и
удобен контактный способ.

Предварительно обезжиренная медь или латунь, протравленная в
50%-ном растворе HNO_3 в течение 10-15 сек, опускается в азотно-
кислый электролит. Толщина осадка увеличивается во времени и дости-
гает 7 мкм, причем поверхность остается еще светлой, блестящей,
мелкокристаллической. При более длительном контакте с раствором об-
разец покрывается темным налетом, покрытие становится матовым, а
сцепление с подложкой ухудшается вплоть до отделения.

Если концентрация $AgNO_3$ превышает 5 г/л, контактный обмен с
образованием порошкообразного серебра идет уже на первой минуте с
момента погружения в раствор медного образца. Рост содержания азот-
ной кислоты более 15 г/л, вводимой для увеличения электропроводно-
сти, а также предотвращения гидролиза соли серебра и химического
восстановления $AgNO_3$ добавкой, ускоряет процесс анодного растворе-
ния меди, ухудшает сцепление подложки с покрытием, увеличивает его
пористость.

Электролитическим способом можно осадить более плотные сереб-
ряные покрытия в интервале 0,1-0,4 мА/см². Продолжительность осажде-
ния под током значительно меньше, чем контактными способом и состав-
ляет 10-15 мин. Затем также образуется порошок на поверхности об-
разца, сцепление покрытия с подложкой ухудшается, поверхность ста-
новится матовой. Улучшения качества покрытия можно достигнуть, осаж-
дая серебро при постоянном потенциале, чуть отрицательнее стацио-

нарного потенциала меди, где исключается анодное растворение подложки.

Азотнокислые растворы для осаждения серебра на медь достаточно устойчивы, легко поддаются корректировке, просты в эксплуатации. Рассеивающая способность электролитов по измерениям в ячейке Филда составляет 100%, что согласуется с фактом осаждения серебра на предельном токе. Получаемые из исследованных электролитов осадки серебра могут быть рекомендованы для покрытия токонесущих деталей из меди или латуни с целью увеличения их электропроводности, для покрытия меди или латуни под пайку, а также для замены амальгамирования перед серебрением.

Таким образом, введение в азотнокислый электролит серебрения ДМТМ тормозит контактный обмен за счет замедления анодного растворения меди и возникновения побочного анодного процесса окисления добавки. В результате этого, а также с благоприятного влияния ДМТМ на электрокристаллизацию серебра в растворах, содержащих 1-5 г/л $AgNO_3$, 4-15 г/л HNO_3 и 0,2-0,6 г/л ДМТМ, можно получать хорошо сцепленные с медью гладкие осадки серебра на предельном токе. Толщина осадков может быть доведена до 7 мкм.

Из растворов с повышенной концентрацией $AgNO_3$ (от 5 до 200 г/л) в присутствии ПАВ можно получать светлые, плотные, мелкокристаллические осадки серебра на благородных металлах; толщина этих осадков может достигать нескольких миллиметров. Увеличение концентрации $AgNO_3$ позволит повысить рабочие плотности тока и значительно интенсифицировать процесс осаждения серебра на благородных металлах.

Л и т е р а т у р а

1. Крузенштерн А. Гальванотехника драгоценных металлов. М., "Металлургия", 1974.
2. Антропов Л.И. ЖПХ, 1954, 27, 527, 532.
3. Сорокин В.И., Ромасенко В.П. Укр.хим.ж., 1974, 40, 8, 804-808.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ СПЛАВ СЕРЕБРА С РЕНИЕМ И ЕГО СВОЙСТВА

Серебро и рений не смешиваются друг с другом ни в жидком, ни в твердом состоянии, т.е. не образуют металлургических сплавов [1]. Однако показано, что гальваническим путем можно получить сплавы серебра с рением при содержании последнего 3-7%. Эти сплавы обладают высокими антифрикционными свойствами и износостойкостью как при комнатной, так и при высоких температурах (400-600°C) [2, 3].

Во Всесоюзном научно-исследовательском конструкторско-технологическом институте подшипниковой промышленности и его Загорском филиале были разработаны неводные электролиты для электроосаждения сплава серебра с тугоплавкими компонентами - молибденом и рением. За основу электролитов для осаждения сплавов был выбран железистосинеродистый электролит серебрения, в который вводились соли соответствующих тугоплавких компонентов. При электроосаждении сплава серебра с молибденом в электролит серебрения, содержащий 20 г/л серебра, 120-150 г/л железистосинеродистого калия и 20-60 г/л углекислого калия, вводилось 2-5 г/л молибдата натрия [4],

а при электроосаждении серебра с рением вводилось до 20 г/л рениевокислого натрия и 0,1-0,5 г/л моноэтаноламида-добавки, способствующей соосаждению серебра с рением [5]. В этих электролитах удавалось осаждать сплавы серебра с незначительным содержанием тугоплавкого компонента (молибдена - до 1% рения - 2%). Сплавы имели повышенную в 1,3 - 1,6 раза по сравнению с чистым серебром твердость и близкий к серебру, но более стабильный в процессе работы коэффициент трения. Сплавы с большим содержанием рения удалось осадить при введении высококрасстворимых солей рения в электролит серебрения на основе водорастворимого комплекса серебра - дициансартгента калия. Электролиз осуществляется с использованием асимметричного тока, который помимо благоприятного действия на анодный процесс (депассивация серебряных анодов) способствует улучшению сцепления покрытия с основой. Содержание рения в сплаве до 7% обеспечивает создание системы смазки с наименьшим коэффициентом трения (по стали он равен 0,08 при комнатной температуре). Повышение содержания рения в сплаве, так же, как и его понижение до 2-3%, приводит к повышению коэффициента сухого трения по

стали до 0,12-0,15.

Исследования о помощью сканирующего микроскопа показали, что структура псевдосплава серебро-рений представляет собой пористую развитую поверхность серебряной матрицы с включениями рения в виде аморфной пленки окислов, являющихся главным компонентом смазки. Испытания подшипников с покрытием сплавом серебра с рением в условиях высоких температур и атмосферы показали его преимущества перед многими смазочными и износостойкими покрытиями, такими как серебро, хром, никель.

Л и т е р а т у р а

1. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. т. I, М., Металлургиздат, 1962.
2. Патент США, № 3 342.708.
3. "Plating", № 5, 1965.
4. "Инженерная гальванотехника в приборостроении". М., Машиностроение, 1977.
5. Арт. свид. № 528356. БИОТЗ, 1976, № 32.

Л.А.ШУВАХИНА, Н.Ф.ШАРОНОВА

РЕЗУЛЬТАТЫ КОРРОЗИОННЫХ ИСПЫТАНИЙ ПОКРЫТИЙ ИЗ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, НАНЕСЕННЫХ НА ЛАТУНЬ

Известно, что покрытия благородными металлами применяются в основном для улучшения электропроводных свойств или отражательной способности изделий, при этом они должны обеспечивать и защитные свойства по отношению к покрываемому металлу.

В атмосферных условиях благородные металлы устойчивы, однако в тонких слоях они пористы, и сквозь поры покрытия проникают активные компоненты атмосферы, вызывающие коррозию ниже лежащих подслоев или основы [1, 2]. Растворимые продукты коррозии выходят на поверхность покрытий, что вызывает ухудшение их электрофизических свойств и отражательной способности.

С целью исследования изменения декоративных и защитных свойств покрытий из благородных металлов под воздействием внешней

атмосферы были проведены натурные и ускоренные испытания серебряных, золотых и палладиевых покрытий, нанесенных на латунь, марок ЛС-59 и Л-62.

Образцы изготавливались из листового материала толщиной 1-1,5 мм, размером 50x80 мм. Обработка поверхности образцов соответствовала $\nabla 7$.

Испытывались покрытия с толщинами, наиболее часто встречающимися в практике: золотое (3-6 мкм) из цианистого электролита, серебряное (6-12 мкм) из цианистого электролита, палладиевое (3-6 мкм) из аммиачного [3] и комбинированные покрытия: серебро (12 мкм) - палладий (3 мкм), никель (8 мкм) - палладий (3 мкм).

Оценка декоративных и защитных свойств покрытий производилась визуальным методом по проценту поверхности, пораженной коррозией.

На основе анализа состояния внешнего вида покрытий из благородных металлов, нанесенных на латунь и прошедших натурные испытания, можно было выделить три характерных вида коррозионных поражений:

- 1) потеря блеска покрытий и образование на поверхности пассивных пленок радужных тонов (цветов побежалости);
- 2) потемнение покрытий;
- 3) коррозия основы или подслоя.

Натурные испытания проводились на четырех коррозионных станциях ИХ АН СССР, расположенных в сельском и промышленном районах средней полосы, а также в приморских районах Севера и Юга страны [4].

Образцы размещались в негерметичных металлических объемах на подставках, изготовленных из банализированной фанеры (условия эксплуатации в приборах). Коробки устанавливались в жалюзийных будках, имитирующих условия хранения неотапливаемых проветриваемых складов.

Влажность воздуха и температура в будках отличались от условий открытой атмосферы на 2-5% и на 2-3°C соответственно.

Концентрация газовых составляющих в будках мало отличалась от открытой атмосферы, а поверхностная концентрация хлоридов, выносимых с акваторий морей, в будках была примерно на порядок ниже, чем в условиях открытой атмосферы.

Результаты пятилетних испытаний в районах, отличающихся наибольшей коррозионной агрессивностью атмосферы, (в промышленном и Северном приморском) приведены в таблице.

Из таблицы видно, что на серебряных покрытиях пленки радужных тонов появились уже через год испытаний, в дальнейшем интенсивность потемнения покрытий увеличивалась до коричневатого-красно-

то оттенка, занимающего практически всю поверхность. На палладиевых покрытиях потемнение в виде серых точек и пятен в первый год испытаний наблюдалось только в приморском районе. В процессе дальнейших испытаний — общее потемнение поверхности.

На золотых покрытиях изменения цвета и блеска за весь период испытаний не наблюдалось.

Наиболее высокие защитные свойства оказались у серебряных покрытий (толщина 12 мкм). При этом необходимо отметить, что защитные свойства серебряных покрытий в промышленной атмосфере значительно ниже, чем в приморской. Первые точки коррозии латуни появились в промышленном районе через три года испытаний, а в приморском — только через пять лет. После пяти лет испытаний в промышленном районе наблюдалась коррозия на 10–15% поверхности.

Коррозия основного металла на палладиевых и золотых покрытиях появилась через 12–3 года испытаний и после 5 лет составляла 10–15% в промышленном районе и 15–20 — в приморском.

Таким образом, проведенные испытания показали, что однослойные покрытия из благородных металлов по латуни при исследованных толщинах обладают довольно низкими защитными свойствами. Для повышения защитной способности покрытий идти по пути увеличения толщины экономически невыгодно, поэтому в практике широко используются различные многослойные системы покрытий или покрытия сплавами, содержащими до 30% неблагородных металлов, таких, как кобальт, кадмий, сурьма и другие с общей толщиной покрытия 15–18 мкм.

В натуральных условиях проводились испытания двухслойных систем: серебро (12 мкм) — палладий (3 мкм) и никель (18 мкм) — палладий (3 мкм). Более коррозионно-стойкой оказалась система с серебряным подслоем.

Через пять лет испытаний на покрытия серебро-палладий были обнаружены лишь единичные серые точки, редко расположенные по поверхности.

На никель-палладиевых покрытиях после трех лет наблюдались продукты коррозии никеля, занимающие поверхность 5–10%.

Ускоренные испытания проводились в камерах искусственного климата, обеспечивающих автоматическое поддержание заданных параметров на протяжении всего цикла испытаний.

В чистой атмосфере при влажности воздуха 98% и температуре 40°C в течение 56 суток все системы покрытий оставались практически без изменений.

В атмосфере солевого тумана при влажности 98%, температуре 27°C и поверхностной концентрации хлоридов в среднем 800 мг/м² сут, что превышает реально наблюдаемые концентрации более чем на два порядка, испытания проводились в течение 1000 ч.

Результаты натурных испытаний легуни о покрытиях из благородных металлов в городском и пригородном районах в условиях складского хранения в негерметичных металлических ящиках

Покрытие	Москва		Мурманск			
	1 год	3 года	5 лет	1 год	2 года	3 года
Серебро 12 мм	Цвет побелелости по всей поверхности	Общее потемнение поверхности. Коррозия основы в виде белых точек и налета	Потемнение поверхности (коричнево-красного оттенка). Коррозия основы на 10-15% поверхности	Цвет побелелости по всей поверхности	Потемнение поверхности (коричневый оттенок). Остаточная темная точка	Потемнение поверхности (коричнево-красный оттенок). Коррозия основы в виде белых точек на 1% поверхности
Палладий 3-5 мм	Без изменений	Потемнение серо-коричневых точек и пятен до 5% поверхности. Коррозия основы в виде белых точек по всей поверхности	Потемнение точек и пятен до 20% поверхности. Коррозия основы в виде белых точек и пятен на 10-15% поверхности	Потемнение поверхности (коричневый оттенок). Коррозия основы на 15% поверхности	Потемнение поверхности (коричневый оттенок). Коррозия основы на 50% поверхности	Общее потемнение поверхности. Коррозия основы в виде белых точек ϕ 1,2-2 мм (размерно распределенных по поверхности) на 15-20% поверхности
Золото 3-4 мм	Без изменений	Коррозия основы в виде мелких белых точек на 5% поверхности	Коррозия основы в виде белых точек и пятен на 10% поверхности	Без изменений	Коррозия основы в виде белых точек на 10% поверхности	Коррозия основы в виде белых точек и пятен на 15-20% поверхности
Цвет и блеск золотых покрытий не изменился						
Серебро 12 мм палладий 3 мм	Без изменений	Без изменений. На некоторых образцах единичные серые точки	Единичные серые точки и пятна	Без изменений	Без изменений. На некоторых образцах единичные серые точки	Единичные серые точки ϕ до 0,3 мм
Никель 8 мм - палладий 3 мм	Без изменений	Потеря блеска. Коррозия подслоя на 5%	Коррозия подслоя на 10% поверхности	Потемнение поверхности	Потеря блеска. Коррозия подслоя на 3%	Коррозия подслоя на 5%

Следует отметить, что при ускоренных испытаниях в данном режиме первая стадия коррозии, т.е. потеря блеска и образование радужных пленок, не наблюдалась ни на одном покрытии. Потемнение отмечалось только на серебряных покрытиях (в виде бледных серых точек и пятен). В данном режиме наблюдалась в основном коррозия латуни, протекающая в порах покрытий.

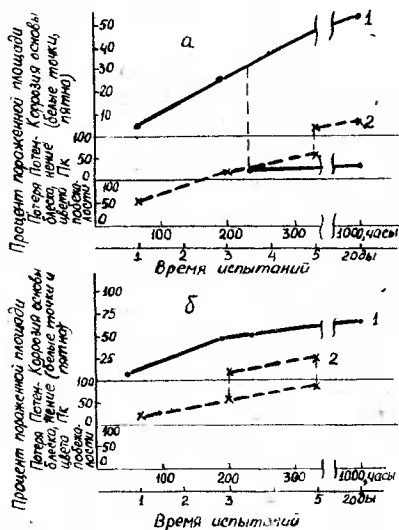


Рис. 1. Изменение коррозионного состояния покрытий:
а - серебряного (12 мкм); б - палладиевого (6 мкм).
1 - при ускоренных испытаниях по режиму: $W = 95\%$,
 $T = 27^\circ C$, $C_{CO_2} = 8.0 \text{ мг/м}^2 \text{ сутки}$; 2 - в ялюзийной будке
Северного приморского района.

На рис. 1, 2 представлены результаты ускоренных испытаний в виде кинетических кривых, показывающих характер и развитие коррозионных процессов во времени. Здесь же для сравнения приведены и кривые, полученные в натуральных условиях в будке Северной коррозионной станции.

На рис. 1а приведены результаты коррозионных изменений серебряных покрытий с толщиной слоя серебра 12 мкм. Через двое суток испытаний на покрытии было отмечено появление продуктов коррозии латуни, потемнение покрытия в виде серых точек и пятен наблюдалось только через 250 ч. Из этого следовало, что характер потемнения покрытия при ускоренных и натуральных испытаниях отличался. Одинаковая степень коррозии основы наблюдалась через 30 ч ускоренных испытаний и через 5 лет натуральных.

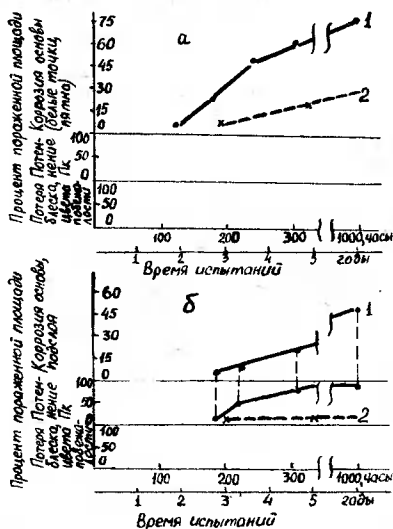


Рис. 2. Изменение коррозионного состояния покрытий:
 а - золото (8 мкм), б - серебро (12 мкм) - палладий (3 мкм)
 1 - при ускоренных испытаниях по режиму: $W = 95\%$, $T = 27^\circ C$, $C_{O_2} = 800 \text{ мг/м}^2 \text{ сутки}$; 2 - в жидкой среде Северного приморского района.

На рис. 1б показаны кривые изменения коррозии палладиевых покрытий с толщиной 6 мкм. Потемнения покрытий при ускоренных испытаниях не наблюдалось, а коррозия основы через 150 ч ускоренных испытаний и через пять лет натуральных была одинаковой.

На рис. 2а представлены кривые коррозии золота с толщами 4-6 мкм. Можно видеть, что как в натуральных, так и при ускоренных испытаниях характер коррозионных разрушений идентичен. Изменения цвета и блеска покрытий не наблюдалось ни при ускоренных, ни при натуральных испытаниях. Одинаковая степень разрушения наблюдалась за 150 ч ускоренного режима и за 5 лет испытаний в натуральных условиях. Коэффициент ускорения, рассчитанный из отношения продолжительности натуральных испытаний в Северном приморском районе и ускоренных испытаний, равен 290.

Коррозионное поведение покрытия серебро (12 мкм) - палладий (3 мкм) можно видеть из рис. 2б. Начало коррозии этих покрытий фиксировалось через 200 ч ускоренного режима испытаний и через три года испытаний в натуральных условиях.

При ускоренном режиме наряду с появлением небольшого потемнения в виде отдельных серых точек наблюдалась коррозия подслоя, и

через 1000 ч испытаний до 3% поверхности образца было покрыто продуктами коррозии. В натуральных условиях на протяжении пяти лет коррозии основы не наблюдалось. Таким образом, 200 ч ускоренных испытаний могут дать гарантию сохранности этих покрытий в течение пяти лет и более.

В изделиях для электрических контактов в большинстве случаев используются многослойные покрытия из благородных металлов типа серебро (12 мкм) – палладий (3 мкм), серебро (12 мкм) – палладий (3 мкм) – золото (3 мкм), никель (3 мкм) – палладий (3 мкм) – золото (3 мкм) и др.

Были проведены сравнительные ускоренные испытания этих видов покрытий с целью определения наиболее коррозионно-стойкой системы. Испытания проводились во влажной атмосфере, содержащей сернистый газ в количестве 10 мг/м^3 , и в среде, содержащей сероводород в количестве 1 мг/л .

Несмотря на высокую концентрацию сернистого газа, превышающую более чем на два порядка реально наблюдаемые в атмосфере концентрации, после 120 ч испытаний все системы покрытий имели незначительные изменения в виде небольшого потускнения поверхности. В натуральных условиях промышленного района (см. таблицу) за пять лет испытаний на системе серебро (12 мкм) – палладий (3 мкм) также были отмечены лишь единичные точки потемнения покрытия.

После испытаний в среде сероводорода было обнаружено интенсивное потемнение покрытий и изменение переходных сопротивлений. По изменению величины переходного сопротивления и состоянию внешнего вида покрытия распределились в следующий ряд: серебро (12 мкм) – палладий (3 мкм) – золото (3 мкм), никель (3 мкм) – палладий (3 мкм) – золото (3 мкм), серебро (12 мкм) – палладий (3 мкм) – в порядке уменьшения коррозионной стойкости.

В ы в о д ы

1. Однослойные покрытия благородных металлов (серебро, палладий, золото), нанесенные на латунь, при толщине серебра 12 мкм, палладия 3–6 мкм и золота 3–4 мкм, обладают низкими защитными свойствами. При испытаниях в натуральных условиях в неотапливаемых проветриваемых складских помещениях на этих покрытиях наблюдалась коррозия латуни уже через три года испытаний.

2. Из всех исследованных покрытий наиболее высокими защитными свойствами (по данным ускоренных и натуральных испытаний) обладает двухслойное покрытие серебро (12 мкм) – палладий (3 мкм), которое в течение пяти лет во всех климатических районах сохранилось практически без изменений.

3. 56-суточные испытания в чистой влажной атмосфере при температуре 40°C не дают возможности судить об изменениях декоративных и защитных свойств покрытий из благородных металлов в натуральных условиях.

4. Испытания в атмосфере солевого тумана уже после 200 ч позволяют провести корреляцию между результатами ускоренных и натуральных испытаний.

5. Защитные свойства покрытий благородными металлами воспроизводятся при ускоренных испытаниях вполне удовлетворительно.

Декоративные свойства (потеря блеска, потемнение) при ускоренных испытаниях в среде солевого тумана и в атмосфере, содержащей сернистый газ, изменяются незначительно. Для интенсификации процессов пассивации покрытий, которые вызывают потемнение благородных металлов, необходимо в испытательную среду вводить дополнительные компоненты.

Л и т е р а т у р а

1. Вячеславов П.М., Грилихес С.Л. и др. Гальванотехника благородных и редких металлов, Л., "Машиностроение", 1970.
2. Шульпин Г.П., Флеров В.Н. Защита металлов, 1971, 7, 319.
3. ГОСТ 9.047-75.
4. Беруштите Г.К., Кларк Г.Б., Коррозионная устойчивость металлов и металлических покрытий в атмосферных условиях, М., "Наука", 1971.

Э.Д.КОЧМАН, В.А.ИЛЬИН

ХИМИЧЕСКОЕ СЕРЕБРЕНИЕ ИЗ ЦИТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Химическое серебрение находит широкое применение для защитно-декоративной отделки металлов, увеличения поверхностной электропроводности, в производстве зеркал и для других целей. Толщина получаемого слоя обычно невелика и составляет 0,1-0,3 мкм. В литературе описано большое количество составов для химического серебрения, однако большинство из них обладает общим недостатком - неустойчивостью, вследствие чего готовить их необходимо только непосредственно перед процессом [1]. Применяемые наиболее часто аммиачные растворы из-за возможности образования гребучего серебра

взрывоопасны, поэтому при работе с ними нужно соблюдать большую осторожность. Известны также цианистые растворы, обладающие большой ядовитостью, и ряд других [2, 3]. С целью избежания необходимости работы с токсичными растворами предлагались различные нецианистые составы, в том числе с широгаллолом и триэтаноламином в качестве восстановителя. Для них характерна очень маленькая скорость осаждения; в случае триэтанолamina, например, для получения приемлемого по толщине осадка необходимо затратить 20-25 час [4].

В настоящей работе описывается нетоксичный раствор, дающий плотные, мелкокристаллические серебряные покрытия толщиной 0,4-0,5 мкм, которая наращивается примерно за 30 мин. Раствор прост по составу (состоит из свежеосажденной закиси серебра, лимонной кислоты и тиомочевины) и легко корректируется. Для его приготовления растворяют в небольших количествах дистиллированной воды навески азотнокислого серебра, лимонной кислоты и тиомочевины так, чтобы общий объем растворов двух последних не превышал $\frac{3}{4}$ расчетного. К раствору азотнокислого серебра при перемешивании приливают небольшой избыток 20%-ного раствора едкого кали, имеющего температуру 18-25°C. При этом выпадает темно-серый осадок закиси серебра, который сразу же 3-4 раза декантируют дистиллированной водой, после чего приливают к нему при непрерывном перемешивании горячий (60-70°C) раствор лимонной кислоты. Перемешивание продолжают до перехода темно-серого осадка в белый (10-15 мин), затем смесь охлаждают до комнатной температуры, приливают к ней раствор тиомочевины и перемешивают до полного растворения осадка. Приготовленный раствор, pH которого в дальнейшем практически не изменяется, фильтруют через плотный фильтр и доводят до расчетного объема. Его оптимальный состав следующий (г/л):

Закись серебра	18-36
Лимонная кислота	60-240
Тиомочевина	40-80

Осаждение на медные и латунные изделия серебряных покрытий, которые хорошо сцеплены с основой, ведут при комнатной температуре с перемешиванием. Раствор может неограниченно долго храниться до многократной эксплуатации и после нее. Истощение его не ведет к выходу из строя, а лишь к более медленной работе, причем качество осадков несколько не ухудшается.

Как видно из рис. 1, 2, скорость наращивания серебра мало зависит от концентрации растворов. При перемешивании максимальная толщина достигается быстрее, а повышение температуры оказывает существенное влияние лишь до 30°C.

Описанный раствор химического серебрения хорошо зарекомендовал себя при восстановлении олова серебра на отдельных участках

ювелирных изделий, где серебро уже стерлось. Это тем более важно, когда готовое ювелирное изделие, подлежащее ремонту, нежелательно погружать в агрессивные растворы предварительной подготовки.

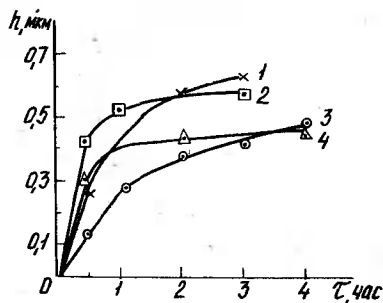


Рис. 1. Влияние концентраций раствора и перемешивания на скорость химического серебрения. Состав растворов (г/л): 1, 2 - $Hg - 38$, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O - 240$, $(NH_4)_2CS - 80$; 3, 4 - то же разбавлено в 2 раза; 1, 3 - с перемешиванием; 2, 4 - без перемешивания; pH - 2,2; температура $25^\circ C$.

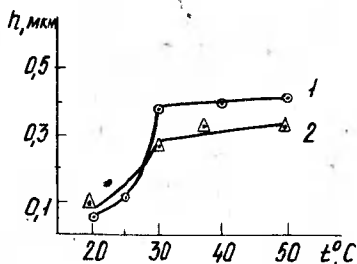


Рис. 2. Влияние температуры на скорость осаждения серебра. 1 - с перемешиванием, 2 - без перемешивания. Состав раствора (г/л): $Hg - 38$, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O - 120$, $(NH_4)_2CS - 80$; pH - 2,2; время осаждения 30 мин.

Л и т е р а т у р а

1. Латагуев В.И., Ганай Г.Н., Денисов А.Д. Металлические покрытия химическим способом. Барнаул, Алтайское кн. изд., 1938.
2. Вячеславов П.М. и др. Гальванотехника благородных и редких металлов. Л., "Машиностроение", 1973.
3. Никандрова Л.И. Химические способы получения металлических покрытий. М. - Л., "Машиностроение", 1971.

А.ВАНКЛИС, О.ДЕМОНТАЙТЕ

ХИМИЧЕСКОЕ СЕРЕБРЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИКОВ ИЗ СТАБИЛЬНОГО РАСТВОРА

Применяемые на практике аммиачные растворы химического серебрения являются нестабильными. Путем введения добавок их стабильность может быть увеличена, однако избежать реакции восстановления в объеме не удастся [1].

С целью получения более стабильных растворов химического серебрения был испытан более устойчивый цианидный комплекс $\text{Ag}(\text{I})$. Покрытия хорошего качества из цианидных растворов были получены при использовании в качестве восстановителя гидразингидрата.

Осаждение серебра начинается при концентрациях NaOH более 0,5 М и N_2H_4 более 3 М, увеличение их концентраций увеличивает скорость серебрения и сильно уменьшает стабильность раствора.

Избыток свободных ионов CN^- увеличивает стабильность раствора, в то же время резко уменьшая скорость серебрения. Однако полностью стабильных растворов составить не удалось.

Введение в рассматриваемый раствор даже небольших количеств унитиола (2,3 - димера пропансульфоната Na) позволяет существенно увеличить его стабильность. При определенном соотношении компонентов раствора получаются полностью стабильные растворы химического серебрения [2, 3].

Скорость осаждения серебра в растворах с унитиолом остается довольно высокой - порядка 1-3 мк/ч (см. таблицу). При введении унитиола скорость может даже увеличиться - в таком случае зависимость скорости серебрения от концентрации унитиола проходит через максимум.

Стабильность растворов обеспечивается присутствием в них, наряду с унитиолом, достаточного избытка свободного цианида. Так, при постоянном соотношении $[\text{CN}^-] : [\text{Ag}(\text{I})] = 3,2$ растворов, содержащие N_2H_4 - 6 М, унитиола - $3 \cdot 10^{-5}$ М и $\text{Ag}(\text{I})$ - 30-50 мМ, стабильны в течение продолжительного времени, а содержащие 10 и 5 мМ $\text{Ag}(\text{I})$ - лишь соответственно 30 и 15 мин. Уменьшение стабильности в данном случае связано с уменьшением концентрации свободных CN^- .

Благодаря стабилизирующему действию свободных CN^- исследуемые

растворы при достаточно интенсивном серебрении в ходе процесса становятся более стабильными. Если выпадение Ag в объеме не происходит в первые 30-40 мин, то накопление свободных CN^- предупреждает разложение раствора в дальнейшем.

Характеристики процесса серебрения ($[N_2H_4] = 6 \text{ М}$, $[NaOH] = 1,5 \text{ М}$, продолжительность опыта - 1 ч)

Температура, °C	Концентрация, М			Средняя скорость серебрения, мкм/ч
	$Ag(I)$	$NaCN$	унитиол. 10^{-5}	
40	0,03	0,10	1	1,1
	0,03	0,10	2	1,5
	0,03	0,10	3	0,9
	0,03	0,10	4	0,8
	0,05	0,16	3	1,1
	0,05	0,16	0	0,6 ^{x)}
50	0,05	0,13	3	2,5
	0,05	0,14	3	2,5
	0,05	0,16	3	2,2
	0,10	0,32	4	2,7
	0,10	0,32	0	4,3 ^{x)}
60	0,05	0,16	3	3,1
	0,05	0,16	4	3,2

x) Раствор нестабилен

Полностью стабильные растворы получены и при применении в качестве стабилизирующей добавки роданида. Скорость серебрения в таком случае составляет около 1,5 мкм/ч.

Во время серебрения количество свободных ионов CN^- в растворе увеличивается, что вызывает понижение скорости серебрения. Чтобы скорость оставалась довольно высокой, необходимо восполнить содержание $Ag(I)$ без увеличения концентрации CN^- .

В поисках метода корректирования раствора серебрения по $Ag(I)$ было испытано введение $Ag(I)$ в раствор путем анодного растворения серебра. Надо отметить, что такой способ корректировки является в данном случае единственно возможным, так как при введении раствора $AgNO_3$ происходит моментальное разложение раствора серебрения.

При анодной поляризации Ag в растворе, содержащем CN^- и N_2H_4 , могут протекать две анодные реакции - окисления N_2H_4 и растворение Ag . Измерение выхода по току растворения Ag показало, что в растворе серебрения, содержащем 0,03-0,06 М свободных CN^- , при

0,5–1 мА/см² он достаточно высокий (50–60%). Для проведения опытов по корректированию использовали термостатируемую ячейку ЯСЭ-2, в качестве анода применяли пластинку из Ag марки 999,9 величиной 3x4 см; катодом олулил Ag-электрод малого размера, отделенный от основного раствора пористой стеклянной диафрагмой. Осаждение покрытий проводили на пластинках матированного стекла (20 см²).

При анодном растворении серебра со скоростью, равной скорости его химического осаждения, можно длительное время сохранять постоянную концентрацию ионов серебра в растворе. Таким непрерывным методом, например, из раствора, содержащего (М): AgNO₃ – 0,06, KCN – 0,16, NaOH – 1,5, унитиол – 3·10⁻⁵, гидразингидрат – 6, при 50°C за 5 ч осаждается покрытие толщиной в 9 мкм.

Для длительного сохранения такой скорости необходимо периодически в раствор добавлять гидразин, щелочь, унитиол. По приближенным данным, по осаждению из 1 л раствора ~10 г Ag, оледует ввести в раствор ~0,5 М N₂H₄ и ~0,2 М OH⁻. Унитиол необходимо добавлять чаще 2/3 его первоначального содержания по осаждению из 1 л раствора 2 г Ag. Из указанного раствора (50 мл) в течение 30 ч осаждено 1,7 г Ag, что более трех раз превышает начальное его содержание в данном объеме. Средняя скорость серебрения составила 2 мкм/ч.

Количество Ag (I) в растворе можно контролировать по весу анода. Однако при долгой работе раствора образуется некоторое количество шлама, что затрудняет расчет концентрации Ag (I). Определение Ag (I) можно проводить после восстановления его до металла. Для этого к некоторому количеству раствора добавляется такой же объем концентрированной (20 М) N₂H₄·H₂O и нагревается до кипения. Выпавший осадок Ag отделяется, и количество Ag определяется известными методами.

Количество гидразина определяется путем иодометрического титрования. Вследствие высокого содержания гидразина присутствие Ag (I) и CN⁻ существенного влияния на анализ не оказывает.

Покрытия из рассматриваемого раствора можно наносить на матовое стекло, кварц, керамику, пластмассы. Перед серебрением поверхность диэлектрика активируется, например, в растворах SnCl₂ (10 г/л SnCl₂·H₂O + 5 мл/л конц. HCl) и AgNO₃ (10 г/л).

Из изложенного можно сделать следующие выводы:

1. Полностью стабильный раствор химического серебрения (скорость осаждения Ag – 2–3 мкм/ч) можно составить с использованием цианидного комплекса Ag (I), гидразина и стабилизирующих добавок.

2. При корректировании содержания Ag (I) путем анодного растворения серебра, растворы серебрения могут работать длительное время.

Л и т е р а т у р а

1. Вашкялис А.Ю., Демонтайте О.Д. Труды АН Лит. ССР, сер. Б, 4(101), 3, (1977).
2. Авт. овид. № 451803, БИОТЗ, 1974, № 44.
3. Вашкялис А.Ю., Демонтайте О.Д. Труды АН Лит. ССР, сер. Б, 4(89), 23, (1975).

Я.И.БАЛЬСКИЕНЕ, Г.ЖЕЛИС

СЕРЕБРЕНИЕ КРЕМНИЯ ИММЕРСИОННЫМ СПОСОБОМ

Применение известных растворов для нанесения Ag покрытий на кремний химическим способом затруднительно, во-первых, потому, что растворы серебрения мало стабильны, и скорость образования покрытий невелика, во-вторых, потому, что растворы, применяемые для химического серебрения, щелочные, кремний же в щелочных растворах растворяется, что ведет к уменьшению сцепления основы с покрытием.

В данной работе рассмотрена возможность приготовления более стабильных и производительных растворов серебрения, используя для этой цели иммерсионный способ нанесения покрытий.

Растворы серебрения готовили на основе роданидного комплекса и фторида. Для исследований применяли раствор, содержащий, г/л (М): AgNO_3 - 5 (0,029), KCN - 0-300 (0-3,18), NaF - 0-90 (0-2,16), который приготавливали следующим образом: необходимое количество AgNO_3 растворяли в водном растворе KCN , добавляли NaF и разбавляли дистиллированной водой до определенного объема. pH растворов корректировали введением щелочи или кислоты. Основные опыты проводили при температуре 50°C , продолжительность опытов 10 мин. Для приготовления растворов применяли реактивы квалификации "х.ч." или "ч.д.а.". Основой для нанесения покрытий служили кремниевые пластинки, площадь поверхности которых - 20 см^2 . Перед нанесением покрытия пластинки обезжиривали в растворе, содержащем азотную кислоту и хромовый ангидрид. Плотность загрузки $4\text{ дм}^2/\text{л}$ (рабочий объем 50 мл). Растворы во время опытов не перемешивали, рабочую температуру поддерживали термостатированием. Скорость образования покрытий определяли весовым способом. Толщину покрытий рас-

считывали по формуле:

$$\ell = \frac{m \cdot 10000}{d \cdot S}$$

где m — масса покрытия, г, d — плотность покрытия, г/см³
($A_{Ag} = 10,5$), S — площадь образца, см².

Для определения оптимальных условий осаждения, состава раствора серебрения и качества покрытий была исследована зависимость скорости образования покрытий от концентрации основных компонентов раствора, температуры осаждения и pH среды.

В результате исследования зависимости скорости образования покрытий от концентрации лиганда ионов $Ag(I)-CNS^-$ установлено, что при концентрации $KCNS < 0,5$ М в растворе образуется осадок, по-видимому, соли $Ag(I)$. При более высоких концентрациях роданида образуются полностью растворимые роданидные комплексы серебра (I), а скорость образования покрытий в интервале концентраций $KCNS$ от 1,03 до 3,03 М является постоянной величиной и равняется 0,5 мкм/10 мин; при еще более высоких концентрациях роданида скорость образования покрытий уменьшается, и при концентрации $KCNS$ равной 6,18 М образование серебряного покрытия прекращается полностью. В отсутствие лиганда CNS^- серебро осаждается в виде рыхлого слоя, который легко отрывается от поверхности образца и плавает в объеме раствора.

Изучение зависимости скорости осаждения покрытия от концентрации NH_4F показало, что в интервале концентрации его от 0 до 0,02 М серебряные покрытия не образуются, а при более высоких концентрациях скорость образования покрытий увеличивается: при 0,4 М она равна 0,5 мкм/10 мин, а при 2,2 М возрастает до 1,2 мкм/10 мин. Следует отметить, что при более высоких концентрациях NH_4F , чем 0,4М, покрытия получаются более пористыми.

При использовании вместо CNS^- другого лиганда $Ag(I)-S_2O_3^{2-}$ покрытия на кремний получить не удалось.

Серебрение не протекает и при замене F^- ионами OH^- , которые также способствуют растворению кремния.

Скорость образования Ag покрытий зависит от pH раствора (рис. 1 кр. 1). Покрытия с максимальной скоростью образуются при значении pH раствора, равном 3-4, при увеличении pH скорость падает и при pH, равном 6, покрытия практически не образуются. По-видимому, при уменьшении $[H^+]$ замедляется растворение кремния, вследствие которого происходит иммерсионное осаждение Ag .

Малая скорость образования Ag покрытий при малых значениях pH, видимо, связана с частичным растворением образующегося Ag .

Изучение влияния температуры раствора на скорость образования покрытий показало (рис. 1 кр. 2), что в интервале 20 - 40°C

скорость осаждения Ag возрастает линейно, далее с ростом температуры увеличивается незначительно, а выше $60^{\circ}C$ уменьшается. Это обусловлено вторичными процессами, протекающими на поверхности, может быть с тем же растворением.

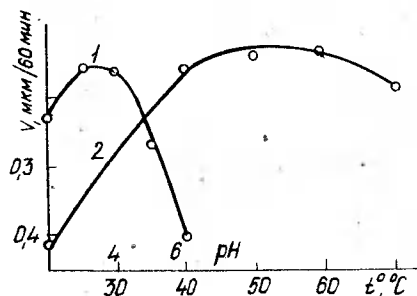


Рис. 1. Зависимость скорости образования покрытий от 1 - pH (при $40^{\circ}C$) и 2 - температуры (pH = 3,0) раствора, г/л:
А O_3 - 5, КС - 100, а - 5.

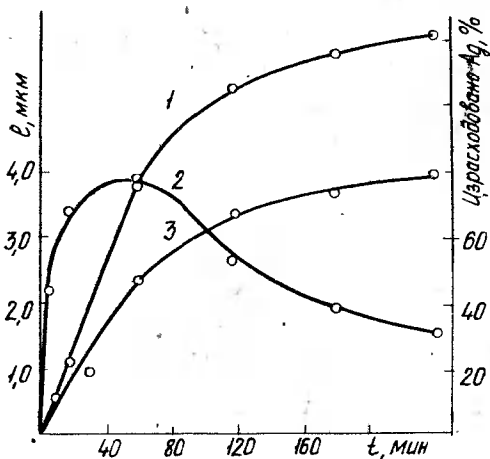


Рис. 2. Кинетика (1) и скорость образования покрытия (2), кинетика расхода (3). Состав раствора указан на рис. 1.

Изучение кинетики нанесения Ag покрытий показало, что с течением времени, вплоть до 60 мин, масса образовавшегося покрытия возрастает линейно (рис. 2 кр. 1), далее масса покрытия увеличивается, но скорость падает (рис. 2, кр. 2). Уменьшение скорости осаждения обусловлено уменьшением содержания серебра в растворе

(рис. 2 кр. 3), но это не является единственной причиной, так как по истечении 240 мин добавление $Ag(I)$ до начальной концентрации не восстанавливает скорости осаждения до первоначальной. Первоначальной скорости можно достичь лишь добавлением NaF до исходной концентрации и корректировкой pH раствора до исходного значения, так как значение pH раствора по мере расхода $Ag(I)$ уменьшается (рис. 3).

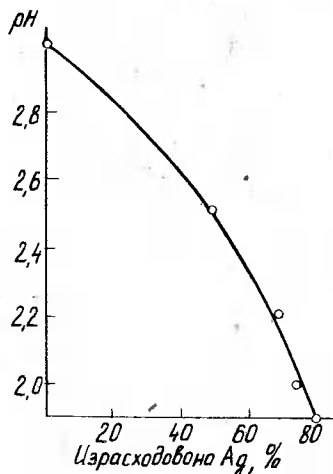
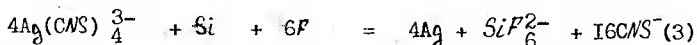
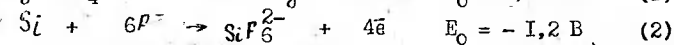
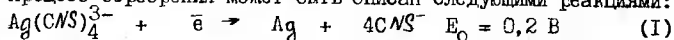


Рис. 3. Изменение значения pH раствора в зависимости от расхода серебра (состав раствора приведен на рис. 1).

Описанные опыты показали, что по мере увеличения толщины осажденного Ag покрытия не наблюдается блокирования поверхности кремния, которое должно было бы заметно уменьшить скорость образования покрытия.

Процесс серебрения может быть описан следующими реакциями:

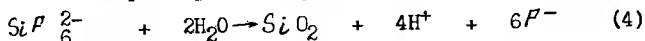


Высокий потенциал реакции (3) $-E_0 = 1,4 \text{ В}$ свидетельствует о реальной возможности протекания реакции (3), во время которой образуются серебряные покрытия.

Были измерены потенциалы кремния во время протекания процесса серебрения в раствора следующего состава (М): $KCNS - 0,12$, $NaF - 1,3$, $AgNO_3 - 0,029$ при температуре 50°C и pH 3,0. Опыты

показали, что потенциал с течением времени изменяется в положительную сторону, например, в начале процесса он равен - 10 мВ (по н.в.э.), а по истечении 20 мин + 30 мВ. Значение потенциала в отсутствие ионов А (I) в описанном растворе равно - 250 мВ.

При более длительном использовании раствора наблюдается накопление осадка в растворе. Осадок состоит из SiO_2 , которое может образоваться при гидролизе SiF_6^{2-} - по схеме:



Накоплению SiO_2 в данном случае способствует уменьшение концентрации ионов F^- . В опытных растворах ионы F^- расходуются при взаимодействии с кремнием.

В ы в о д ы

1. Для получения Ag покрытий на кремнии иммерсионным способом следует применять раствор следующего состава (г/л): $AgNO_3$ - 5, $KCNs$ - 100, NaF - 5, pH 3-4, температура 40°C.

2. Раствор серебрения стабилен, выделение $Ag(I)$ из раствора до 80%. Скорость образования покрытия 0,5 мкм/10 мин.

3. Раствор во время опыта можно корректировать введением ионов $Ag(I)$ и F^- .

П.А.КУЗЬКИС, Т.Ю.ЯНКАУСКАС

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛИРОВАНИЕ СЕРЕБРА

Электрохимическое полирование металлов является одним из наиболее прогрессивных методов металлообработки. В случае электрохимического полирования анодное растворение металла происходит таким образом, что уменьшается степень шероховатости полируемой поверхности, и она становится гладкой и блестящей. Интерес к этому методу отделки металлов значительно возрос, когда выяснилось, что электрохимически отполированная поверхность имеет ряд преимуществ перед механически отполированной поверхностью. В результате такой обработки не только повышается чистота поверхности металла, но и округляются оставшиеся микровыступы. В связи с этим, повышается отражательная способность поверхности, понижается коэффициент трения. Обработка металлов данным способом позволяет доволь-

но точно контролировать толщину снимаемого слоя, а снятое количество металла осаждается на катоде, или остается в электролите, что особенно важно в случае полирования серебра. Электрополированная поверхность обладает также повышенной коррозионной стойкостью.

Электрохимическое полирование серебра в цианидных электролитах

Первооткрывателем явления электрохимического полирования является русский исследователь Е.Ипитальский. В 1913 г. ему была выдана Привилегия на полирование серебра в цианидном электролите серебра. Следующие сведения о полировании серебра стали поступать лишь в 50-е годы. В основном это были также цианидные электролиты, примерно следующего состава, г/л [1,2]:

AgCN 20 - 60, KCN 30 - 50, K_2CO_3 0 - 40.

Полирование ведется постоянным током, напряжение на ванне несколько вольт. Для повышения эффективности процесса рекомендуется перемешивание электролита [3], применение реверсного тока [4, 5]. Известны добавки, улучшающие качество полирования: железистосинеродистый калий [6], перосульфат аммония [7], фтористый калий [8], глицерин, флавософин и этилендиаминтетраацетат калия [9], тиосульфат натрия [10], роданистый калий [12].

Основными недостатками большинства перечисленных электролитов является сравнительно долгое время полирования - около 10 мин, необходимость точно поддерживать определенную плотность анодного тока или очень точную регулировку катодных и анодных импульсов (до 0,01 с) при полировании реверсным током.

На основе проведенных опытов можно предложить несколько модифицированный способ полирования серебра в цианидных электролитах, который повышает скорость полирования, расширяет диапазон применяемых плотностей анодного тока. Цель достигается тем, что серебряный или посеребренный образец обрабатывается в электролите, моль/л: AgCN 0 - 0,3; KCN (N/CN) 0,2 - 0,6; K_2CO_3 0,1 - 0,4.

Полирование ведется анодным импульсным током. Начальная плотность тока i_a составляет 20 - 200 А/дм². Продолжительность импульса тока $\tau_{\text{им}}$ - 0,3 - 3 с, интервал времени между импульсами $\tau_{\text{ин}}$ - 5 - 10 с. При выборе конкретного режима полирования необходимо учесть следующее: время импульса зависит от i_a , продолжительность интервала - от концентрации свободного цианида. При работе в режиме высоких i_a , $\tau_{\text{им}}$ должно быть короче, чем в случае

низких i_a . Повышение концентрации свободного цианида способствует уменьшению $\zeta_{ин}$.

В правильности выбора режима полирования нетрудно убедиться, наблюдая за полируемым образцом: во время импульса образец должен покрыться белой пассивирующей пленкой, а во время интервала между импульсами образовавшаяся пленка должна полностью раствориться. Отдельными опытами установлено, что в состав пленки входит преимущественно Ag_2CN .

Для отполирования серебра данным способом необходимо произвести 4 - 8 импульсов тока. Температура электролита - комнатная, катоды - серебряные или из нержавеющей стали. Класс чистоты полученной поверхности - γ IO.

Данный способ пригоден для полирования серебра и в обычных электролитах серебра.

Электрохимическое полирование серебра в нецианидных электролитах

Токсичность цианидных солей заставляет разрабатывать нецианидные электролиты не только для электроосаждения серебра, но и для его полирования. Одним из первых предложенных таких электролитов является тиосульфатный электролит [12]. Известен также и тиосульфатно-ацетатный электролит [13]. Предложено пирофосфатно-аммиачный, бифталатный и несколько кислых электролитов: на основе хлорной кислоты [14], плавиковой и ортофосфорной кислот [15], борной кислоты и аммиака [16]. Однако ни один из перечисленных электролитов не может успешно конкурировать с цианидными электролитами. Авторами статьи разработан роданидный электролит для электрохимического полирования серебра анодным импульсным током. Полирование в растворе любого хорошо растворимого в воде роданида (2 - 4 моль/л) ведется импульсами анодного тока продолжительностью - 0,2 - 4 с. Плотность анодного тока - 20 - 250 А/дм², время интервала между импульсами - 5 - 20 с, число импульсов 3 - 7 [17].

Отполированная данным способом поверхность серебра обладает общей отражательной способностью до 95%. Класс чистоты - γ IO. Толщина снимаемого слоя - не более 4 мкм. Рассеивающая способность электролита по формуле Хитля - 92 - 95%. Шлам в ванне образуется за счет порожникообразного выделения серебра на катоде. Наличие шлама на качество полирования не отражается. Электролит довольно устойчив и самопроизвольного шламообразования не наблюдалось. При необходимости корректировка электролита производится добавлением рассчитанного количества роданида. Отполированная данным способом

поверхность серебра отличается повышенной стойкостью к потускнению по сравнению с механически отполированной поверхностью.

Полирование серебра в данном электролите также связано с периодическим образованием и растворением пассивирующей пленки, в состав которой входит преимущественно $AgSCN$. Качество полирования зависит в основном от правильного выбора значений $\zeta_{им}$ и $\zeta_{ин}$. Для выбора правильного $\zeta_{им}$ (с) в зависимости от i_a (A/dm^2), получена следующая эмпирическая формула:

$$\zeta_{им} = \frac{K}{i_a} \quad (1)$$

где $K = 70 - 200$.

В случае высокой концентрации роданида целесообразнее вставить значения "K" ближе к 200, а при меньших концентрациях роданида - ближе к 70. Следует отметить, что эффективность полирования лучше, когда процесс ведется в более концентрированном растворе.

Продолжительность интервалов между импульсами должна быть такой, чтобы образовывавшаяся пленка на аноде успела бы полностью раствориться. $\zeta_{ин}$ (с) зависит в основном лишь от концентрации роданида (моль/л) и для правильного его выбора можно воспользоваться следующей эмпирической формулой:

$$\zeta_{ин} = \frac{K}{[SCN^-]^2} \quad (2)$$

где $K = 100$.

В каждом конкретном случае продолжительность импульса и интервала легко определить и наблюдая за анодом: во время импульса анод должен покрываться белой пассивирующей пленкой, а во время интервала образовывавшаяся пленка должна полностью раствориться.

В период работы электролита в нем появляется роданидный комплекс серебра. Концентрация его будет возрастать, так как в начале работы электролита на катоде происходит выделение водорода. При достижении определенной концентрации тетрароданаргентата в электролите на катоде выделяется металлическое серебро (для этого необходимо, чтобы площадь катода была бы в 20 - 50 раз больше анода), и концентрация роданидного комплекса станет незначительной. В том случае, когда концентрация роданида близка 2 моль/л, необходимо произвести корректировку электролита, так как один ион серебра связывает четыре иона роданида, а комплексные анионы в анодном процессе не участвуют. Очевидно, что начальная концентрация раствора 4 моль/л дает возможность работать без корректировки более длительное время. Исследования показали, что для стабилизации электролита при его составлении целесообразно ввести $AgNO_3$ в количестве 0,2 - 0,3 моль/л и, соответственно, повышенное количество роданида.

Установлено, что в роданидном электролите можно полировать и сплав $Ag - Sb$ (до 3% Sb).

Описанные электролиты в своем составе имеют поверхностно-активные анионы. В отдельных случаях, например, для научно-исследовательских целей применение таких растворов нежелательно. Разработанный авторами аммиачно-нитратный электролит этого недостатка не имеет. Состав предлагаемого электролита, моль/л :

N_{aOH} 1,5 - 3,5; $N_{H_4}NO_3$ 3,5 - 7,5; $i_a = 9 - 22 \text{ А/дм}^2$,
= 0,5 - 1,5 мин.

Анодная плотность тока, при которой происходит полирование, зависит от концентрации исходных компонентов (см. таблицу).

$C N_{aOH}$, моль/л	$C N_{H_4}NO_3$, моль/л	i_a , А/дм ²
1	2	3
2,5	4,0	17 - 18
2,5	5,5	15 - 16
2,5	7,0	13 - 14
1,5	6,25	9 - 10
2,0	6,25	11 - 12
2,5	6,25	14 - 15
3,5	6,25	19 - 20

Отдельными опытами установлено, что i_a , при которой происходит полирование, несколько меньше некоторого анодного предельного тока. Анодный предельный ток обусловливается образованием пассивирующей пленки из Ag_2O на аноде. Найдено, что в условиях полирования на аноде также образуется пассивирующая пленка незначительной толщины.

Следует отметить, что при эксплуатации этого электролита в нем накапливается аммиачный комплекс серебра, из-за чего уменьшается i_a , при которой происходит полирование. Класс чистоты отполированной поверхности данным способом - $\nabla 10$, отражательная способность - до 93%.

В ы в о д ы

1. Для ускорения процесса электрохимического полирования серебра в цианидных электролитах целесообразно применять анодный импульсный ток высокой плотности. Процесс полирования связан с периодическим образованием и растворением пассивирующей пленки из $AgCN$.

2. Применяя анодный импульсный ток, серебро можно полиро-

вать электрохимически и в роданидных электролитах. Процесс полирования связан с периодическим образованием и растворением пассивирующей пленки из AgCNS .

3. Процесс полирования серебра в аммиачно-нитратных электролитах связан с формированием "первичной" пленки из Ag_2O . Режим полирования в этих электролитах строго зависит от концентрации компонентов электролита.

Л и т е р а т у р а

1. Тетарт В. Электрохимическое и химическое полирование металлов, М., Изд. иностр. лит., 1957.
2. Грилхес С.Я., Полирование, травления и обезжиривание металлов, М., "Машиностроение", 1971.
3. Benington H., Decker R., *Techn. Rundschau*, 48, 29 (1956).
4. Turner R. D., Пат. Канады, № 451204 (1948).
5. Sullivan P., Пат. США, № 2661330 (1953).
6. Yamaguchi J., Tajima S., Пат. Японии, № 175461 (1948).
7. Migishi J., Kitano J., Пат. Японии, № 181118 (1949).
8. Ramachandran S., Jayakrishnan P., *Electroplating and Metal Finish*, 19, 101, (1966).
9. Pretner K., Заявка ФРГ, № 2249249 (1974).
10. Ruthner O., Пат. Австрии № 169085 (1951).
11. Kaikazis V., Glemza A., *Chemijos pramonė*, № 5, p. 14, Vilnius 1961.
12. Никулин В.Н., Цыпин М.З., *ЖПХ*, 33, № 2, 469 (1960).
13. Babane-Broudy R., Russe B., *Metaux*, 39, 343, (1964).
14. Попилов Л.Я., Зайцева Л.П. Электрополирование и электротравление металлографических шлифов, М., "Металлургияиздат", 1963.
15. Couch D.E., Brenner A., Пат. США, № 2740755 (1956).
16. Furukawa T., *Electrochem. J. Soc. Japan*, 19, 372, (1950).
17. Янкаускас Т.Ю., Кузнецов П.А., Кайнарис В.А., Авт. свид. СССР, № 497357, БИОТЗ, 1975, № 48.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ
ИЗ ПИРОФОСФАТНОРОДАНИСТОГО ЭЛЕКТРОЛИТА
ДЛЯ ПОКРЫТИЯ СПЛАВОМ СЕРЕБРО-ПАЛЛАДИЙ

Пирофосфатнороданистый электролит, используемый в производстве для покрытия оплавом серебро-палладий, содержит комплексы серебра и палладия с концентрацией каждого металла около 10 г/л (в пересчете на металл).

Предварительное опробование раздельного выделения серебра и палладия из указанного электролита показало, что наряду с повышением трудоемкости процесса возрастают потери драгоценных металлов.

В данной работе рассматривается методика совместного извлечения драгоценных металлов из пирофосфатнороданистого электролита для покрытия сплавом серебро-палладий, не подлежащего дальнейшей эксплуатации.

С целью осаждения из электролита, сбора и сдачи драгоценных металлов в этом случае следует выполнять следующие операции:

- подкислить обрабатываемый электролит до $\text{pH} = 2 - 3$, приливая небольшими порциями соляную кислоту, взятую в соотношении 1 : 1. Проверить полноту осаждения серебра путем приливания соляной кислоты к пробе фильтрата. Отсутствие помутнения раствора указывает на полноту осаждения серебра [1];

- завесить в подготовленный раствор цинковые пластины для контактного выделения палладия, образующего на пластинах налет черного порошка [2]. Время выдержки цинковых пластин в растворе не менее 24-30 час. Полноту осаждения палладия проверить по прекращению выделения черного порошка на цинковых пластинах;

- смочить черный порошок с цинковых пластин, смывая его в раствор, и дать отстояться раствору до полного его осветления;

- отфильтровать и промыть водой методом декантации выпавший из раствора осадок, содержащий серебро и палладий;

- высушить полученный осадок, содержащий драгоценные металлы, и сдать как вторичные отходы (по его фактическому весу и данным анализа на процентное содержание серебра и палладия в пересчете на металл) в установленном порядке в соответствии с действующими инструкциями и положениями о сдаче драгоценных металлов мини-

старства финансов СССР.

Л и т е р а т у р а

1. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра, М., "Наука", 1975.
2. Сборник НИОКР, № 9, М., МШ, 1975.

К.А.КАЛ, Н.М.ГАВРИШ,
Г.П.ВОРОНИНА, В.В.БОНДАРЕВ

ЗАЩИТА СЕРЕБРЯНЫХ ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЙ ОТ ПОТУСКНЕНИЯ

Серебрение деталей и изделий из цветных металлов и сплавов широко применяется в различных отраслях промышленности.

В последнее время с ростом производства товаров народного потребления серебрение используется для защитно-декоративной отделки посуды, столовых приборов и ювелирных изделий. Однако при хранении и эксплуатации посеребренных изделий наблюдается потемнение или тускнение поверхности, что ухудшает декоративный вид изделий. Тускнение посеребренных деталей также ухудшает паяемость их легкоплавкими припоями, снижает поверхностную электропроводность и увеличивает контактное сопротивление $/I/$. Потускнение обусловлено образованием тонких слоев продуктов реакции взаимодействия серебра с агрессивными компонентами воздушной атмосферы.

Известно, что основным компонентом воздуха, вызывающим потускнение серебра, является сероводород. В воздухе практически всегда содержится сероводород от 1 до 100 мкг/м³, в среднем в городской атмосфере содержание достигает 10 мкг/м³.

Образование сульфидных пленок в среде сероводорода возможно только при наличии в атмосфере влаги. При этом образуются радужные и темные пленки. Аммиак и его соединения ускоряют процесс формирования сульфидных пленок. Тускнение серебра также наблюдается при наличии сернистого газа во влажном воздухе $/1, 2/$.

Существуют две теории действия сернистого газа на серебро: на поверхности металла протекает коррозия серебра с образованием сульфитов; сернистый газ является активным катодным деполяризатором, при восстановлении которого в конечном итоге образуются сульфиды серебра.

При воздействии на гальванопокрyтия серебра малых количеств сероводорода на металлической поверхности образуется тонкая пленка сульфида серебра толщиной 100 Å, которая способна увеличиваться во времени в зависимости от концентрации сероводорода в воздухе. В зависимости от концентрации сероводорода в воздухе наблюдается увеличение электросопротивления поверхностного слоя во времени, которое можно определить по методу наименьших квадратов [3/

$$\frac{\Delta R}{\Delta t R_0} = A \cdot C^m,$$

где $A = (3 + 0,5) \cdot 10^{-5}/\text{мин}$; $m = 0,66$;

C — концентрация сероводорода в воздухе;

R_0 — сопротивление серебряного покрытия в исходном состоянии;

ΔR — увеличение сопротивления покрытия после воздействия сероводорода;

Δt — время воздействия;

$\frac{\Delta R}{\Delta t R_0}$ — увеличение сопротивления.

Исследования, выполненные в последние годы, показывают, что скорость формирования сульфидных пленок на серебро связана с загрязненностью атмосферы воздуха (сероводородом и другими веществами), структурой металла и наличием в серебре примесей.

Так, блестящие осадки серебра, полученные из электролитов с добавками, более устойчивы к потемнению, чем покрытия из электролитов без добавок. Присутствие в серебре палладия, платины или железа ускоряет процесс потемнения [1/.

Для оценки скорости формирования сульфидных пленок применяют гравиметрический, электролитический, оптический, электрический (замер контактного электросопротивления) и другие методы исследований.

В отечественной и зарубежной практике получили широкое распространение ускоренные методы коррозионных испытаний изделий и образцов на склонность к потускнению погружением в водные растворы или выдержки их в течение определенного времени в агрессивных средах (табл. I).

В качестве жидких сред используются водные растворы сульфидов натрия или калия с концентрацией 2,5–10%, а также растворы полисульфида натрия. Длительность выдержки составляет от нескольких минут до нескольких часов в зависимости от способа обработки (защиты) поверхности изделия.

Незащищенные образцы с серебряным гальванопокрyтием обычно подвергаются интенсивной коррозии в первые несколько минут.

Устойчивость к воздействию сероводородной среды рекомендуется

/1/ определять нанесением на поверхность образцов капли свежеприготовленного раствора сернистого натрия с концентрацией 150 г/л. Каждую каплю выдерживают одну минуту, затем удаляют фильтровальной бумагой и на то же место наносят следующую каплю раствора сернистого натрия. Операции повторяли до тех пор, пока в месте нанесения капель не обнаруживалось потемнения поверхности покрытия. Количество капель или время в минутах до потемнения покрытия характеризует устойчивость последнего к воздействию сероводородной среды.

Таблица 1

Растворы для ускоренных коррозионных испытаний
на склонность к потускнению

Раствор (среда) для испытаний	Время обработки, мин	Условия	Источник
2,5-10%-ные растворы сульфида натрия	5-120	Погружение	[1]
0,3-1%-ные растворы сульфида калия	5-15	" "	[1]
2%-ный раствор подисульфида калия	30	" "	[5]
Раствор сернистого натрия (150 г/л)	1	Капли (до появления темного пятна)	[6]
Влажность 95% + 2% + H_2S - 0,1% (по объему), в эксикаторах	24 ч	Пары	[7]
Влажность 95% + 2% + H_2S - $2 \cdot 10^{-3}$ %, в эксикаторах	7 сут.	" "	[8]
Влажность 95% + 3%, $1-3,3 \text{ см}^3/\text{м}^3$ $H_2S + SO_2$ $3-10 \text{ см}^3/\text{м}^3$ (периодическая подача газов)		" "	[4]
Влажность 96% + 0,005% (по объему) H_2S , температура 30°C	10 сут.	" "	ИСО
Потенциостатическое измерение коррозионного ттока в растворе азотнокислого натрия		Погружение	[9]

Испытания в парах обычно проводят в эксикаторах с периодической или постоянной подачей аг. агрессивной среды.

В соответствии с рекомендациями международной организации по стандартизации (ИСО) испытания осуществляются при относительной влажности 96%, содержании 0,005% (по объему) сероводорода, температуре 30°C в течение 10 суток. В настоящее время разработаны нормативы этих испытаний [4].

Для защиты серебра от потускнения применяются следующие способы:

- покрытие серебра пленками других металлов;

- пассивирование в растворах неорганических солей;
- применение защитных слоев органических лаков;
- ингибирование в растворах высокомолекулярных серо- или азот-содержащих органических соединений.

Покрyтие серебра благородными металлами: золотом, пoлием и палладием исключает коррозию серебра, но не всегда оправдано экономическими и техническими соображениями.

Возможные методы защиты посеребренных изделий от потускнения пассивированием в растворах неорганических солей и ингибиторов приведены в табл. 2.

В статье рассмотрены некоторые способы защиты посеребренных изделий из сплава МНД 15-20.

Изучалось влияние обработки в хроматном электролите и в водном растворе ингибитора ИЕ на стойкость посеребренных изделий к потускнению.

Пассивирование образцов производили в хроматных электролитах (растворы № 1 и 2, табл. 2). Перед обработкой в этих электролитах поверхность активировалась в 0,5%-ном растворе едкого натрия при температуре 40-50°C в течение 10 мин.

Стойкость защитных пленок оценивали по методам, приведенным в табл. 1 (методы 1, 4, 5, 8), и испытанием посеребренных изделий в заводских условиях (в складских).

Для моделирования коррозии серебряных покрытий в жестких атмосферных условиях исследования проводили при 100%-ной относительной влажности (точка выпадения росы). В ряде экспериментов, кроме 100%-ной влажности, на металл воздействовал сероводород или сернистый газ.

Опыты проводили в эксикаторах, на дне которых для обеспечения 100%-ной влажности была налита вода. Сероводород или сернистый газ получали, погружая навеску сульфида натрия или сернистокислого натрия в стакан с концентрированной серной кислотой, находящийся в эксикаторе. Ежедневно в эксикаторах производили смену воды, в которой частично растворялся газ, и помещали новую навеску соли в свежий раствор кислоты. Для имитации суточной смены температуры и ускорения эксперимента эксикаторы помещались в термостат, где в течение 6 ч поддерживалась температура 40°C, а остальное время термостат охлаждался до комнатной температуры.

Эксперименты показали, что в первые дни на серебре появляются белесые пятна, затем серебро приобретает желтый цвет и через некоторое время - сиреневый и фиолетовый (до черного).

Для визуальной оценки атмосферной коррозии серебра была разработана десятибалльная таблица. Совершенно светлая, блестящая поверхность образца оценивалась в 0 баллов, желто-коричневая - 6 и сплошное почернение - 10 баллов.

Таблица 2

Рекомендации по защите гальванопокрытий серебра от потуснения

Растворы (среда) для обработки	Время обработки	Источник
K_2CrO_4 - 100-150 г/л, NH_4CO_3 1-2 г/л, pH 8,0-9,0, Дк = 1 А/дм ² K_2CrO_4 - 25 г/л, K_2CO_3 - 25 г/л, pH 10,0, Дк = 0,6 А/дм ² Ингибитор ИГЕ - 50 г/л, лимонная или уксусная кислота - 50 г/л Спиртовой раствор ИГЕ - 2-5 г/л	35 мин	/10/ /11/ /12/ /13/
Обработка в растворе 2 меркаптобензотиазола ($C_7H_5N_2S_2$) (в количестве калии или в органических растворителях) Амодная обработка при 10 мА/см ² в растворах каптакса	3 мин 30-60 с	/12/ /13/ /14/
Обработка в растворе бензотриазола Электролиз в растворе $BeSO_4$ - 2,4 г/л, H_2VO_3 - 5 г/л, Дк = 5-10 А/дм ² pH 5,5-5,9	1-4 мин	

Было установлено, что в атмосфере сероводорода коррозия протекает интенсивно и неравномерно, получается плохая корреляция с натурными испытаниями.

Испытания в течение 20-25 дней в атмосфере 100%-ной влажности с ежедневным нагревом до 40°C обеспечивают хорошую корреляцию с испытаниями в складских условиях. Для более жестких и коротких (4 - 5 дней) испытаний в эксикаторы вводят дополнительно сернистый газ из расчета 5-30 мг/л объема эксикатора.

Общую картину атмосферной коррозии гальванопокрытий серебра дают испытания в 100%-ной относительной влажности с конденсацией влаги на поверхности металла при суточном изменении температуры. Для повышения агрессивности среды целесообразно введение сернистого газа.

Ускоренные коррозионные испытания показали, что при выдержке в хроматных растворах в течение 10-20 мин без тока идет формирование плотных пассивных пленок, повышающих стойкость к потускнению серебряных гальванопокрытий в 3-4 раза.

Более плотные пассивные пленки формируются при катодной плотности тока 0,6-3 А/дм² в течение 20-40 мин. При этих условиях происходит формирование плотных хроматных пленок с желтоватой окраской, повышающих стойкость к потускнению в 5-6 раз.

Испытывалась обработка в водном растворе ингибитора ИЕ (50 г/л) и лимонной кислоты (50 г/л). Время обработки составляло от 3 до 10 мин. После обработки образцы промывались и высушивались.

Оценивалась также обработка посеребрённых образцов в спиртовом растворе ингибитора ИЕ (5 г/л) при выдержке до 3 мин. Результаты ускоренных сравнительных испытаний показали, что обработка изделий в водном растворе ингибитора ИЕ дает более высокую защиту от потускнения.

При длительных (в течение 1 года) испытаниях в заводских условиях изделий установлено, что контрольные изделия заметно потускнели. Хромированная обработка не обеспечила качественной защиты. Лучшую защиту обеспечил водный раствор ингибитора ИЕ (50 г/л) с последующей промывкой (для снятия избытка ингибитора). Обработка спиртовым раствором ингибитора дала худшие результаты.

Результаты натурных испытаний представлены далее.

<u>Способ обработки образцов</u>	<u>Коррозия в баллах</u>
Контрольные	6
Хромированные	3
В водном растворе ингибитора ИЕ	0

Из изложенного можно сделать следующие выводы:

I. Исследована атмосферная коррозия посеребрённых изделий из

нейзильбера. Подобрана методика ускоренных испытаний во влажной атмосфере с добавкой сернистого газа.

2. Установлено, что лучшую защиту обеспечивает ингибитор ИЕ. Рекомендуется наносить его из водных растворов погружением с последующей промывкой.

Л и т е р а т у р а

1. Гамбург Е.Д., Лямина Л.И., Каратеева В.И. - В сб.: Коррозия и защита от коррозии. М., ВНИИТ АН СССР, 1976, № 5, с.107-132.
2. Крузенштерн А. Гальванотехника драгоценных металлов. М., "Металлургия", 1974, 134 с.
3. Schmidt-Brücken H., Betz W. *Metall-Oberfläche*, 1974, Bd. 28, N 10, S. 374-382
4. Dekany J. *Techn. Rundsch.*, 1971, Bd. 63, N 37, S. 45, 47
5. Boldie W. *Electroplating and Metall Finishing*, 1963, v. 18, p. 336
6. Крамер Б.М. - В сб.: Современные защитно-декоративные покрытия металлов. М., МДНТП им. Ф.Э.Дзержинского, 1974, с. 141-143.
7. Haskô P., Fath R., Bân E. *Galvanotechnik*, 1968, Bd. 59, S. 884.
8. Патент США № 3649373, 1972.
9. Haskô P. *Metall-Oberfläche*, 1972, Bd. 26, S. 37.
10. Ильин В.А., Коваленко Д.М. Гальванические покрытия электрических контактов. Л., ЛДНТП, 1963, с. 46.
11. Аграновский Г.Г. Сб. I-й Всесоюзной конференции по осциллографическим методам измерения. Вильнюс, 1972, с. 91.
12. Rajagopalan K.S. *Prod. Finish*, 1969, v. 22, p. 59
13. J. *Metal Finish. Soc. Jap.*, 1975, v. 25, N 9, p. 411-415.
14. Ямпольский А.М. Электролитическое осаждение благородных и редких металлов. Л., "Машиностроение", 1971, вып. 7, с. 46.

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ СПЛАВОМ ВОЛЬФРАМ-РЕНИЙ-НИКЕЛЬ

Гальванические покрытия рением и его сплавами нашли применение в качестве контактного материала. Ранее сообщалось, что покрытия сплавом рений-никель-вольфрам обладает достаточно высокой коррозионной стойкостью, хорошими электрическими и трениемными свойствами^{х)}.

Данная работа посвящена более детальному изучению условий электроосаждения тройного сплава рений-никель-вольфрам из аммонийно-лимоннокислого электролита, содержащего вольфрамат натрия, сульфат никеля, перренат аммония, сульфат аммония, лимонную кислоту и едкий натр.

Предварительные исследования показали, что на скорость осаждения сплава, его состав и качество осадков оказывает влияние изменение концентрации основных компонентов лимонной кислоты и катодной плотности тока. Из-за большого количества переменных параметров и существенного влияния каждого параметра на скорость выделения компонентов исследование условий электроосаждения тройного сплава представляет определенные трудности. Поэтому изучение условий получения сплавов различного состава было осуществлено с помощью метода планирования эксперимента.

В табл. I приведены интервалы варьирования экспериментов, выбранные по результатам предварительных опытов.

Было установлено, что при I_K более 15 А/дм^2 выделяются порошкообразные осадки, при I_K менее 5 А/дм^2 сплавы осаждаются с очень низким выходом по току; при C_{Re} более 10 г/л осаждаются сплавы с содержанием рения более 80%, концентрацию рения менее 1 г/л применять для осаждения сплава нецелесообразно из-за быстрого обеднения электролита ионами рения; изменение соотношения концентраций никеля и вольфрама приняты таким же, как у рения — 10:1, но в соответствии со скоростью выделения этих металлов концентрация их увеличена соответственно в 2 и 4 раза. При $C_{L.K.}$ менее 45 г/л невозможно получить в растворе концентрацию вольфрама 40 г/л , повышение $C_{L.K.}$ более 70 г/л очень сильно снижает выход по току.

х) Соминская З.М., Артамонова Е.К. — В сб.: Электрохимические покрытия сплавами, М., МДНП им.Ф.Э.Дзержинского, 1975, с.106.

Таблица I

Интервалы варьирования эксперимента

I_K , А/дм ²	Концентрация, г/л			
	лимон. кислота (л.к.)	рений	никель	вольфрам
15	70	10	20	40
5	45	1	2	4

Таблица 2

Влияние различных параметров на состав сплава
и выход по току

Номер опы- тов	I_K , А/дм ²	Концентрация, г/л				Состав сплава, %			Выход по току, %
		л.к.	рений	никель	вольф- рам	рений	никель	вольф- рам	
1	15	70	10	20	40	47	40	13	98
2	5	45	"	"	"	42	46	12	95
3	15	"	"	"	"	38	51	11	100
4	"	"	"	2	"	60	20	20	16
5	"	"	1	20	"	15	73	12	66
6	"	"	10	"	4	58	38	4	98
7	5	"	"	"	"	88	9	3	16
8	5	70	"	"	"	89	9	3	6
9	15	45	1	2	40	44	35	21	15
10	"	"	"	20	4	14	82	4	49
11	"	"	10	2	"	90	5	5	6
12	"	"	1	"	"	77	12	11	3
13	5	"	"	"	"	80	12	8	1
14	5	70	"	"	"	86	11	3	0,5
15	15	"	"	"	"	87	2	3	1

В табл. 2 приведены результаты некоторых опытов (15 из 43 по плану), которые дают представление о влиянии исследованных факторов на состав сплава и выход по току. Основное влияние на состав сплава и скорость процесса оказывает концентрация компонентов в растворе. При высокой суммарной концентрации рения, никеля и вольфрама в электролите выход по току равен $\sim 100\%$, при этом изменение I_K и $C_{л.к.}$ (опыты 1-3, табл. 2) практически не влияют на выход по току и состав сплава. Уменьшения концентрации компонентов в 10 раз (ср. опыты 3 и 12) приводит к резкому снижению выхода по току выделения сплава (со 100 до 3%), при этом несмотря на одина-

новое соотношение концентраций компонентов в растворе ($\text{Re:Ni:W} = 1:2:4$), состав сплава меняется: содержание рения в сплаве увеличивается с 39 до 77%, никеля — уменьшается с 51 до 12%; содержание вольфрама остается без изменения.

Наиболее существенное влияние на скорость выделения сплава оказывает концентрация никеля, при уменьшении ее в 10 раз (с 20 до 2 г/л) при $C_{\text{Re}} = 10$ г/л и $C_{\text{W}} = 40$ г/л (оп. 3 и 4) выход по току снижается со 100 до 15%, в то время как 10-кратное уменьшение C_{Re} (оп. 3 и 5) приводит к снижению выхода по току всего до 65%; изменение C_{W} в 10 раз вообще не влияет на скорость осаждения сплава.

В данной работе было получено более 40 композиций сплавов с содержанием рения 14–96%, никеля 2–75%, вольфрама 1–35%.

Коррозионные испытания этих сплавов в паре со щелками различных марок в камере тропического климата при температуре 40°C и относительной влажности $98 \pm 1\%$ в течение 20 суток показали, что наиболее коррозионностойким является сплав $\text{Re}(50\text{--}60\%) - \text{Ni}(20\text{--}25\%) - \text{W}(20\text{--}25\%)$. Этот сплав осаждается из электролита следующего состава, г/л: рений (в виде перрената аммония) — 2, никель (в виде сульфата никеля) — 3, вольфрам (в виде вольфрамата натрия) — 25, лимонная кислота — 60, сульфат аммония — 25, едкий натр — 8.

Таблица 3

Влияние катодной плотности тока на состав сплава
и выход по току

I_k , А/дм ²	Выход по то- ку, %	Состав сплава, %			Выход по току, %			
		рений	никель	вольфрам	Re-Ni	Ni-W	Re	Ni
5,0	9,9	58,5	26,7	14,8	1,8	4,6	0,2	0,3
7,5	11,7	54,6	27,0	18,4	—	—	—	—
10,0	19,0	54,8	24,2	21,0	1,8	8,5	—	0,8
15,0	18,1	51,0	28,3	20,7	2,7	8,3	—	1,7
20,0	20,0	50,0	30,3	19,7	2,8	8,4	0,3	1,7

Для более детального исследования электрохимического процесса выделения сплава указанного состава определяли скорости разряда ионов рения, никеля и вольфрама при совместном и раздельном выделении. При плотностях тока 5–20 А/дм² определяли выход по току выделения тройного сплава из приведенного состава электролита, двойных сплавов и отдельных металлов из этого же электролита в отсутствии одного или двух из трех элементов. Результаты, представленные в табл. 3, показывают, что электроосаждение сплава ни-

кель-вольфрам проходит в два раза медленнее, чем выделение тройного сплава, рений и никель выделяются с очень низким выходом по току.

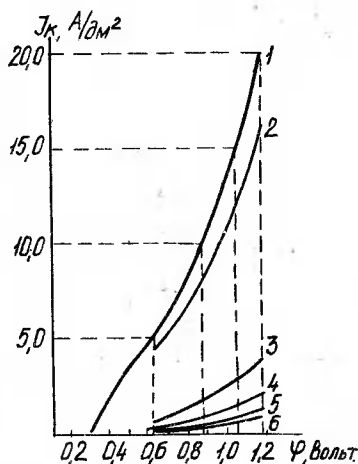


Рис. 1. Парциальные поляризационные кривые выделения водорода (2), сплава рений-никель-вольфрам (3), рения (4), никеля (5) и вольфрама (6), полученные разложением суммарной кривой (1).

На рис. 1 приведены поляризационная кривая (1) выделения сплава Re-Ni-W совместно с водородом и полученные разложением этой кривой парциальные кривые выделения водорода (2), сплава Re-Ni-W (3), рения (4), никеля (5) и вольфрама (6) которые показывают, что при совместном электровосстановлении ионов рения, вольфрама и никеля наблюдается облегчение разряда всех трех элементов, по-видимому, за счет уменьшения энергии активации при сплавообразовании.

Влияние концентрации лимонной кислоты (от 45 до 70 г/л) и катодной плотности тока (от 5 до 20 A/dm^2) на состав сплава и выход по току определяли при использовании электролита того же состава (табл. 4). С увеличением концентрации лимонной кислоты выход по току уменьшается с 30-39 до 2-10%, причем при меньшем значении I_k выход по току снижается более резко.

Сравнение суммарных поляризационных кривых 1-5 (рис. 2), полученных в электролитах с различной концентрацией лимонной кислоты, не дает представления о скорости ооаждения сплавов, так как в данном случае ход кривых характеризует и выделение водорода. По полученным значениям выходов по току были построены парциальные кривые $I' - 5'$ выделения сплавов, которые наглядно показывают, что

увеличение концентрации лимонной кислоты в электролите приводит к повышению поляризации, замедлению скорости выделения сплавов и смещению потенциалов выделения сплава в более отрицательную сторону.

При изменении концентрации лимонной кислоты с 50 до 55 г/л парциальные поляризационные кривые сплавов практически совпадают, хотя выход по току при концентрации 50 г/л примерно на 10% выше, чем при выделении сплава из раствора с 55 г/л лимонной кислоты, а содержание рения ниже на 10%. При последующем увеличении $C_{л.к.}$ до 60 г/л наблюдается значительное повышение поляризации, снижение выхода по току, а состав сплава практически не меняется. И, наконец, дальнейшее увеличение концентрации лимонной кислоты приводит к еще большей поляризации, снижению выхода по току и повышению содержания рения в сплаве.

Таблица 4

Влияние концентрации лимонной кислоты
на состав сплава рений-никель-вольфрам и выход по току

Номера опытов	Концентра- ция лимон- ной кисло- ты, г/л	Плот- ность тока, А/дм ²	Выход по то- ку, %	Состав сплава, %		
				рений	никель	вольфрам
I	45	5	35,7	39,9	31,9	28,2
2	"	10	39,0	39,6	32,4	28,6
3	"	20	30,8	36,8	36,2	27,0
4	50	5	33,4	48,3	27,2	24,2
5	"	10	37,9	45,0	26,4	28,6
6	"	20	29,4	42,1	31,8	26,1
7	55	5	22,4	54,0	21,7	22,3
8	"	10	28,3	50,9	24,7	24,4
9	"	20	27,3	48,3	28,5	23,2
10	60	5	9,9	58,5	26,7	14,8
11	"	10	19,7	54,8	24,2	21,0
12	"	20	20,0	50,0	30,3	19,7
13	65	5	3,6	-	-	-
14	"	10	7,4	61,8	18,6	19,6
15	"	20	11,5	58,0	26,9	15,1
16	70	5	1,8	-	-	-
17	"	10	5,1	65,7	15,0	19,3
18	"	20	10,0	-	-	-

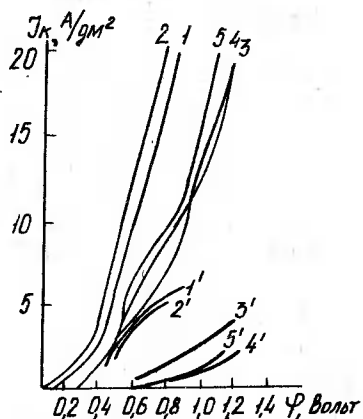


Рис. 2. Суммарные поляризационные кривые выделения сплава рений-никель-вольфрам и водорода (1-5) и парциальные кривые выделения сплава рений-никель-вольфрам (1' - 5') из электролитов с различной концентрацией лимонной кислоты, г/л: 1,1' -50, 2,2' -55; 3,3' -60, 4,4' -65, 5,5' -70.

В ы в о д ы

1. Исследовано влияние концентрации рения, никеля, вольфрама, лимонной кислоты в электролите и катодной плотности тока на состав и скорость электрохимического осаждения сплава рений-никель-вольфрам.

2. Получены сплавы с различным содержанием компонентов: рений (от 14 до 95%) - никель (от 2 до 75%) - вольфрам (от 1 до 35%). Изучены некоторые свойства этих сплавов.

Б.А.СОРОКИНА, А.Ф.ИВАНОВ

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ГАЛЛИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ, СЛУЖАЩИХ СМАЗКОЙ В УЗЛАХ ТРЕНИЯ

В условиях вакуума невозможно применение обычных жидких или консистентных смазок. Техническим решением, позволяющим использовать подшипники в таких условиях, является применение различных твердых смазок. Из твердых смазочных материалов наиболее распространенными являются нитрид бора, дисульфид молибдена, тонкие пленки различных металлов. Однако при работе подшипника эти пленки остаются твердыми во всем диапазоне рабочих температур и при изно-

се не восстанавливаются.

В последнее время в качестве материала, уменьшающего трение, начали применять такой материал, который при повышенных температурах плавится и работает в подшипнике как жидкая смазка, а при пониженных температурах — как твердая. Таким материалом является галлий. Низкая температура плавления, широкий интервал температур, при котором галлий остается в жидком состоянии, низкая упругость паров в вакууме позволяют применять его в качестве смазки в узлах трения.

Из всех существующих способов нанесения галлия на металлы (натирание, вакуумное напыление, электроосаждение) наилучшая прочность сцепления и равномерность покрытия достигается электроосаждением. Кроме того, этот способ наиболее технологичен.

До последнего времени электроосаждение галлия применяли только для получения чистого металла, причем для этой цели использовали в основном щелочные электролиты.

Ввиду того, что при получении твердосмазочных покрытий осаждение приходится вести, как правило, на пассивирующиеся материалы (стали различных марок), на которые осаждение из щелочных электролитов затруднительно, была исследована возможность электроосаждения галлиевых смазочных покрытий из кислых электролитов.

В процессе работы были спробованы более 20 различных электролитов. При выборе оптимального состава учитывали технологичность приготовления электролитов и возможность достижения оптимальных параметров осаждения: выхода металла по току и производительности процесса, а также электропроводности, рассеивающей способности и буферной емкости.

Из исследованных электролитов более эффективным оказался электролит на основе сульфаминовой кислоты и хлористого галлия. Этот электролит обладает хорошей электропроводностью и буферной емкостью, удовлетворительной рассеивающей способностью, достаточно высоким выходом по току. Это позволило выбрать его в качестве основного электролита для осаждения галлиевых покрытий.

Путем проведения однофакторных экспериментов было изучено влияние концентрации галлия и сульфаминовой кислоты, плотности тока, pH и температуры на выход галлия по току.

Выход галлия по току увеличивается с ростом концентрации хлористого галлия от 20 до 50 г/л. При дальнейшем увеличении концентрации соли в электролите выход металла по току начинает падать. Причем, почти при всех плотностях тока максимум выхода металла по току наблюдается при концентрации хлористого галлия 50 г/л.

Выход галлия по току также увеличивается и с ростом концентрации сульфаминовой кислоты от 50 до 100 г/л и падает при увеличении

ее концентрации до 200 г/л. При высоких плотностях тока 40–120 А/дм² максимум выхода металла по току наблюдается при содержании сульфаминовой кислоты 100 г/л, а при $D_K = 20$ А/дм² – при содержании ее 150 г/л.

Характерно, что при снижении плотности тока максимум выхода по току смещается в сторону больших концентраций как хлористого галлия, так и сульфаминовой кислоты.

На основании этих данных был принят оптимальный состав электролита: хлористый галлий – 50 г/л, сульфаминовая кислота – 100 г/л.

Выход галлия по току в значительной степени зависит от плотности электролита. При увеличении pH от 0,8 до 1,5 выход галлия по току растет, а при дальнейшем увеличении начинает падать.

Выход галлия по току растет также с повышением температуры от 15 до 30°C, а при дальнейшем повышении начинает падать, по-видимому, от того, что перенапряжение водорода с увеличением температуры электролита понижается быстрее, чем перенапряжение выделения галлия.

Выход галлия по току увеличивается с повышением плотности тока, достигая максимума при 80 А/дм². Равномерность покрытия также зависит от плотности тока. При исследовании распределения галлия на поверхности медной пластинки с помощью рентгенофлуоресцентного метода было установлено, что наименьшая равномерность покрытия наблюдается при плотности тока 40 А/дм². При уменьшении и увеличении плотности тока от этой величины равномерность покрытия увеличивается. Это явление можно объяснить, по-видимому, тем, что при низкой плотности тока (10, 20 А/дм²) сравнительно мало сказываются краевые эффекты. При увеличении плотности до 40 А/дм² усиливается влияние краевых эффектов при сравнительно небольшом росте скорости осаждения, что и усиливает неравномерность покрытия. При дальнейшем повышении плотности тока скорость осаждения нарастает быстрее, чем влияние краевых эффектов, что и приводит к увеличению равномерности.

На основании полученных данных был выбран оптимальный режим электролиза для электроосаждения галлия: pH = 1,0–1,5, температура 20–30°C, плотность тока 60–120 А/дм², аноды – платиновая фольга. Скорость осаждения галлия при плотности тока 80 А/дм² составляет 1 мкм за 20 с.

Правильность выбора состава электролита и режима электролиза была проверена путем проведения многофакторного эксперимента с применением методов математической статистики. Были использованы и проанализированы уравнения регрессии для следующих параметров

оптимизации: Y_1 — равномерность покрытия; Y_2 — выход галлия по току, %. В качестве переменных факторов приняты концентрация галлия (x_1) и сульфаминовой кислоты (x_2), pH электролита (x_3), температура (x_4) и плотность тока (x_5).

Для постановки экспериментов был использован центральный композиционный ортогональный план 2-го порядка.

После статистической обработки опытных данных было получено уравнение регрессии, адекватно описывающее изучаемую систему при 10%-ном уровне значимости. Установлено, что выход галлия по току не зависит от температуры (x_4) в изучаемом интервале от 20 до 40°C, увеличивается при увеличении содержания галлия (x_1) в электролите и подкислении (x_3) электролита.

Свойства галлиевых покрытий оценивались с точки зрения применения его в качестве твердой смазки. Поэтому проводили испытания на контактную выносливость, измеряли коэффициент и момент трения, оценивали защитные свойства покрытия, проводили стендовые испытания и испытания в изделиях.

Испытания на контактную выносливость образцов из стали ИХИ8М на машине МКВ-К при нагрузке 46,5 кг и скорости вращения образцов 1500 об/мин показали, что галлиевое покрытие значительно увеличивает контактную выносливость стали. Средняя долговечность образцов, покрытых галлием, в 1,5–2,5 раза больше, чем долговечность образцов, покрытых никелем, серебром и его сплавами, и в 3 раза выше долговечности образцов, покрытых дисульфидом молибдена, которые являются в настоящее время наиболее распространенными твердыми смазками.

Антифрикционные свойства любого покрытия характеризуются коэффициентом трения. При определении коэффициента трения на машине МАСТ-I установлено, что коэффициент трения твердого галлия по стали при комнатной температуре ниже, чем стали по стали.

Момент трения является одним из основных показателей, характеризующих работоспособность подшипников качения в вакууме при повышенных температурах. Измерение момента трения шарикоподшипников типа 200 производилось на стенде МИЭМ-4 при различных температурах, но при постоянных значениях скорости вращения 500 об/мин, радиальной нагрузке 6,35 кг и вакууме $1 \cdot 10^{-5}$ торр. При 20°C, когда пленка галлия находится еще в твердом состоянии, момент трения высок. Затем при повышении температуры подшипника до 40°–50°C он резко снижается за счет того, что пленка галлия переходит из твердого состояния в жидкое.

Ускоренные сравнительные испытания в коррозионной камере при перепаде температур от комнатной до 40°C и влажности 98% образцов из стали ЭИ-347, покрытых электроосажденным и напыленным в ваку-

уме галлием. Показали, что защитные свойства электроосажденного галлия в 2 раза превышают защитные свойства такого же покрытия, нанесенного в вакууме. Сталь ЭИ-347, корродирующая на воздухе в течение 2 часов, выдерживает с галлиевым покрытием испытания в течение 30 суток в коррозионной камере.

Н.А. ФОМИНА, С.Т. БОГОВА
Р.Н. МОРАВЕЦОВА

ПОЛУЧЕНИЕ МЕДНО-ГАЛЛИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОДЛОЖКЕ

Медно-галлиевые покрытия на стальных подложках могут быть использованы в качестве связки при изготовлении алмазных инструментов, например, отрезных кругов. Основными требованиями, предъявляемыми к покрытиям при такого рода применении, являются пластичность и прочное сцепление с основой.

В литературе описано получение сплава медь-галлий электроосаждением из раствора, содержащего хлорид галлия $GaCl_3$ и комплексную соль меди $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$ с добавками винной кислоты и желатины [1].

Опробован способ получения медно-галлиевых сплавов путем нанесения многослойных гальванических покрытий, содержащих чередующиеся слои меди и галлия, с последующей их термообработкой. Соотношение меди и галлия в покрытии составляло 5 : 1, что должно было обеспечить получение сплавов, соответствующих по составу α -твердым растворам на основе меди, обладающих высокой пластичностью.

В качестве катода использовали пластинки нержавеющей стали толщиной 0,1 мм. Пластины предварительно подвергали химическому травлению в 15%-ном водном растворе соляной кислоты. Затем, для более прочного сцепления медно-галлиевого покрытия с основой, на обработанную поверхность электрохимически наносили подслои никеля толщиной не более 1 мкм [2].

Далее электрохимическим путем наносили чередующиеся слои меди толщиной 10 мкм и галлия толщиной 2 мкм до получения покрытия общей толщиной 50-60 мкм, содержащего 88-90 вес.% меди. Меднение проводили в сернокислой ванне по известной методике [2].

Условия галлирования были подобраны экспериментально. В качестве электролита использовали раствор галлата натрия, применяемый

для извлечения галлия из щелочных галлатных растворов следующего состава: $C_{Ga} = 70 \pm 10$ г/л, $C_{NaOH} = 200 \pm 10$ г/л, при температуре электролита $50 \pm 5^\circ\text{C}$ [3]. Осаждение галлия в жидком виде улучшает условия диффузии его в медь.

Экспериментально установлено, что на слой жидкого галлия толщиной до 2 мкм можно осадить медь. Медное покрытие толщиной до 10 мкм получается равномерное, розового цвета, плотно сцепленное с предыдущим слоем.

Режим термообработки покрытий с целью получения α -твердого раствора медь-галлий установлен опытным путем. С этой целью полученные образцы подвергали ступенчатой термообработке при 200, 300 и 400°C . Время выдержки при каждом температурном режиме — 2 ч. На каждой ступени нагрева образцы подвергали рентгеновскому фазовому анализу. Запись дифрактограмм проводили на установке УРС-50ИМ в железнном $K\alpha$ -излучении без фильтра.

Было установлено, что при нагревании образцов до 200°C процесс фазовой перестройки не успевает произойти. На рентгенограммах, наряду с линиями меди, имелись линии, относящиеся к фазам системы медь-галлий в стадии перестройки. При выдержке образцов при 300°C в них частично происходит формирование α -твердого раствора на основе меди. Наблюдалось изменение цвета образцов от серого к розовому. Но и на этой стадии термообработки формирование фазового состава образцов не завершается. Наряду с медью ($a = 3,61 \text{ \AA}$) рентгеновским анализом установлено наличие α -твердого раствора на основе меди с параметром решетки ($a = 3,63 \text{ \AA}$) в количестве, сопоставимом с медью, и следы перестраивающихся фаз медь-галлий. Указанные фазы имеют напряженную структуру, о чем свидетельствуют широкие линии на рентгенограммах. Фазовая перестройка завершается в процессе выдержки образцов при температуре 400°C . Структура образцов становится более совершенной, основу их составляет α -твердый раствор с параметром решетки $a = 3,63 \text{ \AA}$. Аналогичный результат получен при нагреве образцов до 400°C в одну ступень и выдержке их при этой температуре в течение 2 ч.

Испытания полученных образцов путем изгиба их под углом 90° показали, что гальванически нанесенный слой после термообработки при температуре 400°C пластичен и не отслаивается от стальной подложки.

Изложенные данные позволяют сделать вывод о том, что пластичные покрытия сплавом медь-галлий, прочно сцепленные со стальной подложкой, могут быть получены путем нанесения многослойного гальванического покрытия из чередующихся слоев меди и галлия с последующей термообработкой.

Л и т е р а т у р а

1. Шереметьева В.Б. и др. ДАН УЗ ССР, 1972, 4, стр. 44.
2. Лайнер В.А., Кудрявцев Н.Т. "Основы гальваностегии", т. I, 1953.
3. Любимова Н.А. и др. Материалы Всесоюзной конференции по теории и практике амальгамных процессов. Алма-Ата, 1966, стр. 55-56.

Л.И.КАДАНЕР, В.М.ФЕДЧЕНКО,
И.Б.ЕРМОЛОВ

ОБ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ СПЛАВОВ НИКЕЛЬ-НИОБИЙ И ЖЕЛЕЗО-НИОБИЙ

Настоящая работа посвящена разработке технологии электроосаждения ниобия и его сплавов применительно к изготовлению емкостных элементов тонкопленочных микросхем. Известные методы получения ниобиевых пленок вакуумным напылением трудоемки и дорогостоящи. Получение ниобиевых покрытий электролизом расплавленных сред невозможно из-за разрушающего действия высоких температур на покрываемые детали.

Ниобий практически не имеет простых, устойчивых к гидролизу соединений, пригодных для приготовления стабильных электролитов. Литературные данные [1-3] свидетельствуют о том, что использование химически синтезированных комплексов ниобия для приготовления водных электролитов ограничено.

Во всех известных случаях [4-6] при приготовлении электролитов для электроосаждения ниобия и его сплавов исследователями использовались пентаокись ниобия или фторниобатные комплексы, получение которых связано со значительными технологическими трудностями. Кроме того, водные электролиты, полученные путем перевода в раствор пентаоксида ниобия или фторниобатов, легко подвергаются гидролизу.

Для получения водорастворимых соединений ниобия использовался метод электрохимического синтеза комплексных соединений, предложенный Л.И.Каданером и Т.А.Дик [7] для синтеза соединений платиновых металлов.

Преимущество электрохимического синтеза главным образом состоит в возможности получения соединений ниобия с низкими степенями окисления, малой трудоемкости процесса, почти полным исключением потерь металла и чистоте получаемых растворов.

Было проведено исследование процесса электрохимического раст-

ворения металлического ниобия под воздействие переменного тока в водных растворах некоторых кислот и щелочей и их комбинациях с различными комплексообразующими добавками с целью приготовления на основе продуктов растворения электролитов для осаждения сплавов ниобия.

Предварительными исследованиями установлено, что под влиянием переменного тока ниобий интенсивно растворялся в соляной кислоте (50–150 г/л) с добавками фторидов (10–30 г/л) и в борфтористоводородной (60–600 г/л) кислоте.

Для анализа процессов, протекающих при растворении металлического ниобия под влиянием переменного тока, использовался гравиметрический метод определения скорости растворения совместно с осциллографическим методом снятия кривых заряжения, предложенный Л.И.Каданером и А.В.Бойко для исследования электродных процессов при пропускании переменного тока больших амплитуд [8].

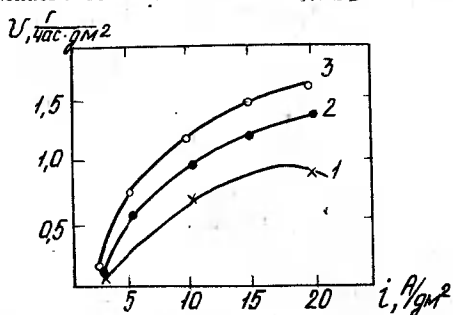


Рис. 1. Зависимость скорости растворения ниобия от плотности тока в растворах борфтористоводородной кислоты (г/л):
1 – HBF_4 – 50; 2 – HBF_4 – 100; 3 – HBF_4 – 150.

Как видно из рис. 1, с повышением плотности тока скорость растворения ниобия в HBF_4 – 100, 150 г/л повышается, в HBF_4 – 50 г/л она сначала повышается, проходит через максимум (при 15 А/дм^2), после чего **значительно** снижается. Скорость растворения в интервале плотностей тока 5–12 А/дм^2 составляла 1,2–2,1 $\text{г/дм}^2 \cdot \text{час}$. Также установлено, что в указанном интервале изменения плотности тока с повышением $i_{\text{эф}}$ выход по току (2) растет, достигает максимума, затем наблюдается его снижение. Причем, с повышением концентрации HBF_4 от 50 до 150 г/л выход по току процесса растворения увеличивается от 10 до 30%. Из анализа анодных ветвей кривых заряжения ниобиевого электрода следует, что на протяжении анодного полупериода доля тока, расходуемого на протекание электрохимических реакций, со временем понижается. Монотонный характер анодных ветвей кривых заряжения (при $i_{\text{эф}} = 2,5\text{--}10 \text{ А/дм}^2$) не дает возможности

разделить процессы ионизации водорода, металла и адсорбции кислорода.

Было установлено, что в растворах соляной кислоты без добавок фторидов металлический ниобий под воздействием переменного тока не растворяется. Добавки же фторида аммония (натрия) делают возможным синтез ниобийсодержащего электролита, что, очевидно, объясняется активирующим действием ионов фтора.

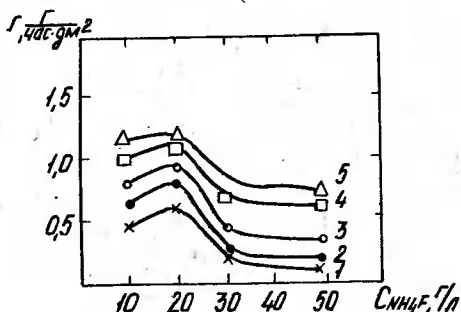


Рис. 2. Зависимость скорости растворения ниобия от концентрации добавок фторида аммония в солянокислых электролитах при различных плотностях тока (А/дм^2): 1 — 5; 2 — 7,5; 3 — 10; 4 — 15; 5 — 20. (во всех электролитах концентрация HCl — 100 г/л).

Как видно из рис. 2, при повышении концентрации NH_4F от 10 до 20 г/л в солянокислом электролите скорость растворения ниобия под воздействием переменного тока возрастает до некоторого максимума, при концентрации фторида 30–50 г/л происходит снижение скорости растворения до 0,6–1,8 г/дм²·час.

Сопоставление кривых заряжения ниобиевого электрода, снятых в чистой соляной кислоте без добавок фторида аммония и с добавками NH_4F , показало, что в первых растворах поляризация ниобиевого электрода значительно выше (например, при $i_{\text{эф}} = 15 \text{ А/дм}^2$ величина поляризации соответственно в 10 раз выше в растворах HCl без добавок NH_4F). Ход кривых заряжения в указанных растворах также существенно различается.

В процессе растворения ниобия в солянокислых растворах при плотностях тока выше 20 А/дм^2 наблюдалась глубокая пассивация электродов. В растворах серьфтористоводородной кислоты пассивация возникла при плотностях тока выше 10–12 А/дм^2 . При дальнейшем увеличении напряжения на ячейке свыше 60–80 В наблюдалось явление свежения электродов.

В результате электрохимического синтеза получались темно-коричневые растворы, в которых со временем наблюдалось выпадение белого осадка. Спектрофотометрическими исследованиями установлено,

что образующиеся после электрохимического растворения комплексы ниобия имеют пик поглощения при длине волны ~ 290 нм. В процессе естественного старения раствора наблюдается постепенное сглаживание этого пика и полное его исчезновение. По-видимому, образующиеся растворимые продукты низших степеней окисления ниобия переходят в ниобиевую кислоту.

Введением в снежеприготовленные растворы специальных комплексообразователей (ОК-3) и стабилизирующих добавок (РВ-20) получены устойчивые к гидролизу ниобийсодержащие растворы.

Лучшие результаты были достигнуты при использовании комплексов ниобия, полученных электрохимическим растворением под воздействием переменного тока в борфтористоводородной кислоте (50 - 150 г/л) с комплексообразователем ОК-3 и стабилизирующей добавкой ПВ-20.

Для осаждения сплавов никель-ниобий в исходные ниобийсодержащие растворы вводились добавки карбоната никеля и ТРБ с последующей нейтрализацией гидроокисью аммония.

Содержание компонентов в электролите, г/л: ниобий - 10-20; никель - 10-20; борфтористоводородная кислота - 50-150; комплексообразователь ОК-3 - 100-150; стабилизирующая добавка ПВ-20 - 10-30; ТРБ - 30-40; аммиак водный (25%) до pH - 2,5-3,0.

Процесс приготовления электролитов для электроосаждения сплавов железо-ниобий аналогичен описанным операциям. Состав электролита г/л: железо - 10-30; ниобий - 10-20; борфтористоводородная кислота - 100-200; комплексообразователь ОК-3 - 100-150; стабилизирующая добавка ПВ-20 - 10-30; аммиак водный (25%) до pH - 1,5-2,0.

В результате исследования закономерностей процессов электроосаждения сплавов никель-ниобий и железо-ниобий установлено, что доминирующим фактором, обуславливающим составы этих сплавов, являлось соотношение соосаждающихся компонентов в электролите. Максимальное содержание ниобия в сплавах наблюдалось при соотношении соосаждающихся компонентов в электролите - $Nb : Ni (Fe) = 2:1$, и соответственно, составляло: для сплавов никель-ниобий - до 6%, для сплавов железо-ниобий - до 10%. С понижением концентрации ниобия в электролите ($Nb:Ni/Fe = 1:1$, $Nb:Ni/Fe = 1:2$) заметно уменьшалось его содержание в сплавах (рис. 3).

Следует отметить, что состав электролитических сплавов никель-ниобий и железо-ниобий также зависит от величины катодной плотности тока, увеличение которой приводит к повышению содержания ниобия в сплавах. С увеличением pH электролита от 2,0 до 3,0 уменьшалось содержание ниобия в сплавах. Температура электролита не оказывала существенного влияния на состав выделяющихся сплавов.

На качество покрытий сплавами никель-ниобий решающее значение

казывали температура электролита и режим электролиза. Наиболее качественные сплавы никель-ниобий с зеркальным блеском осаждались при температуре 50-70°C (плотность тока 5-20 А/дм²) (рис. 4, зона а). При температуре < 40°C осаждались некачественные покрытия, при > 70°C покрытия сплавами никель-ниобий получались матовыми.

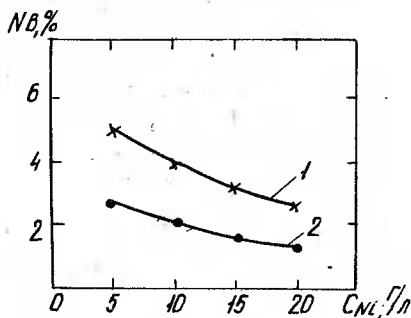


Рис. 3. Зависимость содержания ниобия в сплавах железо-ниобий от плотности тока и концентрации соосаждающихся компонентов в электролите: ниобий (г/л): 1, 2 - 20; 3 - 10; никель (г/л): 1 - 5; 2 - 10; 3 - 20.

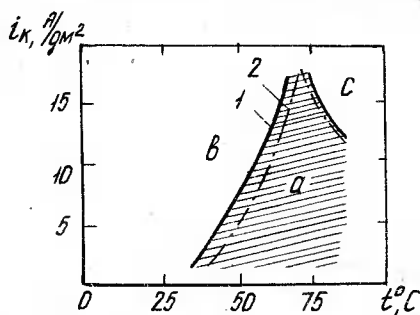


Рис. 4. Зависимость качества покрытий сплавами никель-ниобий от плотности тока, температуры и соотношения концентраций никеля и ниобия в электролите: 1 - $Ni-Nb = 2:1$; 2 - $Ni-Nb = 1:1$. а - качественные блестящие покрытия; в - некачественные блестящие покрытия; с - область матовых покрытий.

Покрытия сплавами никель-ниобий обладали внутренними напряжениями растяжения 1300-3000 кг/см². Микротвердость изменялась с повышением содержания ниобия от 370-400 кг/мм² до 730-800 кг/мм².

При электроосаждении сплавов железо-ниобий температура не оказывала существенного влияния на качество покрытий. Качественные покрытия сплавами Fe-Nb получались при комнатной температуре. Плотность тока соответствовала 5-15 А/дм².

Проведенные исследования катодной поляризации процессов элект-

роосаждения сплавов никель-ниобий, железо-ниобий и отдельных металлов показали, что введение комплексов ниобия в электролит приводило к заметному смещению потенциалов разряда никеля и железа в область более отрицательных значений.

В ы в о д ы

1. С целью синтеза устойчивых к гидролизу комплексов ниобия и их использования в приготовлении электролитов для электроосаждения сплавов ниобия проведено исследование электрохимического растворения металлического ниобия под воздействием переменного тока в борфтористоводородной и соляной кислотах с различными добавками.

2. Установлено, что наибольшим комплексобразующим действием на образующиеся при электрохимическом синтезе ниобийсодержащие продукты обладают добавки ОК-3 и РV -20.

3. На основе продуктов электрохимического растворения ниобия под воздействием переменного тока в борфтористоводородной кислоте приготовлены устойчивые к гидролизу водные электролиты, из которых получены покрытия сплавами никель-ниобий (№ до 6%) и железо-ниобий (№ до 10%).

4. Изучение катодной поляризации в процессах электроосаждения сплавов никель-ниобий и железо-ниобий показало, что введение комплексов ниобия в электролит приводило к заметному смещению потенциалов разряда никеля и железа в область более отрицательных значений.

Л и т е р а т у р а

1. Горощенко Я.Г. Химия ниобия и тантала. Киев, "Наукова думка", 1965.
2. Файрбротер Ф. Химия ниобия и тантала. М., "Химия", 1972.
3. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Часть III. Под редакцией К.А.Большакова. М., "Высшая школа", 1976.
4. Изгарышев Н.А., Каплан Г.Е. Об электролитическом осаждении металлического ниобия. ЖОХ, 1934, т.4, вып. 10, с. 1415-1421.
5. *Bobest Joseph*. Способ получения танталовых или ниобиевых покрытий методом электролиза водных растворов. Патент Швейцарии № 464639, кл. 48 а, 5/30; с. 23, в 5/30. Заявление 21.II.1964, опубликовано 13.I2.1968 (РЖХ, 1969, № 17 (п)).
6. Калужная П.Ф., Пшенова К.Н., Гаврилова З.П. Условия электроосаждения и физико-химические свойства покрытий сплавами № - № "Укр.хим.журнал", 1967, т. 33, вып. 3, с. 327-333.
7. Каданер Л.И., Дик Т.А. Новый метод приготовления электролитов для электроосаждения металлов платиновой группы. ЖПХ, 1962, № 1.

8. Каданер Л.И., Бойко А.В. К вопросу применения метода кривых заряжения при исследовании электродных процессов, протекающих при прохождении переменного тока больших амплитуд. "Электрохимия", 1971, № 10, с. 1483-1488.

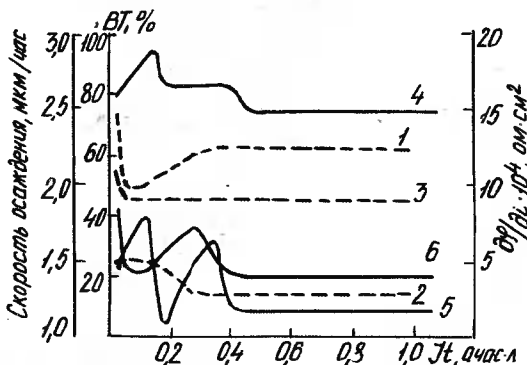
Э.З.НАПУХ

СНИЖЕНИЕ ПОРИСТОСТИ НЕЛЕГИРОВАННЫХ ЗОЛОТЫХ ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДАЕМЫХ ИЗ ЦИТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Ранее было установлено, что увеличение температуры цитратного электролита золочения до 60° способствует значительному снижению пористости покрытий [1]. Следует, однако, отметить, что использование электролита с повышенной температурой связано с определенными трудностями. В частности, помимо увеличения энергетических затрат, повышается трудоемкость процесса за счет роста числа корректировок раствора, связанных с его интенсивным испарением, или растут расходы, обусловленные созданием электролизера специальной конструкции, позволяющей свести испарение электролита к минимуму. Кроме того, при повышенной температуре возрастает вероятность химического воздействия электролита, например, на материалы, используемые при изготовлении печатных плат или микросхем методом фотолитографии. Поэтому представляло интерес изыскать возможность дальнейшего повышения защитных свойств покрытий при их осаждении из электролитов, имеющих комнатную температуру.

В работах [2, 3] было показано, что эксплуатация (проработка) цитратных электролитов способствует изменению катодного выхода золота по току, его скорости осаждения, пористости и ухудшению структуры и кристаллической упаковки. В этой связи особый интерес представляют данные [2], согласно которым степень изменения структуры в присутствии хелатных соединений оказывается в процессе эксплуатации минимальной. Имея в виду, что структура золотых покрытий может быть самым непосредственным образом связана с их пористостью [4], а значит и с защитными свойствами, представлялось целесообразным проверить влияние добавок хелатных соединений в цитратный электролит золочения при комнатной температуре. В качестве добавки использовался трилон Б, в присутствии которого осаждаются согласно данным [5] нелегированные покрытия повышенной химической чистоты. Известно, что присутствие этилендиаминтетрауксусной кислоты в ци-

тратном электролите или трилона Б в щелочном способствует деполаризации процесса восстановления водорода [6, 7], т.е. снижению скорости осаждения золота. Поскольку наличие сульфатов в слабокислых электролитах золочения приводит к росту парциальной скорости осаждения золота [6, 8], целесообразно с целью компенсации отрицательного влияния трилона Б на выход золота по току исследовать и электролит, содержащий совместную добавку сульфата калия и трилона Б. Как показали предварительные опыты, выход золота по току из электролита с добавкой сульфата и трилона Б действительно оказался выше, чем при использовании раствора только с трилоном Б (соответственно 65 и 25% при потенциале, равном $-0,725$ В, т.е. при максимальной скорости осаждения качественных покрытий). Таким образом, для дальнейшего изучения был взят раствор, содержащий: $KAl(SO_4)_2 - 0,05$ М, лимонной кислоты $- 0,5$ М, трилона Б $- 0,055$ М, $K_2SO_4 - 0,3$ М, имеющий рН 5. Методика исследования влияния проработки электролита, потенциале осаждения на выход по току, скорость осаждения и пористость покрытий не отличалась от приведенной в [9].



Влияние количества пропущенного электричества на катодный выход золота по току (1, 4), скорость осаждения (2, 5) и поляризационное сопротивление покрытий ($\rho_{\text{пл}} \cdot 10^4$, ом-см²) — величину обратно пропорциональную пористости (3, 6). Состав электролитов: $KAl(SO_4)_2 - 0,05$ М, лимонной кислоты $- 0,5$ М, трилона Б $- 0,055$ М, $K_2SO_4 - 0,3$ М, рН 5 (1,2,3), $KAl(SO_4)_2 - 0,05$ М, лимонной кислоты $- 0,5$ М, рН 5 (4,5,6). Потенциал осаждения $- 0,725$ В, толщина покрытий $2 \pm 0,1$ мкм.

Как видно из рисунка, проработка электролита, содержащего добавку трилона Б + K_2SO_4 (рисунок, кривые 1, 2, 3), оказывает гораздо меньшее влияние на исследуемые параметры, чем проработка электролита без добавок (рисунок, кривые 4, 5, 6 (по данным [3])). В частности, практически неизменная пористость покрытий, полученных при проработке электролита с добавкой трилона Б + K_2SO_4 (рисунок, кри-

вая 3), может служить косвенным подтверждением данных [2] о положительном влиянии хелатов на стабильность структуры золотых покрытий. Кроме того, как видно из рисунка, в присутствии добавки трилона Б + K_2SO_4 сильно снижается пористость покрытий (имеются в виду значения после стабилизации исследуемых величин по мере проработки), что свидетельствует о возможности снижения толщины покрытий без изменения защитных свойств по сравнению с получаемыми из электролита без добавок. Предпочтительное снижение толщины в первую очередь необходимо при использовании электролита для золочения проводников печатных плат, где золотое покрытие, служащее также в качестве резиста при травлении, при толщине слоя выше 1,75–2 мкм и последующей пайке ПОСом может служить причиной низкой механической прочности паяного соединения.

Дальнейшее изучение влияния потенциала осаждения на качество покрытий, получаемых из проработанного электролита с добавкой трилона Б + K_2SO_4 , показало, что так же, как и из электролита без добавок [9], относительно блестящие покрытия высокого качества могут быть получены при потенциалах положительнее, чем -0,725 В. В интервале потенциалов до -0,9 В покрытия осаждаются темного цвета с рыхлой структурой в поверхностном слое. При еще более отрицательных потенциалах осадки вновь светлеют, однако получаются матовыми и пористыми за счет влияния интенсивно выделяющегося водорода. Необходимо отметить, что блеск качественных покрытий, полученных из электролита с добавлением трилона Б + K_2SO_4 , заметно выше, чем у осадков из раствора без добавок. Кроме того, покрытия из электролита с добавкой имеют более глубокую и интенсивную желтую окраску.

Влияние потенциала осаждения на катодный выход золота по току, его скорость осаждения и пористость представлены в табл. 1.

Данные по изменению пористости покрытий в зависимости от их толщины приведены в табл. 2.

Из сравнения результатов исследования электролитов без добавок и с добавлением трилона Б + K_2SO_4 (табл. 1 и 2) видно, что в присутствии добавок резко снижается пористость, причем в большей степени покрытий с толщиной < 2 мкм. Тот факт, что пористость покрытий, осажденных из электролита с добавками, снижается по мере смещения потенциала от -0,725 В в положительную сторону (табл. 1), позволяет предполагать, что этот электролит может быть успешно использован для золочения сложнопрофилированных изделий, в частности многослойных печатных плат с металлизированными отверстиями. Это связано с тем, что снижение толщины покрытий, например, в металлизированных отверстиях, должно компенсироваться более низкой пористостью покрытий в отверстиях, так как последние будут осаждаться при более положительных потенциалах, соответственно, при более низ-

Таблица I

Зависимость катодного выхода по току (ВТ, %), скорости осаждения (СО, мкм/ч) и пористости покрытий (поляризационное сопротивление (ПС) $\partial y / \partial i$ · $\Omega \cdot \text{см}^2$ - величина обратно пропорциональная пористости) от потенциала осаждения.

Таблица покрытия 2 мкм

Потенциал, В	Таблица покрытия 2 мкм													
	ВТ	СО	ПС	ВТ	СО	ПС	ВТ	СО	ПС	ВТ	СО	ПС	ВТ	СО
Электро-лит с трином В + K_2SO_4	82	0,3	14,8	77	0,33	14,6	74	0,3	14,3	68	0,32	14,3	63	0,3
	82	0,3	14,8	77	0,33	14,6	74	0,3	14,3	68	0,32	14,3	63	0,3
	82	0,3	14,8	77	0,33	14,6	74	0,3	14,3	68	0,32	14,3	63	0,3
Электро-лит без добавок	82	0,3	14,8	77	0,33	14,6	74	0,3	14,3	68	0,32	14,3	63	0,3
	82	0,3	14,8	77	0,33	14,6	74	0,3	14,3	68	0,32	14,3	63	0,3
	82	0,3	14,8	77	0,33	14,6	74	0,3	14,3	68	0,32	14,3	63	0,3
Электро-лит с трином В + K_2SO_4	82	0,3	14,8	77	0,33	14,6	74	0,3	14,3	68	0,32	14,3	63	0,3
	82	0,3	14,8	77	0,33	14,6	74	0,3	14,3	68	0,32	14,3	63	0,3
	82	0,3	14,8	77	0,33	14,6	74	0,3	14,3	68	0,32	14,3	63	0,3
Электро-лит без добавок	82	0,3	14,8	77	0,33	14,6	74	0,3	14,3	68	0,32	14,3	63	0,3
	82	0,3	14,8	77	0,33	14,6	74	0,3	14,3	68	0,32	14,3	63	0,3
	82	0,3	14,8	77	0,33	14,6	74	0,3	14,3	68	0,32	14,3	63	0,3

Таблица 2

Зависимость пористости покрытия (ПС) от толщины δ , мкм.
Потенциал осаждения равен -0,725 В

	δ	0,9	1,25	1,64	1,96	2,15	2,65	3	3,82	4,14	4,96	5,7
		ПС	8	9,6	10,5	10,4	11,9	13,1	13,2	14,9	14,8	17,7
Электродит с триаценом В + K_2SO_4	δ	0,8	1,5	1,82	2,05	2,2	2,5	2,96	3,37	4,45	5	6,8
	ПС	1,8	3,6	3,7	4	4,6	5	6,4	5,5	7	6,8	7,2

ких плотностях тока, что связано с неравномерностью распределения металла при осаждении золота из цитратных электролитов. Представляло интерес подтвердить эти данные практически. Для этой цели были позолочены многоотверстийные печатные платы с толщиной 2 мм и диаметром металлизированных отверстий от 0,75 мм. Исходя из полученных ранее данных [1], согласно которым величина $\rho \approx 6 \cdot 10^4 \text{ ом} \cdot \text{см}^2$ характеризует такую пористость, которая достаточна для применения золота в качестве резиста при травлении в хлорном железе, можно полагать, что покрытие, нанесенное из электролита с добавками трилона Б + K_2SO_4 с толщиной 1 мкм должно обладать необходимыми защитными свойствами в случае применения его при изготовлении печатных плат методом травления в хлорном железе. Учитывая, что общая толщина покрытия регистрировалась весовым методом с помощью плоского образца-свидетеля, можно утверждать, что толщина золота в отверстиях была меньше 1 мкм. В результате тщательного осмотра готовых плат не обнаружено следов протрав, в том числе в металлизированных отверстиях. Последние так же, как и золоченные проводники, затем подвергались пайке. Качество пайки соответствовало необходимым требованиям, однако время пайки было меньшим, чем при пайке покрытий, осаждаемых из электролита без добавок.

Таким образом, при золочении в условиях комнатной температуры из электролита с добавками трилона Б + K_2SO_4 при плотности тока 0,5–0,6 ма/см^2 , что соответствует потенциалу осаждения, равному –0,725 В, за 45 мин можно осаждать покрытия толщиной 1 мкм, равноценные по защитным свойствам покрытиям толщиной 3 мкм, полученным из этого же электролита без добавок.

Из изложенного можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что добавление в цитратный электролит золочения трилона Б и K_2SO_4 приводит к резкому снижению пористости покрытий.

2. Показано, что для качественного изготовления многослойных печатных плат с металлизированными отверстиями путем их травления в растворе хлорного железа достаточно нанесения 1 мкм золота из электролита с добавками трилона Б и K_2SO_4 .

Л и т е р а т у р а

1. Интенсификация технологических процессов при осаждении металлов и сплавов. М., МДНП им.Ф.Э.Дзержинского, 1977, стр.110
2. S.E. Ogil, Jr., R.G. Hartz, J. Hench, P. Turner, J. Electrochem. Soc. 1970, 117, 1450.
3. Напук Э.З. "Электрохимия", 1974, 10, 1101.

4. J.M. Leeds, *Electroplat. and Met. Fin.* 1973, 26, 16, 18-20, 22, 36.
5. M. Bick, J.A. Lochet, Патент США, № 3, 783, III.
6. J. Socha, E. Raub, A. Knödler, *Metalloberfläche* 1972, 26, 125.
7. Смагунова Н.А., Балашова Н.Н., Марахтанова З.Н. "Защита металлов", 1968, 4, 333.
8. E.D. Winters, *Plating* 1972, 59, 213.
9. Напук Э.З. "Защита металлов", 1976, 12, 722.

И.М.КВКОВА, А.Г.ФИЛАТОВ,
Г.А.ЧЕРНАЯ

ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ЗОЛОЧЕНИЯ ИЗ ЦИТРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С БЛЕСКООБРАЗУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ

Получение блестящих покрытий непосредственно из ванны - многофакторная и многоуровневая задача, так как зависит от условий проведения процесса, состава электролита, природы вводимых блескообразующих добавок (БД). Интенсификация процесса получения блестящих покрытий может быть достигнута путем установления факторов, непосредственно влияющих на блеск покрытий, количественной оценкой эффекта их влияния и путем электрохимических исследований.

Решение таких задач возможно методами математической статистики и планирования эксперимента. Использовался полный факторный эксперимент на двух уровнях с четырьмя факторами: X_1 - концентрация БД, г/л; X_2 - плотность тока, А/дм²; X_3 - температура, °С; X_4 - содержание $A_{\text{мет}}$, г/л; X'_4 - pH раствора.

Исследовался цитратный электролит золочения с БД - масляной кислотой и дицианамидом [1] - следующего состава (г/л): $A_{\text{мет}}$ в виде дицианоаурата калия - 2-8; лимонная кислота - 80; едкий калий - до pH = 4, 5-5,5; температура - 30-60°C; плотность тока - 0,1-0,6 А/дм². Параметры оптимизации: Y_1 - блеск покрытия в баллах (10 - зеркально-блестящие; 8 - полублестящие; 6 - матовые светлые; 4 - матовые темные; 2 - темные с красным отливом; 1 - темные с подгаром); Y_2 - перенапряжение процесса, В.

В первых двух сериях опытов (по 2⁴ = 16 опытов) были исследованы следующие пределы изменения перечисленных факторов: I серия - X_1 0-2 г/л; X_2 0,3-0,6 А/дм²; X_3 20-40; X'_4 4, 5-5,5; X_4 = 8 г/л;

2-я серия — X_1 0–2 г/л; X_2 0,1–0,3 А/дм²; X_3 40–60 ; X_4 3,5–4,5; X_4 = 8 г/л. Оказалось, что в I-й серии увеличение плотности тока приводит к уменьшению блеска, а увеличение температуры улучшает блеск. Введение БД оказывает положительное влияние, но действие его невелико. Ранг факторов $X_2 \rightarrow X_3 \rightarrow X_1 \rightarrow X_4$. Во 2-й серии прослеживаются несколько иные закономерности и ранг факторов $X_3 \rightarrow X_2 \rightarrow X_1 \rightarrow X_4$. Это свидетельствует о том, что матрицы (планы) проведения опытов были построены симметрично друг к другу, относительно некоторой точки факторного пространства. Именно в этой точке были получены покрытия с максимальным блеском в 10 баллов: концентрация БД — 2 г/л; плотность тока — 0,3 А/дм²; температура 40°C и pH = 4,5. Необходимо было перенести центр плана следующей серии опытов в эту точку (3-я серия).

Исследование катодного процесса электроосаждения золота в присутствии БД методом снятия катодных поляризационных кривых в потенциостатическом режиме показало, что это кривые без предельного тока. В интервале рабочих плотностей тока 0,1–0,6 А/дм² они подчиняются уравнению Тафеля с $\beta \approx 0,3$, что свидетельствует о кинетическом контроле процесса. Наклон прямых (перенапряжение — логарифм плотности тока) не изменяется при разбавлении электролита (до 2 г/л по $\text{Au}_{\text{мет}}$), при введении БД (до 2 г/л) и увеличении температуры они сдвигаются по оси ординат. Это свидетельствует об отсутствии адсорбции БД на поверхности, но участии их в катодном процессе (т.е. следует ожидать зависимости блеска от перенапряжения). Установление такой зависимости позволило бы лучше управлять процессом.

При постановке 3-й серии опытов за параметр оптимизации были выбраны блеск Y_1 и перенапряжение процесса Y_2 (снималось в гальвостатическом режиме). В таблице приведена матрица планирования 3-й серии опытов, в ней указаны основные уровни исследуемых факторов и величины (средние из трех) параметров оптимизации Y_1 и Y_2 .

На рис. 1 приведены диаграммы рассеяния величин параметров оптимизации Y_1 и Y_2 в зависимости от величины (знака) фактора [2].

Диаграммы рассеяния построены по результатам 3-й серии опытов. По оси абсцисс отложены кодированные значения факторов (знаки + и -), эффекты действия определены по алгебраической разнице в средних значениях $\bar{y}$ при значении фактора с + и - (например, для X_4 = -1,3). По эффектам определен ранг факторов для Y_1 : $X_2 \rightarrow X_1 \rightarrow X_4 \rightarrow X_3$, для Y_2 : $X_2 \rightarrow X_3 \rightarrow X_4 \rightarrow X_1$. Визуальное определение рангов факторов по диаграммам было проверено методами математической статистики. Например, для Y_2 предполагаем сначала, что никакие факторы на него не действуют, т.е. принимаем нуль-гипотезу $Y_0 = B_0 = Y$, $\bar{y} = 0,91$; $S_0^2 = 0,00062$; $\sigma_y^2 = \frac{\sum (y_i - y_0)^2}{n-1} = \frac{0,4550}{15} = 0,303$;

$F_{кр} = 1,5$; $F_{оп} = \frac{0,0303}{0,00062} = 49$; $F_{оп} > F_{кр}$ - модель неадекватна.

Следовательно, эту гипотезу отбрасываем и принимаем другую, - что фактор X_2 влияет как наиболее значимый по диаграмме рассеяния:

$$Y_I = y_0 + y_2 x_2 = 0,91 - 0,13 x_2; \sigma_{y_1}^2 = \frac{\sum (y_1 - y_{расч})^2}{n-2} = 0,0144;$$

$F_{оп} = \frac{0,0144}{0,00062} = 23,2 > F_{кр}$ - модель неадекватна, и эту гипотезу отбрасываем. Принимаем теперь, что влияют факторы X_2 и X_3 и т.д. пока не получим адекватную модель. Все факторы оказались значимыми и ранг факторов подтвердился статистически.

Матрица планирования 3-й серии опытов

Факторы	X_1	X_2	X_3	X_4	Y_I	Y_2
Основной уровень	0,5	0,35	30	3	-	-
Интервал варьирования	0,5	0,25	10	1	-	-
Нижний уровень	0,0	0,10	20	2	-	-
Верхний уровень	1,0	0,60	40	4	-	-
Опыт № 1	-	-	-	-	8,65	0,90
2	-	+	-	-	3,33	1,12
3	-	-	-	+	8,33	0,78
4	-	+	-	+	6,33	1,00
5	-	-	+	-	5,66	0,73
6	-	+	+	-	7,33	0,94
7	-	-	+	+	4,00	0,64
8	-	+	+	+	9,00	0,87
9	+	-	-	-	7,00	1,00
10	+	+	-	-	1,30	1,25
11	+	-	-	+	9,66	0,85
12	+	+	-	+	5,33	1,05
13	+	-	+	-	7,33	0,77
14	+	+	+	-	5,00	1,04
15	+	-	+	+	6,00	0,70
РН = 4,5 16	+	+	+	+	7,33	0,98

На основании данных таблицы строим математическую модель процесса в виде уравнения регрессии первой степени по стандартной методике [3]. После проверки значимости коэффициентов уравнений и адекватности модели получаем следующие уравнения, описывающие зависимости блока Y_I и перенапряжения Y_2 от исследуемых факторов:

$$\hat{Y}_I = 6,3 + 0,43 БД - 0,81 i_K + 0,43 t^o + 0,56 A_{мет} - 0,81 БД.$$

$$i_K + 1,56 i_K \cdot t^o - 0,56 t^o \cdot A_{мет} + 0,69 i_K \cdot A_{мет}; \hat{Y}_2 = 0,91 + 0,04 БД + 0,13 i_K - 0,08 t^o - 0,05 A_{мет}.$$

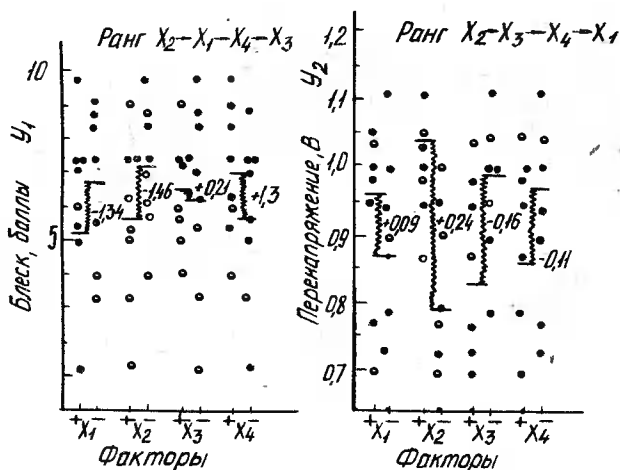


Рис. 1. Диаграммы рассеяния значений параметров оптимизации Y_1 — блеска покрытия и Y_2 — перенапряжения процесса в зависимости от величины (знака) фактора.

Анализ уравнений показывает, что влияние БД в обоих случаях положительное, но его влияние на блеск в 10 раз больше, чем на перенапряжение, что подтверждается ранжированием факторов. Влияние плотности тока и температуры неоднозначно, но еще больший эффект, дает их взаимодействие (коэффициенты 1,56 и т.п.). Максимальный блеск следует ожидать при одинаковом уровне обоих факторов, например, при больших температуре и плотности тока и наоборот. Установление такой зависимости очень важно для интенсификации процесса.

При сравнении значений перенапряжения и блеска в каждой точке факторного пространства можно построить зависимость блеска от перенапряжения катодного процесса и определить значение перенапряжения, при котором достигается максимальный блеск покрытия (рис. 2): это 0,86–0,90 В.

Кривая проходит через максимум. Область значений перенапряжения 0,75–1,00 В позволяет получать покрытия от 6 и выше баллов. Таким образом, можно управлять процессом и по перенапряжению, и в еще более узких пределах, чем по факторам режима и состава электролита.

Используя методику симплекс-планирования [4], определяли оптимальные условия электролитического золочения из цитратного электролита с БД — дицианамидом и масляной кислотой: БД — 0,9–1,0 г/л; плотность тока — 0,3–0,4 А/дм²; температура 32–36 °С; pH = 4,5 и $A_{\text{цмет}}$ — 4 г/л.

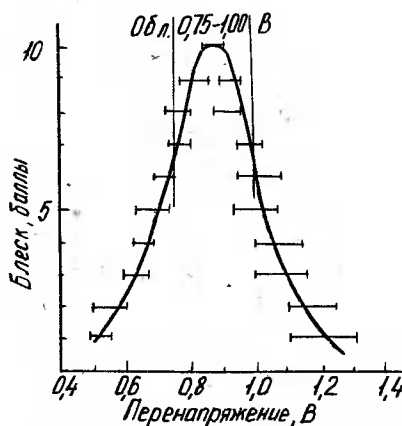


Рис. 2. Зависимость блеска золотого покрытия от величины перенапряжения катодного процесса.

Выводы

1. Изучено влияние концентрации БД, плотности тока, температуры, pH и содержания $A_{\text{мет}}$ на блеск золотых покрытий. Получена математическая модель процесса в виде регрессионного уравнения.

2. Установлено, что наиболее влияющим фактором является плотность тока и взаимодействие плотности тока с температурой. Высокие температуры (60°C) определяют и высокие плотности тока ($0,6 \text{ А/дм}^2$).

3. Установлено, что эти же факторы влияют и на перенапряжение процесса в порядке: плотность тока $\rightarrow$ температура $\rightarrow$ концентрация $A_{\text{мет}}$ и БД.

4. Найдена эмпирическая зависимость блеска от перенапряжения. В области значений последнего 0,75–1,00 В можно уверенно получать блестящие покрытия, а в интервале 0,86–0,90 В – зеркально-блестящие. Это позволяет управлять процессом в более узких пределах и интенсифицировать процесс.

Литература

1. Квокова И.М., Филатов А.Г., Фокин М.Н. Исследование действия ПАВ при электроосаждении золота. – В сб.: Твердые износостойкие гальванические покрытия. М., МДНП им. Ф.Э.Дзержинского, 1976, с. 134.
2. Планирование эксперимента. М., "Наука", 1966, с. 217–225.
3. Адлер Д.П., Маркова Е.В., Грановский Д.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условия. М., "Наука", 1976, 279 с.

4. Квокова И.М., Шмалко И.Я. Симплекс-планирование как способ управления качеством электролитических покрытий. - В сб.: Повышение качества гальванических и химических покрытий и современные методы их контроля. М., МДНП им. Ф.Э.Дзержинского, 1977.

К.КОДКАЗИС, Т.ГЕРИШ, Е.БРИМОВ

К ВОПРОСУ ОСАЖДЕНИЯ ЗОЛОТЫХ ПОКРЫТИЙ ПОВЫШЕННОЙ ЧИСТОТЫ

Основной областью применения покрытий чистым золотом является производство полупроводниковых приборов. Покрытия золотом необходимы для проведения основных операций сборки данных приборов. Главной из них является получение спая между кристаллом полупроводника и позолоченным основанием или корпусом прибора. Данная операция производится при температуре около 400°C и примеси, содержащиеся в покрытии, могут диффундировать на поверхность, окисляться и, таким образом, препятствовать хорошему смачиванию и образованию качественного спая. Чистота золотых покрытий должна быть не менее 99,9%. Повышение степени чистоты и ее обеспечение в производственных условиях дает возможность уменьшить необходимую толщину золотого покрытия наряду с улучшением качества продукции.

Известно, что золотые покрытия могут содержать в своем составе различные примеси, которые внедряются в них в процессе электроосаждения. Совместно с золотом могут восстанавливаться ионы неблагородных металлов, присутствующие в электролите в качестве загрязнений. Элементы, входящие в состав основных компонентов электролита, также могут включаться в покрытие как в свободном виде, так и в виде определенных соединений. Из таких элементов наиболее важным является углерод, совместно с которым может внедряться азот, водород и кислород.

Чистоту золотых покрытий в отношении посторонних металлов можно обеспечить, поддерживая необходимую чистоту электролита. Для составления его должны применяться реактивы и вода высокой чистоты. Оборудование не должно загрязнять электролит. Следует обеспечить требуемую чистоту промытки деталей перед золочением, а также принять меры, исключающие нахождение покрываемых деталей в электролите без тока. Рекомендуется нанесение подслоя золота на поверхность покрываемой детали перед основным процессом золочения. Подослойное покрытие предохраняет от загрязнения электролит золоче-

ния. и способствует обеспечению хорошего сцепления между основой и покрытием золотом.

Включение углерода в золотое покрытие зависит в первую очередь от состава электролита и условий его эксплуатации. В настоящее время для осаждения покрытий чистотым золотом в основном используется стандартный цитратный электролит (ГОСТ 9.047-75). Однако известно^{х)}, что при условиях эксплуатации данного электролита в покрытия внедряется около 0,02% углерода. Включение углерода можно значительно уменьшить, если осаждение проводить при pH=6-7, а для буферирования электролита наряду с цитратами применять фосфаты.

Для осаждения золотых покрытий повышенной чистоты, достигающей 99,99%, может быть применен электролит следующего состава (г/л):

золото (в виде $KAu(CN)_2$)	- 7-9 (≈ 0,04 М)
цда, ГОСТ 5.1133-71	
лимонная кислота (х.ч. ГОСТ 3652-51)	- 20-22 (≈ 0,1 М)
цитрат калия (трехзамещенный, цда ГОСТ 5538-51)	- 155-170 (≈ 0,5 М)
$K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$	
(цда ГОСТ 2493-65)	- 35 (≈ 0,2 М) и более.

Условия эксплуатации и основные характеристики электролита:

pH	6,0-7,0
плотность, (ρ), г/см ³	1,12-1,21
Дк, А/дм ²	0,25-0,5
Дд, А/дм ²	0,3-0,5
температура, С	60-65°
перемешивание, см/о	10-20

скорость осаждения	
при 0,5А/дм ² , мм/мин	0,26-0,31

Толщина покрытия в 2-3 мкм при осаждении из данного электролита является достаточной для обеспечения операций оборки полупроводниковых приборов.

Для нанесения подслоного покрытия золотом может быть рекомендован следующий состав электролита (г/л):

золото (в виде $KAu(CN)_2$)	0,7-1,0
лимонная кислота	6,0-6,5 (≈ 0,03 М)
цитрат калия (трехзамещенный)	45-50 (≈ 0,15 М)

х) Reinheimer H.A., J. Electrochem. Soc., 121, Nr. 4, 490 (1974)

кобальт (в виде $CoSO_4 \cdot 7H_2O$) (х.ч.ГОСТ 4462-68) 0,06-0,08

pH	6,2-7,0
ρ , г/см ³	1,04-1,06
D_K , А/дм ²	0,8-1,0
D_A , А/дм ²	0,3-0,5
температура, С	24-30°

Продолжительность электролиза 25-30 с. Толщина осаждаемого покрытия 0,1 мкм.

Наиболее вероятными загрязнениями основного электролита золотения являются никель, железо и медь. Концентрация данных металлов в электролите может быть определена с использованием спектрофотометрических методов анализа. Для контроля чистоты золотых покрытий в производственных условиях могут быть применены методы спектрального, эмиссионного, атомно-абсорбционного, рентгеномикроанализа, а также косвенный метод контроля, основанный на изучении температурной зависимости специфического электрического сопротивления покрытия.

Л.П.ШАНДАЛОВА, В.П.ВИНОГРАДОВА, В.В.СТРИЖ

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ ЗОЛОТО-МЕДНЫХ СПЛАВОВ

В настоящее время использование благородных металлов в гальванотехнике не ограничивается только декоративной отделкой изделий. С каждым годом возрастает расход золота на технические нужды. В связи с этим весьма актуален вопрос об увеличении эффективности использования золота. Одним из решений этого вопроса является применение для декоративной отделки изделий высоколегированных сплавов золота.

Предприятия ювелирной промышленности в настоящее время широко используют покрытия сплавами золото-кобальт (Зл-Ко) и золото-никель (Зл-Н), которые по цвету и составу близки к чистому золоту. Получают эти покрытия из лимоннокислых электролитов, не содержащих свободного цианистого калия [1].

Известны способы электроосаждения высоколегированных сплавов золото-медь (Зл-М) и золото-серебро (Зл-Ср), нашедших применение

при декоративной отделке изделий [2, 3]. Однако промышленное получение таких сплавов сопряжено с использованием токсичных электролитов [1, 4 - 6]. Вместе с тем в патентной литературе имеются сведения о возможности электроосаждения золото-медных сплавов из электролитов, не содержащих свободного цианистого калия [7 - 9].

С целью разработки нетоксичного электролита, обеспечивающего получение блестящих золото-медных покрытий различного состава, во ВНИИХвелипроме был изучен цианисто-трилонатный электролит, содержащий золото в виде цианистого комплекса, медь в виде комплекса с трилоном Б.

Электролит готовили следующим образом. К горячему раствору трилона Б добавляли гидрат окиси меди. После получения прозрачного раствора комплекса меди его очищали фильтрацией от механических примесей. К фильтрату приливали раствор двузамещенного фосфорнокислого калия, доводили pH до 6 и вводили необходимое количество золота в виде 10%-ного раствора дицианоаурата калия.

Состав электролита (г/л) и режим электролиза варьировали в следующих пределах: золото - 3-10, медь - 5-9, K_2HPO_4 - 45, pH - 6,0-7,7, температура - 40-60°C, плотность тока - 0,3-3,0 А/дм².

Покрытия наносили на образцы из латуни Л-62, родия РД 99,9 или серебряно-медного сплава СРМ 875. Схема подготовки поверхности включала обезжиривание в щелочном растворе и активацию. Электролиз проводили с перемешиванием электролита путем качания катодной штанги. В качестве анодов использовали листовую платину.

Содержание золота в покрытии определяли методом потенциометрического титрования [10, 11], содержание меди рассчитывали по разности. Качество покрытий оценивали визуально.

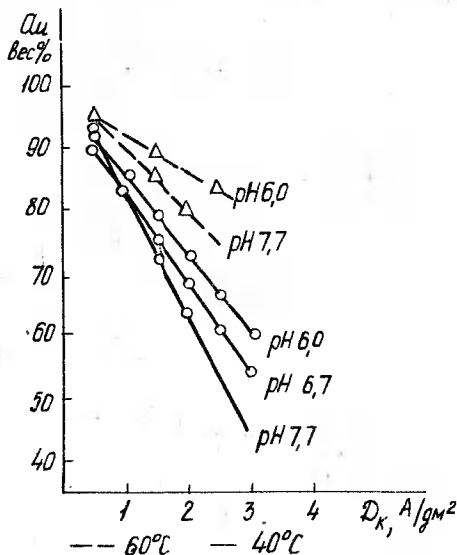
Результаты эксперимента позволили установить, что цианисто-трилонатный электролит обеспечивает нанесение блестящих золотисто-розовых покрытий в широком интервале плотностей тока, температуры и pH электролита (табл. I).

Таблица I
Влияние условий электролиза на качество золото-медных сплавов

pH электролита	Температура, °C	Качество покрытий при плотности тока, А/дм ²					
		0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
7,7	40	б	б	б	б, к	б, к	-
	60	м	м	м	м, к	-	-
6,7	40	б	б	б	б	б, к	б, к
	60	б	б	б	б	б	б, к
6,0	40	б	б	б	б	б	б, к
	60	б	б	б	б	б	б, к

Примечание: м - матовое покрытие, б - блестящее, к - краевой эффект.

Состав покрытия зависит от содержания в электролите золота, меди, а также от условий электролиза. При уменьшении концентрации золота в электролите на 1 г/л содержание золота в покрытии падает примерно на 5%. Уменьшение концентрации меди на 1 г/л увеличивает содержание золота в покрытии в среднем на 0,5%. Изменяя плотность тока от 0,3 до 3,0 А/дм², можно получить золото-медные покрытия с содержанием золота от 95 % вес. до 54 % вес. (см. рисунок). Уменьшение температуры электролита и повышение pH приводят к возрастанию содержания меди в сплаве.



Влияние pH и температуры электролита на зависимость состава сплава от плотности тока.

В результате проведенных исследований для получения блестящих плотных золото-медных покрытий можно рекомендовать электролит следующего состава (г/л): золото - 10-9, медь - 9-5, K_2HPO_4 - 45. Оптимальная температура электролиза 40°C, pH - 6,0. В этих условиях покрытия с содержанием золота 75 ± 5 % вес. (Зл-М (75) получают при плотности тока 2,1 - 2,5 А/дм², скорость осаждения составляет 36-42 мкм/час. Покрытия с содержанием золота 85 ± 5 % вес. (Зл-М(85) получают при плотности тока 1,0-1,5 А/дм², скорость осаждения составляет 20-27 мкм/час. Выход по току 45-50%. Покрытия толщиной до 40 мкм мелкозернисты, компактны, имеют хорошее сцепление с основой.

В лабораторных условиях была изучена работоспособность элект-

ролита указанного состава: через него было пропущено 30 А·ч/л, при этом качество покрытий не изменилось. Однако для получения сплава заданного состава требовалось снижение плотности тока.

Известно, что коррозионная стойкость золото-медных покрытий снижается по мере увеличения содержания в них меди. Этим и объясняется ограниченное использование золото-медных покрытий широкого диапазона составов. Вместе с тем в литературе существует мнение, что коррозионная стойкость этих сплавов может быть увеличена путем термообработки.

С этой целью подвергали термическому воздействию покрытия, получаемые из цианисто-трилонатного электролита. Гальванические сплавы Зл-М(85) и Зл-М(75) выдерживали в глицерине в течение 30 мин при температуре $200 \pm 20^\circ\text{C}$. Для того, чтобы выяснить, как влияют на коррозионную стойкость изучаемых покрытий термообработка, состав сплава и его толщина, авторами проведены сравнительные коррозионные испытания. Были выбраны четыре коррозионные среды, моделирующие те химические воздействия, которым могут подвергаться при эксплуатации ювелирные изделия (табл. 2). Первые две предложены в работе [12] для проведения коррозионных испытаний покрытий золотом и его сплавами. Среда 3 и 4 используются в настоящее время для контроля коррозионной стойкости золоченых деталей в часовой промышленности [13].

Таблица 2

Составы коррозионных сред и продолжительность испытаний

№	Состав коррозионной среды		Продолжительность испытаний (сутки)
1	Натрий хлористый, г/л Аммоний хлористый, г/л Уксусная кислота, г/л Мочевина, г/л Молочная кислота, г/л Масляная кислота, г/л	20 17,5 2,5 5,0 15 5,0	2
2	Аммиак, мл/л Натрий хлористый, г/л	50 80	1
3	Тисоацетамид над влажной средой (%): ацетат натрия вода	75 25	2
4	Уксусная кислота, % Вода, % Ацетат натрия, %	25 25 50	1

Изучаемые образцы выдерживали в парах над указанными средами. Для каждого состава и толщины покрытия брали 3 параллельных образца. Эталонном сравнения служило покрытие Зл-Ко(99).

На первом этапе была изучена коррозионная стойкость собственно золото-медных покрытий без влияния материала основы. Покрытия Зл-Ко(99) Зл-М(85) и Зл-М(75) толщиной 0,5 и 2,5 мкм наносили на пластинки из родия. Испытаниям были подвергнуты как термообработанные, так и нетермообработанные золото-медные покрытия. В результате испытаний покрытия Зл-М(85) и Зл-М(75), прошедшие термообработку, а также покрытия Зл-Ко (99) не обнаружили коррозии ни в одной из сред. Нетермообработанные покрытия Зл-М (75) и Зл-М (85) показали значительные очаги коррозии во всех средах.

На втором этапе испытаний была изучена защитная способность исследуемых сплавов золота, нанесенных на образцы из латуни. Толщины покрытий оставляли 0,5; 1,0; 2,0; 2,5 мкм. Термообработанные золото-медные покрытия подвергали испытаниям в первых трех коррозионных средах. По результатам эксперимента определена и приведена в табл. 3 минимальная толщина покрытия, необходимая для защиты латуни от коррозии в исследуемых средах.

Таблица 3

Минимальная толщина покрытия,
необходимого для защиты латуни от коррозии в исследуемых средах

№ среды	Состав покрытия		
	Зл-Ко (99)	Зл-М (85)	Зл-М (75)
1	2,5	2,5	более 2,5
2	более 2,5	2,5	более 2,5
3	1,0	2,0	более 2,5

Как следует из приведенных данных, покрытия Зл-Ко (99) и Зл-М (85) по защитным свойствам превосходят покрытия Зл-М (75). В целом результаты коррозионных испытаний позволяют сделать вывод о том, что высоколегированные сплавы Зл-М с содержанием золота 75% вес. и более могут быть использованы в качестве нетускнеющих декоративных покрытий. Защитная способность таких сплавов в конкретных условиях достигается путем подбора соответствующей толщины покрытия.

В настоящее время предложенный электролит для получения покрытий Зл-М (85) эксплуатируется на Харьковском, Свердловском и Бронницком заводах.

В ы в о д ы

I. Предложен цианисто-трилонатный электролит, позволяющий получать блестящие плотные золото-медные покрытия, содержащие

90-70 % вес. золота.

2. Показано, что в результате термообработки коррозионная стойкость полученных золото-медных покрытий не уступает коррозионной стойкости покрытий золото-кобальт.

Л и т е р а т у р а

- I. ГОСТ 9.047-75 "Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий".
2. Федотьев Н.П., Круглова Е.Г., Вячеславов П.М. ШПХ, 1959, 32, № 9, 2014 - 2022.
3. Красилов Б.С., Грин Д.Д. ШПХ, 1959, 32, № 4, 837 - 841.
4. Смагунова Н.А. - В сб.: Электролитическое осаждение сплавов. М., Машгиз, 1961, 125 - 128.
5. Караванченко В.И. - В сб.: Теория и практика блестящих гальванопокрытий, 1963, 341 - 348.
6. Смагунова Н.А., Гаврилова И.П. "Защита металлов", 1965, I, № 5
7. Патент США, кл. 204-44, № 3380898, опубл. 30.4.68.
8. Патент США, кл. 204-44, № 3586611, опубл. 20.4.69.
9. Патент Швейцарии, кл. 48a, 5/42, № 405865, опубл. 29.07.66.
10. Шандалова Л.П., Обукова И.Б., Харченко Л.А. Сб. трудов ВНИИВелипротом, вып. 8, стр. 7, 1974.
- II. Отраслевой стандарт 25-592-76 "Покрытия гальванические золотом и сплавами на его основе для ювелирных изделий. Методы контроля состава".
12. *Dettke M., Ludwig R. Galvanotechnik* 63, № 8, 729, 1972.
13. ОСТ 25 489-74 "Покрытия золотом и сплавами золота деталей часов. Технические требования и методы контроля.
14. *Raub E., Sautter F., Metalloberfläche* 10, 65, 1956.

Е.В.ШЕМЯКИНА, Л.К.НИКЕРОВА,
Г.Н.ЕФИМОВА, И.В.ГОРБУНОВА

НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ^{x)}

В настоящее время довольно остро стоит проблема охраны труда и окружающей среды. В этом плане большой интерес представляют исследования, позволяющие исключить из технологических процессов вредные вещества.

В частности, технология получения золотых покрытий основана на применении токсичных цианистых комплексов как устойчивых к окислительно-восстановительным превращениям в растворе.

Большинство известных комплексов золота, не содержащих цианид-ионов, в растворе подвержено самопроизвольным редоксраспадам с выделением свободного металла. Поэтому задача изыскания условий образования стабильных соединений золота, способных заменить цианистна, актуальна в плане создания безопасных технологических процессов и улучшения физико-химических свойств покрытий.

В литературе уделяется большое внимание сульфитному комплексу золота, так как несмотря на его способность разрушаться в растворе, он считается перспективным в качестве основы электролитов для золочения. За рубежом созданы сульфитные электролиты, не содержащие ди-анид-ионы [1 - 3]. Однако эти электролиты обладают низкой стабильностью как при хранении, так и в процессе электролиза.

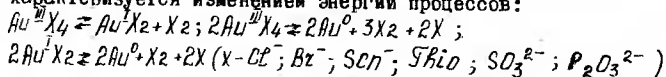
Во многих работах [4 - 7] предпринимались попытки стабилизировать сульфитный комплекс в растворе, а также обеспечить устойчивость электролитов на его основе в процессе эксплуатации. В большинстве случаев вводили некоторые комплексообразующие реагенты - аммиак, алифатические амины, комплексоны ($\text{Na}_2\text{K}_2\text{Edta}$) и сульфит натрия или калия. Последний вводился в систему независимо от присутствия других компонентов. Отмечалось, что в результате этого достигались некоторые эффекты стабилизации в плане хранения и эксплуатации электролитов. Это явление связывали с возможностью образования смешанных комплексов.

В результате подробных исследований швейцарские ученые Люон и Мейер установили образование смешанных комплексов $(\text{AuSO}_3)_2(\text{NH}_3)_2^{3-}$ и $(\text{AuSO}_3)_2\text{en}$. Тем не менее указанные составы недостаточно стабильны

^{x)} Разработка и опробование электродитов золочения проводились под руководством Н.А.Смагуковой, И.Ф.Кузнецов и А.Я.Фридмана.

При подходе к решению задачи создания устойчивых к распадам в растворе комплексов золота исходили из того, что их устойчивость должна зависеть от состава, соотношения энергий окисления-восстановления и строения, которые определяют механизм процессов.

Устойчивость к редоксраспадам комплексов золота (III) и золота (I) характеризуется изменением энергии процессов:



Можно было ожидать, что при частичном замещении X на трудно-окисляемые полидентатные реагенты образующиеся смешанные комплексы будут обладать повышенной устойчивостью к внутримолекулярным окислительно-восстановительным превращениям. С этой точки зрения наибольшей прочностью должны обладать соединения состава $Au^{III}X_2X$ и $Au^{II}X_2X$, в которых количества монодентатных лигандов X недостаточно как для изменения степени окисления центрального иона, так и для окислительной димеризации лиганда. X — это анион комплексона, который является структурнозадающим неокисляемым агентом, образующим с золотом высокопрочные хелатные соединения.

Было исследовано взаимодействие хлораурата с этилендиаминтетрауксусной, нитрилотриуксусной, оксизилиминодиуксусной кислотами. Состав и константы образования установленных соединений приведены в табл. I.

Таблица I
Комплексные соединения Au (III) и их константы устойчивости

Соединение	$\lg \beta$
$AuOximdcaCl_3^{2-}$	36,5
$AuNtaCl_2^{2-}$	36,8
$AuScta^{2-}$	37,8

Как видно из табл. I, оптимальным составом по отношению к редоксраспадам обладает соединение $AuEdtaCl^{2-}$. На основе этого соединения путем замещения Cl-иона создали в растворе целый ряд соединений, в которые входит в качестве монодентатных лигандов SCN^- , NO_2^- , Br^- , I^- . Такие сильные восстановители как $S_2O_3^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$ соединений с Au (III) не образуют.

Для выявления перспектив практического применения этих комплексонов сняли их вольтамперные характеристики. Как оказалось, выделение золота происходит со значительной поляризацией и сопровождается интенсивным выделением водорода. Это указывает на повышенную устойчивость установленных комплексонов Au (III) не только к редоксраспадам, но и к электрохимическому восстановлению. Однако эти комплексоны можно рекомендовать лишь для химического золочения с

применением в качестве восстановителя гидразина.

Далее исследовали образование комплексов $Au(I)$ путем редоксимметричного титрования созданных смешанных комплексов $Au(III)$ п-фенилендиамином. В табл.2 приведены стандартные потенциалы реакций и константы образования установленных комплексов.

Таблица 2
Стандартные потенциалы системы $Au^{III}Cl_4^- + 2\bar{e} \rightleftharpoons Au^{II}Cl_2 + (m-p)Cl^-$

Реакция	Стандартные потенциалы	Константы устойчивости
$AuOximdCl_3^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons AuOximdCl_2^{2-} + 2Cl^-$	$0,9407 \pm 0,005$	21,3
$AuNtaCl_2^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons AuNtaCl^{3-} + Cl^-$	$0,9385 \pm 0,005$	21,6
$AuSdtaCl^{2-} + 2\bar{e} \rightleftharpoons AuSdta^{3-} + Cl^-$	$0,9479 \pm 0,005$	22,9

Как видно из табл. 2, наиболее высокой константой устойчивости обладает соединение состава $AuSdta^{3-}$. Можно было ожидать, что при взаимодействии этого комплекса с известными соединениями $Au(I)$ состава AuX_2 , где X - различные монодентатные лиганды-восстановители типа тиомочевины, тиосульфата, сульфита, нитрита и т.д., будут образовывать двудентные соединения состава $(AuX)_2Sdta$.

Для исследования такого рода равновесий был использован потенциометрический метод, основанный на измерении потенциала золотого электрода в изомолярной серии растворов. Как показали результаты эксперимента, указанные соединения действительно образуются, причем, константа их образования увеличивается по мере усиления восстановительных свойств монодентатного лиганда. Эти константы приведены в табл. 3.

Таблица 3
Константы образования $(AuX)_2Sdta$

Лиганд X	$(AuX)_2Sdta$ $\lg K$
Cl^-	41,00
Br^-	42,56
I^-	47,28
NO_2^-	-
SCN^-	-
$ShiO$	47,10
SO_3^{2-}	51,55
SO_3^{2-}	55,02
S^{2-}	54,48

Все приведенные в табл. 3 составы комплексонов устойчивы по отношению к редокраспадам в растворе и согласно исследованиям могут быть использованы для основы электролитов золочения. Среди них выгодно отличаются простой технологией получения и содержанием в своем составе лигандов, способных к электроокислению без пассивации анодов, сульфитные соединения, в частности, $[(AuSO_3)_2Sdta]^{6-}$

На основе этого соединения создан состав для золочения "Аурат-АС", представляющий собой концентрированный раствор двухядерного сульфитного комплексного соединения золота $[K_2[(AuSO_3)_2Sdta]]$ (содержание Au мет. — 27-40 г/л). Помимо этого в растворе присутствуют K_2Na_2Sdta ; K_2HPO_4 ; K_2SO_4 .

В настоящее время выпущена опытно-промышленная партия препарата по ТУ 6-09-05-559-76. Состав не токсичен, стабилен при хранении (по предварительным данным срок хранения препарата — более двух лет). Препарат испытан в лаборатории защитно-декоративных покрытий НИИЧаспрома.

Устойчивость "Аурата-АС" оценивалась по отсутствию взвесей в растворе с концентрацией золота 5 г/л при нагревании до 80°C в течение 20 час, при закислении ортофосфорной кислотой (1:4) до pH 2 и зашлачивании 2н-раствором КОН, а также при наложении постоянного электрического тока с катодной плотностью, равной 1 А/дм².

Испытания показали, что электролит устойчив при нагревании до 80°C и при пропускании тока в количестве 5 А час/л. Электролит устойчив при закислении ортофосфорной кислотой (1:4) до pH 3,3; подкисление раствора "Аурата-АС" серной кислотой (1:5) приводит к разрушению комплекса уже при исходном значении pH; при подшлачивании раствора "Аурата" до pH 14 стабильность электролита не нарушается.

Потенциометрическое титрование раствора "Аурата-АС" (о концентрации золота 5 г/л) ортофосфорной кислотой (1:4) и 2н КОН показало, что электролит обладает высокими буферными свойствами только в щелочной области значений pH 12,8-13,8 (рис. 1, кривая 1, рис. 2, кривая 1).

Введение в электролит двузамещенного фосфата калия в количестве 50 и 100 г/л и буры в количестве 50 г/л не оказывает существенного влияния на его буферные свойства.

Кривые титрования раствора "Аурата" с указанными буферными добавками в различных средах представлены на рис. 1 — (кривые 2, 3, 4) и рис. 2 (кривые 2, 3, 4).

Из электролита, приготовленного разбавлением препарата "Аурат-АС" до концентрации Au мет. = 5 г/л, получены гладкие золотые покрытия толщиной 5 нм светло-желтого цвета при $J_k = 0,1-0,3$ А/дм² и температуре 20-40°C.

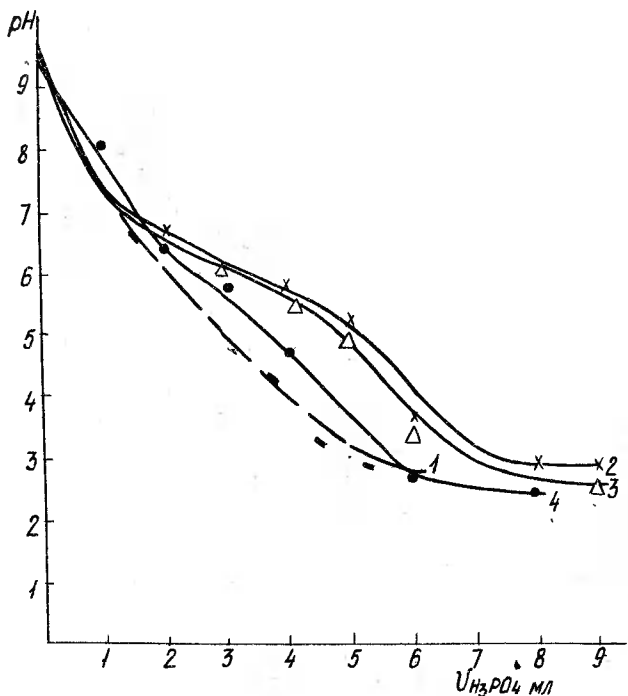


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования "Аурата-АС" фосфорной кислотой (1:4).

- 1 - "Аурат-АС" состава (г/л): Au мет. - 5; K_2HPO_4 - 8; K_2SO_4 - 6;
 2 - 1 + 50 г/л двузамещенного фосфата калия;
 3 - 1 + 100 г/л двузамещенного фосфата калия;
 4 - 1 + 50 г/л бурм.

Результаты исследования влияния катодной плотности тока и температуры электролита на выход по току приведены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, выход по току в электролите на основе "Аурата-АС" при рабочих плотностях тока достаточно высок (88-100%), что превышает выход по току в кислых и щелочных цианистых электролитах в 1,5-2,0 раза [8]; с повышением плотности тока выход по току падает, а с ростом температуры электролита - увеличивается.

Электролит на основе "Аурата-АС" опробован в полупроизводственных условиях на одном из предприятий электронной промышленности. Осаждение золота проводили в колокольной ванне из электролита состава (г/л):

Au - 5 - 7;

Na_2K_2Sdta - 20 - 40;

pH 8,2 - 8,6

Температура 65 - 68°C.

Катодная плотность тока - 0,2 - 0,4 А/дм².

Скорость вращения колокола - 20 об/мин.

Аноды - из нержавеющей стали марки IX18Н9Т.

Анодная плотность тока - 0,2 - 3,0 А/дм².

Скорость осаждения золота при $D_k = 0,2 - 0,4$ А/дм² составляет 7,4 - 14 мкм/час.

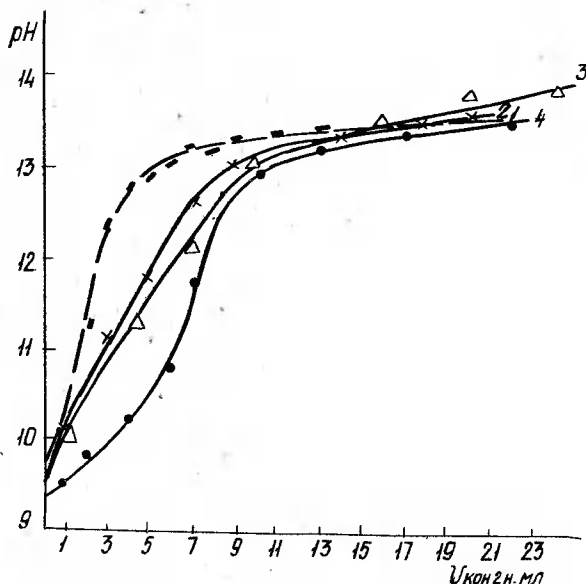


Рис. 2. Кривые потенциметрического титрования "Аурата-АС" 2н. КОН.
1 - "Аурат-АС" состава (г/л): Ам мет. - 5; $K_2Na_2Et_2$ - 8;
 K_2HPO_4 - 8; K_2SO_4 - 6;
2 - 1 + 50 г/л двузамещенного фосфата калия;
3 - 1 + 100 г/л двузамещенного фосфата калия;
4 - 1 + 50 г/л буры.

При указанных условиях были получены золотые покрытия высокого качества, обладающие хорошей паяемостью и стабильными электрическими параметрами. Электролит подвергался многократному корректированию препаратом "Аурат-АС" и показал стабильность в процессе работы в течение 4 месяцев.

Таблица 4

Влияние плотности тока и температуры электролита
на выход по току

(состав электролита в г/л: $Au - 5; Na_2K_2Sdta - 8;$
 $K_2HPO_4 - 8; K_2SO_4 - 6; pH = 9,75$)

Катодная плотность тока, A/dm^2	Температура 20°C		Температура 40°C	
	выход по току, %	скорость осаждения, мкм/час	выход по току, %	скорость осаждения, мкм/час
0,1	78	3,0	88,9	4,4
0,2	91,6	7,2	107	7,8
0,4	58,96	9,0	77,4	11,4
0,6	39,76	9,6	52,9	12,0
0,8	28,35	10,2	43,2	13,2
1,0	22,42	10,8	38,7	15,0

В ы в о д ы

1. Изучены условия образования стабильных в растворе комплексов золота различной степени окисления.

2. Разработан нетоксичный состав для электрохимического золочения "Аурат-АС", не уступающий по своим свойствам токсичным цианистым электролитам.

3. Электролит стабилен при хранении, нагревании и в процессе электролиза и позволяет интенсифицировать процесс золочения.

Л и т е р а т у р а

1. Патент США № 3.893.896.
2. Патент США № 3.057.789.
3. Патент США № 3.807.971.
4. J. Socha, S. Safarzynski, J. Zak, *Powłoki ochronne* 3,6 (1975).
5. S. A. Losi, P. L. Zuntini, A. R. Meyer. *Electrodepos. Surface Treat* 13 (1972-1973)
6. Французский патент № 2.060.106.
7. Лоси С.А., Мейер А.Р. Новые сульфитные электролиты золочения. Труды Международного конгресса. М., 1973.
8. ОСТ 4 ГО.054.076 "Покрyтия металличеcкие и немеtаллические неорганические. Типовые технологические процессы". Ред. I-73.

СВОЙСТВА ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЙ
ИЗ ЗОЛОТА И ЕГО СПЛАВОВ

С ростом производства товаров народного потребления большое значение приобретает использование эффективных и экономичных технологических процессов нанесения защитно-декоративных гальванопокрытий благородными металлами. В последние годы во всех развитых странах мира наблюдается тенденция к мировому использованию процессов нанесения покрытий из золота и его сплавов. Так, только в 1969 г. в США было израсходовано 59,7 т золота в электронной промышленности [1]. За последние 15 лет в США, Великобритании, ФРГ, Франции, Японии, Италии и Швейцарии выдано порядка 200 патентов на различные способы золочения.

Рекомендуемые технологические процессы предусматривают, главным образом, нанесение золотых покрытий на изделия из цветных металлов и сплавов. Золочение обеспечивает изделиям высокие декоративные свойства, повышает их коррозионностойкость и долговечность.

В соответствии с назначением изделий разработаны технологические процессы золочения, обеспечивающие получение твердых, толстых, беспористых, блестящих гальванопокрытий, а также покрытий различных цветовых оттенков.

Нанесение гальванопокрытий из сплавов золота позволяет улучшить декоративные свойства изделий за счет цветового эффекта и снизить себестоимость покрытия за счет экономии золота (до 35%). Осаждение сплавов золота позволяет получать светло- и темно-розовые, желтые и белые цвета гальванопокрытий.

Для золочения до недавнего времени использовались только цианистые щелочные электролиты ($\text{pH} = 11,0 - 11,5$). Открытие устойчивости дицианоаурата калия в кислой среде (при $\text{pH} = 3,0$) положило начало развитию золочения из кислых цианистых электролитов.

Анализ свойств гальванопокрытий сплавов золота, осажденных из различных ванн, показал [2], что в зависимости от состава электролита и условий осаждения можно получать покрытия с различными механическими и эксплуатационными свойствами (таблица). Поэтому при организации технологического процесса золочения изделий необходимо исходить из условий, обеспечивающих сокращение расхода золота на покрытие и повышение его защитно-декоративных и эксплуатационных свойств.

Условия осаждения и свойства золотых электролитических осадков

Тип электролита	Условия осаждения			Содержание золота, %	Напряжение в осадках токовой 5 мм, кг/мм ²	Микротвердость, кг/мм ²	Сопротивление разрыву, кг/мм ²	Удлинение, %
	Т°С	pH	Дк, А/дм ²					
I	2	3	4	5	6	7	8	9
Щелочной циановый	65	12	0,32	99,99	-1,4	50-80	10,2	2,05
Щелочной бесцианистый (для получения блестящих покрытий)	50	9	0,32	99,9	+7,0	130-190	28,9	2,21
Обычный (для получения полублестящих покрытий)	65	6	0,32	99,99	0	50-80	15,96	3,29
Обычный (для получения матовых покрытий)	65	6	0,32	99,99	0	50-80	21,90	2,39
Обычный кислый (для получения полуматовых покрытий)	65	4	0,32	99,99	0	50-80	16,2	2,41
Кислый (для получения твердых покрытий)	65	4	0,32	99,99	0	80-130	12,0	2,23
Щелочной бесцианистый (для получения блестящих покрытий, сплавов золота с кадмием)	50	9	0,32	99,0	+15,5	180-240	31,8	1,80
Щелочной бесцианистый (для блестящих покрытий сплавов золота с кадмием и медью)	55	9	0,75	75-80	-12,7	200-290		0,58
Щелочной бесцианистый (для получения блестящих покрытий сплавов золота с кадмием)	50	8,5	0,43	75-80	-	160-220		0,67

I	2	3	4	5	6	7	8	9
Кислый (для получения блестящих покрытий сплавов золота с кадмием)	35	4	1,6	80-85	0	400-450		0,26
То же	35	4	1,1	99,9	+21,0	130-170		0,58
"	35	3,5	1,1	99,0	+15,5	165-205		0,38
"	35	3,5	1,1	99,0	+28,0	200-240		0,38
"	35	4	1,1	99,9	+27,4	130-190		0,72
"	35	3,5	1,1	96-98	+32,3	250-300		0,56
Кислый (для получения блестящих покрытий сплавов золота с кобальтом и никелем)	20	12	0,54	99,0	-1,4	120-104		0,75
Щелочной цианистый (для получения блестящих покрытий сплавов золота с серебром)	20	12	0,64	90-92	-	140-170		0,55
Щелочной цианистый (для получения блестящих покрытий сплавов золота с серебром)	20	12	0,64	75-80	5,6	150-190		0,39
Щелочной цианистый (для получения блестящих покрытий сплавов золота с серебром)	45	4,5	0,32	60-65	-	160-240		0,50

В отечественной и зарубежной практике находят применение цитратные электролиты для нанесения покрытий из сплавов золото-никель и золото-кобальт [2 - 5]. Однако они имеют существенные недостатки из-за ограниченного срока службы, так как в процессе работы электролит быстро истощается по золоту и требуется его корректировка [6]. Из цитратных электролитов получают обычно блестящие покрытия толщиной до 10 мкм.

В настоящей работе приведены результаты изучения процесса осаждения покрытий большой толщины сплавами золота из цитратных электролитов. Для исследований использовался электролит с содержанием золота в виде дицианоаурата до 10 г/л, лимонной кислоты до 60 г/л. Изучалось влияние добавок сернистого кобальта и никеля, которые вводились в электролиты раздельно и совместно (до 1 г/л).

Электролиз осуществлялся в стеклянной цилиндрической ванне емкостью 1 л, которую помещали в термостат с автоматическим регулированием температуры. Анодами служили пластины из нержавеющей стали марки 1Х8Н9Т.

Осадки золотых покрытий в виде фольги (толщиной 50-100 мкм) отслаивали от катода подвергали металлографическим исследованиям, химическому анализу, испытывали на изгиб (до излома). Степень шероховатости осадка оценивалась визуальным осмотром при увеличении в 60 раз и с помощью профилографа-профилометра [7]. Структура осадков изучалась на поперечных шлифах с помощью металлографического микроскопа МИМ-7, на фольге - на приборе "Элипсовист" после электролитического травления в электролите состава, г/л: серебро металлическое - 4; цианистый калий - 20 и углекислый калий - 20. Для выявления более глубокой структуры образцы дополнительно травили в слабом растворе смеси соляной и хромовой кислот. Микротвердость золотых осадков измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 10 г. Анализ электролитов осуществлялся по стандартной методике.

Влияние pH электролита исследовалось в интервале значений 3,5 - 5,5 и поддерживалось введением в электролит лимонной кислоты или щелочи.

Электролит готовили путем получения цианистого золота обычным способом и последующего растворения его в растворе лимонной кислоты.

Исследования показали, что максимальный выход по току достигается при pH = 4,5-5,5 и плотности тока 0,3-0,5 А/дм². Наиболее пластичные и светлые покрытия золота толщиной более 15 мкм осаждаются при температуре электролита 50-60°C.

Введение никеля до 1 г/л приводило к повышению микротвердости осадка золота до 170 кг/мм². Такое же повышение микротвердости наблюдалось при введении кобальта. С введением кобальта блеск золо-

тых покрытий увеличивался. Химический анализ покрытий показал, что с увеличением содержания добавки (кобальта или никеля) в электролите при одной и той же плотности тока наблюдается повышение содержания этого компонента в сплаве золота. При плотности тока $0,25 \text{ А/дм}^2$ в покрытии содержится никеля 1,15%, а при $0,5 \text{ А/дм}^2$ - 0,33%. В электролите с добавкой кобальта такое же повышение плотности тока приводит к снижению содержания кобальта с 0,55 до 0,45%.

При испытании осадков на изгиб наблюдалось их хрупкое разрушение при содержании никеля или кобальта в сплаве золота более 5%. Пластичность осадков увеличивалась при введении в электролит одновременно двух компонентов (кобальта и никеля) в количестве до $0,5 \text{ г/л}$.

Металлографические исследования показали, что при плотности тока $0,3-0,5 \text{ А/дм}^2$ в этом электролите образуются мелкокристаллические осадки с величиной зерна 5-6 мкм и микротвердостью до 140 кг/мм^2 .

Таким образом, для осаждения толстых износостойких золотых покрытий возможно применение цитратных электролитов с добавкой кобальта и никеля.

Применение гальванопокрытий из сплавов золота позволяет резко сократить его расход и повысить эксплуатационные свойства, в том числе работоспособность приборов и долговечность товаров народного потребления.

Л и т е р а т у р а

1. Donaldson J.C., *Plating*, 1974, 61, № 3, 222-225.
2. Denber J.M., Lurie B.R., *Plating*, 1973, 60, № 7, 715-719.
3. Socha J., Rouv E., Knodler A. *Metallüberfläche*, 1973, 21, № 1, 1-7.
4. Sopha J., *Zakl. Prace Inst. Mech. Proo.*, 1965, 13, 2, 1-8.
5. Смагунова М.А., Одина А.К., Шилияникова Г.А. Сборник трудов НИИЧаспрома "Часы и часовые механизмы", вып. 47, 1971, с. 185-192.
6. Ходак Л.П., Шилин А.И., Смирнова Н.М. и др. "Приборы и системы управления", 1973, 9, 51-52.
7. Бондарев В.В., Крупникова Е.И., Родионова Л.Л. Коррозия и электрохимия цветных металлов, Гипроцветметобработка, 1970, 31, 93-100.

ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ЗОЛОЧЕНИЕ И ПАЛЛАДИРОВАНИЕ НИКЕЛЕВОЙ ПРОВОЛОКИ ДЛЯ УПРАВЛЯЮЩИХ СЕТОК ЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРОВ

Наиболее эффективным способом защиты сеток приемно-усилительных ламп от возникновения термотсков является покрытие навивочной и траверсной проволоки драгоценными металлами: золотом, серебром, платиной, палладием и их сплавами. В производстве электронных приборов повышенной надежности широко применяются золотые покрытия. На навивочную проволоку из вольфрама диаметром от 8 до 100 мкм золотое покрытие наносится методом горячей металлизации или гальваническим методом [1,2]. Горячая металлизация в отличие от гальванического метода не позволяет получать покрытия с контролируемой толщиной.

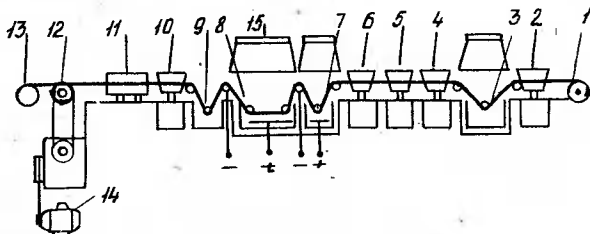
Для траверсной никелевой проволоки диаметром 0,4-0,6 мм был разработан гальванический способ, применяемый в производстве до настоящего времени. Технологии гальванического золочения проволоки претерпела ряд изменений. Сначала золочению подвергались готовые сеточные полосы в стационарной ванне. Использовались железисто-синеродистые электролиты. Процесс вели при $D_K = 2-4 \text{ А/дм}^2$ в течение 1-5 мин. При этом осаждался слой золота толщиной 2-3 мкм. Сцепление золотого покрытия с вольфрамовой навивкой было непрочным, поэтому стала использоваться проволока, предварительно металлизированная горячим методом. В результате диффузии и обесцвечивания золотого покрытия при отжиге сеточных полос толщина покрытия увеличена с 2-3 до 3-6 мкм, а температура отжига снижена с 800 до 600°C.

В дальнейшем золочение сеточных полос заменено на золочение мотков никелевой проволоки длиной по 30 м в стационарных ваннах. Процесс проводился в стандартных цианистых электролитах при $D_K = 0,2 \text{ А/дм}^2$ и длился 40-60 мин.

С целью устранения неравномерности толщины покрытия по длине проволоки и повышения производительности процессе конструкторами завода создана шестистилейная установка непрерывного золочения при перемотке проволоки. Принятая толщина золотого покрытия (3-5 мкм) обеспечивается соблюдением следующих параметров процесса золочения: скорость перемотки - 0,5-1 м/мин; катодная плотность тока в ванне предварительного золочения - 4-5 А/дм^2 ; катодная плотность тока в рабочей ванне золочения 1-2 А/дм^2 . Производительность установки - до 300 м/час.

ванне предварительного золочения — $4-5 \text{ А/дм}^2$; катодная плотность тока в рабочей ванне золочения $1-2 \text{ А/дм}^2$. Производительность установки — до 300 м/час .

Технология золочения проволоки на установке состоит из следующих основных операций (рисунок): промывка отожженной проволоки под горячим душем; химическое травление в смеси кислот HNO_3 ; H_2SO_4 ; $\text{H}_2\text{O}=1:2:3$; предварительное золочение; золочение в рабочей ванне; улавливание электролита в промывной ванне; промывка, сушка, намотка на катушку.



Установка золочения никелевой проволоки (общий вид):

- 1 — смоточное устройство; 2 — ванна горячей промывки; 3 — ванна химического травления в смеси кислот; 4, 5, 6 — промывные ванны; 7 — ванна предварительного золочения; 8 — ванна золочения; 9 — ванна улавливания электролита; 10 — ванна промывки дистиллированной водой; 11 — сушильное устройство; 12 — барабан постоянной скорости; 13 — намоточное устройство с механизмом раскладки; 14 — электродвигатель; 15 — бортовой отсос.

После изобретения Ринкером кислых цитратно-цианидных электролитов [3], не содержащих свободных цианидов, им было посвящено много работ [1, 2, 4, 5]. Благодаря своим преимуществам перед цианистыми эти электролиты нашли широкое применение. Внедрение цитратного электролита для золочения никелевой traversной проволоки позволило повысить катодную плотность тока, а следовательно, и производительность процесса; улучшить качество и равномерность покрытия; в 2 раза повысить срок службы раствора (с 1 до 2 лет).

Стабилизация тока на установке и использование цитратного электролита позволили на 15% снизить нормы расхода золота за счет уменьшения разброса по толщине покрытия при сохранении ее нижнего предела.

Лимоннокислый электролит содержит дицианоаурат калия $25-30 \text{ г/л}$, лимонную кислоту $120-150 \text{ г/л}$, едкое кали — до $\text{pH}=4-6$. Процесс ведут при нагревании электролита до $80-90^\circ\text{C}$. Скорость осаждения золота $3-5 \text{ мм/мин}$. В качестве нерастворимых анодов используется платиновая сетка. Катодный выход по току — $30-70\%$. Так как катодный выход по току в лимоннокислых электролитах изменяется в диапазоне от 10 до 90% при изменении концентрации компонентов, pH , температу-

ры электролита и других факторов, для получения стабильных по качеству и толщине золотых покрытий необходимо поддерживать постоянными состав электролита и условия золочения.

Ранее были изучены некоторые свойства лимоннокислого электролита. В стационарных условиях измерен катодный выход по току в зависимости от ряда факторов, изучена катодная поляризация, выбраны оптимальные условия процесса [1,2,4,5]. Подтверждены литературные данные о том, что катодный выход по току закономерно уменьшается с увеличением D_k , уменьшением концентрации золота в электролите и понижением его температуры. Так как проволоку необходимо обрабатывать в форсированном режиме, золочение ведут в электролите с высокой концентрацией золота, при повышенной температуре и с перемешиванием раствора, допускающих повышение D_k до 10 А/дм^2 .

Исследователи, изучавшие механизм разряда комплексных анионов в цитриновых и цитратных электролитах, установили, что природа разряда этих ионов одинакова. Лимонная кислота не влияет на процесс комплексообразования, поэтому катодная поляризация носит преимущественно концентрационный характер [4,5].

Ранее предпринимались попытки заменить валютный материал золота на палладий, так как было известно, что он также имеет высокие антиэмиссионные свойства благодаря способности связывать барий, распыляющийся с катодов ламп. Палладирование никеля было осуществлено последовательно на проволочных образцах, затем в бухтах в стационарной ванне и, наконец, на промышленной установке золочения при перемотке проволоки.

Процесс покрытия проволоки включал операции анодного травления в 10%-ном растворе соляной кислоты, меднения в стандартном сернистом электролите и палладирования в аминоклоридных электролитах, последовательно в двух ваннах, причем ванны травления и меднения соединены биполярно. Поэтому при травлении и меднении растворяется и осаждается одинаковый слой металла толщиной до двух микрон и диаметр проволоки при этом не изменяется.

Условия палладирования проволоки (скорость перемотки - $0,5 - 1 \text{ м/мин}$):

а) ванна предварительного покрытия; содержание палладия в растворе - $70-80 \text{ г/л}$; катодная плотность тока - 8 А/дм^2 ; время осаждения - $15-30 \text{ сек}$;

б) ванна палладирования; содержание палладия в растворе $35-40 \text{ г/л}$; катодная плотность тока - 2 А/дм^2 ; время осаждения - $1-2 \text{ мин}$. Толщина палладиевого покрытия - $2-3 \text{ мкм}$.

Были установлены некоторые закономерности процесса палладирования. Непосредственное палладирование никеля дает неудовлетвори-

тельные результаты по сцеплению с основой, несмотря на различные варианты подготовки поверхности.

Растрескивание и шелушение осадков проявляется сильнее при увеличении толщины покрытия.

Палладирование с тонким медным подслоем толщиной 1-2 мкм обеспечивает прочное сцепление палладия с основой, но при изгибах проволоки в покрытии наблюдаются трещины, вызванные, по-видимому, внутренними напряжениями в осадке.

Изменение состава электролита и условий палладирования вне выбранных оптимальных значений приводит к различным нарушениям процесса и ухудшению качества покрытия.

Палладирование проволоки в бухтах дало отрицательные результаты из-за неравномерности толщины покрытия по длине проволоки (в интервале 2-10 мкм), обусловленной низкой рассеивающей способностью электролита.

Обязательной операцией при изготовлении оеток радиоламп является отжиг в водороде. Отжиг палладированной проволоки при температуре от 600 до 900°C в течение 5-10 мин дал отрицательные результаты: наблюдалось образование вздутий, при изгибе покрытие шелушится и отслаивается. Положительные результаты по качеству сцепления получены после отжига проволоки с медным подслоем при температурах 900-1000°C, однако при этом отмечалось снижения механических свойств: удлинение снижается с 30-40 до 20%.

Растрескивание и шелушение палладиевого покрытия было вызвано значительными внутренними напряжениями в металле и тем, что система палладий-водород, образующаяся при гальванопокрытии, выделяет водород при отжиге. При этом изменяются параметры кристаллической решетки металла.

Отжиг палладированных проволоочных образцов в вакууме при тех же условиях не улучшил качества покрытия.

В связи с получением нестабильных и невоспроизводимых результатов по сцеплению палладиевого покрытия с основой после отжига процесс палладирования не был рекомендован для промышленного применения.

В ы в о д ы

1. Разработан и освоен в производстве процесс гальванического соединения никелевой проволоки на шестиступенчатой установке непрерывного действия.

2. Освоены прогрессивные лимоннокислые электролиты золочения взамен цианистых, которые улучшили технико-экономические показатели процесса: повышена производительность, увеличен срок службы растворов, повысилось качество покрытия, снижены нормы расхода золота.

3. Изучен процесс гальванического палладирования проволоки в аминоклоридных электролитах, который не рекомендован для промышленного применения из-за отслоения покрытия от основы после технологического отжига.

Л и т е р а т у р а

1. Зари́ян В.Г., Бокарева И.В., Макарова Н.Г. Гальваническое золочение тонких проволок из вольфрама и молибдена для сеток ИУЛ. "Электронная техника", сер. 14, 1968, в.1, с.19-26.
2. Парусников В.Н., Кулькина Л.Д. Золочение микропроволоки из вольфрама для сеток приемно-усилительных ламп. "Электронная техника", сер. 4. -Электровакуумные и газоразрядные приборы, в. 7, 1972, с. 60-65.
3. Патент США № 3.104212, 1963. Электроосаждение однородного слоя пластичного золота.
4. Таран Л.А. Механизм разряда комплексных ионов золота и адсорбции катодного водорода в цианидно-цитратных электролитах. Канд. дисс. Автореф. Казань, 1968.
5. Уваров Н.М. Исследование процессов электроосаждения золота и сплавов системы золото-сурьма из цианидно-цитратных электролитов. Автореф. канд.дисс., М., 1974.

А.К.ЮДИНА, Г.С.АМОСОВА,
Л.Г.ФЕДОРОВА

ЭКСПРЕССНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА И КОБАЛЬТА В ЭЛЕКТРОЛИТАХ ЗОЛОЧЕНИЯ

Наиболее распространенным методом определения золота в электролитах золочения является весовой [1]. Его недостатком является длительность, так как при этом необходимо разрушить цианистый комплекс золота и с помощью одного из восстановителей (сернистый газ, солянокислый гидразин, гидраксиланин, гидрохинон, щавелевая кислота и др.) выделить золото в металлической форме. Осадок золота отделяют фильтрацией, прокалывают в муфельной печи при 900-1000°C и взвешивают, в случае загрязнения посторонними примесями, вновь пересаждают или купелируют.

Весь цикл весового определения золота связан с продолжительным нагревом анализируемых проб и выполнением многих операций. На проведение химического анализа этим методом необходимо затратить

3-4 часа. Известны методы объемного определения золота, однако и они требуют предварительного разрушения его цианистого комплекса [2].

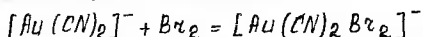
Поддержание постоянного состава электролитов золочения и концентрации золота в них является одним из условий, обеспечивающих получение качественных покрытий.

С целью быстрого, оперативного контроля состава электролитов золочения разработаны экспрессные методы определения концентрации золота и кобальта. Использование этих методов позволяет отдельно определять содержание свободного и общего кобальта в электролите золочения сплавом золото-кобальт.

Продолжительность выполнения одного определения золота и свободного кобальта составляет 15-20 мин, кобальта общего - 20-30 мин. В отличие от ранее применяемых методов определение золота и кобальта осуществляется без разрушения цианистого комплекса золота объемными броматометрическим и трилонометрическими методами.

Определение золота

Разработанный метод определения золота основан на его окислении в цианистом комплексе (дицианоаурате калия) раствором бромат-бромиды калия в кислой среде с образованием бромцианоауратного комплекса трехвалентного золота:



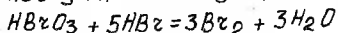
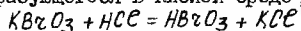
Определение проводят в присутствии индикатора-хризойдина. Окончание титрования устанавливают по изменению окраски индикатора.

При отработке методики определения золота этим методом необходимо было исследовать основные факторы, влияющие на скорость окисления золота, и подобрать кислотность и температуру анализируемого раствора, обеспечивающие возможность определения золота путем прямого титрования бромат-бромидной смесью.

При исследовании влияния упомянутых факторов в качестве анализируемой пробы был взят раствор $KAu(CN)_2$ с концентрацией золота 4 г/л, приготовлены из соли дицианоаурата калия. Опробовано окисление и титрование дицианоаурата калия двумя растворами: 0,05N раствором бромата калия и раствором, состоящим из смеси 0,02N бромата калия в 0,25N растворе бромида калия.

Использование только одного раствора бромата калия не обеспечивало оптимального режима титрования, окисление Au^{I+} до Au^{3+} и бромирование цианистого комплекса золота протекало с недостаточной скоростью. Это отрицательно отражалось на результатах титрования, процесс титрования 2-3 раза приходилось прерывать и выдерживать пробу в течение 3-5 мин. Но при использовании и этого приема изменение окраски индикатора в конце титрования было нечетким. При

титровании смесью бромат-бромид калия увеличивается количество брома, образующегося в кислой среде по реакции:



Это обеспечивает необходимую скорость окисления и бромирования и позволяет применить прямое титрование при определении золота в растворе $KAu(CN)_2$. Полученные результаты представлены в табл. I.

Таблица I

Анализируемый раствор	Содержание золота по анализу, г/л		Расхождение между весовым и объемным методами, г/л
	весовым методом	броматометрическим	
Дицианоаурат калия	4,96	4,93	+0,03
"	4,96	4,92	+0,04
"	4,77	4,50	+0,27
"	4,73	4,40	+0,33
"	4,71	4,70	+0,01

Влияние кислотности среды исследовалось при использовании бромат-бромидной смеси. В колбы с анализируемыми пробами - дицианоаурат калия и цианистый электролит золочения сплавом золото-серебро с содержанием 10-25 мг золота - вводили различное количество 2N соляной кислоты (от 10 до 30 мл).

Дистиллированной водой общий объем в колбе доводили до 100 мл. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Анализируемый раствор	Количество 2N HCl, мл	Содержание золота по анализу, г/л		
		весовым методом	броматометрическим методом	расхождение между весовым и объемным методами, г/л
Дицианоаурат калия	10	4,96	4,0	+0,96
	"	"	4,6	+0,36
	20	"	4,92	+0,04
	"	"	4,8	+0,16
	30	"	4,7	+0,26
Цианистый электролит для осаждения сплава Au-Ag	"	"	4,8	+0,16
	10	6,63	12,8	-6,17
	10	6,63	12,1	-5,47
	20	"	6,6	+0,03
	"	"	6,7	-0,07

При снижении содержания соляной кислоты до 10 мл в результатах анализа экспрессным методом в сравнении с весовым наблюдалась большая погрешность. Это связано с менее четким изменением окраски индикатора и, по-видимому, недостаточной скоростью бромирования

в слабокислом растворе. Кроме того, при анализе электролита с высоким содержанием свободного цианистого калия, как в электролите для осаждения сплава золото-серебро, указанное количество соляной кислоты не обеспечивало полного разложения свободного цианида. **Результаты** определения золота в этом случае в сравнении с весовым методом в 2 раза завышены.

На основании проведенных исследований установлено, что оптимальным количеством $2N\ HCl$, обеспечивающим нормальное прохождение процесса титрования, является 20 мл $2N\ HCl$ в объеме 100 мл. Увеличивать количество соляной кислоты до 30 мл нецелесообразно, в ряде случаев это приводило к частичному разрушению цианистого комплекса золота. Так как броматометрическое титрование протекает при температуре не ниже $55-60^{\circ}C$, для поддержания этой температуры в процессе титрования анализируемую пробу нагревали до более высокой температуры ($75-80^{\circ}C$).

Методика титрования, подобранная для определения золота в растворе дигиансаурата калия, проверялась на растворах электролитов, используемых при засечении корпусов часов. В ходе исследований установлено, что свободный цианистый калий мешает титрованию. Для **устранения этого при титровании цианистого электролита для осаждения** сплава золото-серебро необходимо проводить нагревание электролита при температуре $70^{\circ}C$ в течение 3-5 мин.

Ход анализа: в коническую термостойкую колбу емкостью 250 мл наливают 75 мл дистиллированной воды и добавляют 20 мл $2N$ соляной кислоты. Содержимое колбы перемешивают и нагревают до $80-85^{\circ}C$. Затем колбу снимают с плитки, отбирают 2-10 мл электролита, из расчета содержания золота в анализируемой пробе в количестве 10-25 мг, и добавляют к горячему солянокислому раствору, приливают 8 капель 0,1%-ного раствора индикатора-хризоидина и титруют при тщательном перемешивании 0,02N раствором бромата калия в 0,25N растворе бромиды калия. Окраска индикатора при определении золота в цитратных электролитах изменяется от желтой до светло-зеленой, при определении золота в цианистом электролите - от желтой до бесцветной. **Концентрация золота определяют по количеству бромат-бромиды, затраченного на окисление, вычитая количество бромат-бромиды, затраченного на окисление индикатора.** Количество раствора бромат-бромиды, прошедшее на окисление индикатора, устанавливают по холостой пробе, титрование которой проводят в условиях титрования анализируемой пробы.

При определении золота в электролите для осаждения сплава золото-серебро, содержащем свободный цианистый калий, ход анализа соответствует данному с той разницей, что испытываемую пробу перед титрованием, после добавления aliquoty электролита в горячий раствор, вновь нагревают до $70^{\circ}C$ и выдерживают при этой температуре в

течение 5 мин. Содержание золота в электролите вычисляют по формуле, г/л:

$$Au = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot K \cdot Z_{Au}}{V},$$

где V_1 — объем 0,02N раствора бромат-бромиды, израсходованный на титрование испытуемой пробы, мл;
 V_2 — объем 0,02N раствора бромат-бромиды, израсходованный на титрование холостой пробы, мл;
 N — нормативность раствора бромат-бромиды;
 K — поправка на нормативность 0,02N раствора бромат-бромиды;
 Z_{Au} — грамм-эквивалент золота (98,5);
 V — объем электролита, взятый на анализ, мл.

Концентрация золота в электролитах определялась параллельно весовым и экспрессным методами. Результаты представлены в табл.3.

Таблица 3

Анализируемый электролит	Содержание золота в электролите по анализу, г/л		
	весовым методом	броматометрическим методом	расхождение между весовым и объемным методами, г/л
Цитратный золото-кобальт	18,21 10,48 6,98	18,32 10,64 6,94	-0,11 -0,16 +0,04
Триполифосфатный для осаждения сплава золото-никель	6,71 7,10	6,54 7,25	+0,17 -0,15
Трилонатный для осаждения сплава золото-никель	8,09 7,61	7,8 7,53	+0,29 +0,08
Цитратный золочения	2,13 2,13	2,23 2,01	-0,10 +0,12

Относительная ошибка броматометрического метода в сравнении с весовым составляет 0,6-2%.

Определение кобальта

При определении кобальта в кислом цитратном электролите для осаждения сплава золото-кобальт до разраотки экспрессного метода в часовой промышленности использовались комплексонометрический, колориметрический и весовой методы с предварительным отделением золота [3,4]. Кобальт определяли в фильтрате после отделения золота.

Для комплексонометрического определения кобальта использовали трилон Б и индикатор-мурекид.

Необходимость отделения золота связана с тем, что прямому титрованию кобальта трилоном Б мешают цитраты. С целью устранения их влияния при исследовании и отработке методики экспрессного метода

определения кобальта в электролите золочения сплавом золото-кобальт использовался индикатор ПАР. Выброс этого индикатора обусловлен тем, что по имеющимся литературным данным применение его позволяет определить 2-3 мг кобальта в 25 мл раствора, содержащего следующие ионы, которые не мешают определению кобальта (мг): Cl^- - 500; цитрат - 500; нитрат - 500; сульфат - 500; оксалат - 500; тиосульфат - 500; сульфат - 500 [5].

Часовая промышленность для золочения сплавом золото-кобальт использует электролит, содержащий 8-10 г/л золота в форме дицианоаурата калия, кобальт сернистый I г/л (в расчете на металл), цитрат калия однозамещенный 60-80 г/л, блескообразующую добавку - пи перазин гексагидрат 4-6 г/л и лимонную кислоту, которая накапливается в электролите золочения в связи с тем, что корректировка pH электролита в процессе электролиза проводится лимонной кислотой.

Комплексонометрическое определение кобальта без отделения золота последовательно выполнялось на чистом стандартном растворе сульфата кобальта с концентрацией кобальта I г/л без добавок цитратов. При этом было установлено, что прямое титрование кобальта 0,1-0,05 Н раствором трилона Б в присутствии индикатора ПАР не дает положительных результатов. Образующийся при этом комплекс кобальта с ПАР очень медленно реагировал с трилоном Б, и титрование практически нельзя было осуществить. В связи с этим, для определения кобальта был опробован метод обратного титрования избытка трилона Б в присутствии ПАР раствором сульфата меди, так как комплексы азокрасителей с медью, в том числе индикатора ПАР, особенно устойчивы. В ходе анализа к отобранной пробе, содержащей 5-10 мг кобальта, добавляли 0,05Н раствора комплексона (трилон Б), раствор ацетатной буферной смеси с pH 5-6 в количестве 3-5 мл. Анализируемую пробу разбавляли дистиллированной водой до 100 мл, доводили до кипения, добавляли 3-5 капель 1%-ного раствора ПАР и титровали 0,05Н раствором сульфата меди до четкого перехода окраски раствора от желтой до фиолетовой. Содержание кобальта (г/л) вычисляли по формуле:

$$C_{\text{Co}} = \frac{(V_1 - V_2 \cdot C) \cdot T \cdot 1000}{V}$$

где V_1 - объем 0,05Н раствора трилона Б, введенного в анализируемую пробу, мл;

V_2 - объем 0,025 Н раствора сульфата меди, израсходованный на титрование избытка 0,05Н раствора трилона Б, мл;

C - соотношение между 0,05Н раствором трилона Б и 0,025Н раствором сульфата меди;

T - титр 0,05Н раствора трилона Б по кобальту;

V - объем электролита, взятый на анализ, мл.

Последующее опробование этого метода на растворе кобальта с добавкой цитрата калия однозамещенного в количестве 100 г/л и рас-

творе с введением блескообразующей добавки пиперазина показало одинаково хорошие результаты.

Далее было установлено, что при использовании экспрессного метода цитраты не мешают определению кобальта с помощью обратного титрования избытка трилона Б раствором сульфата меди в присутствии индикатора ПАР. После этого этот метод был опробован для определения концентрации кобальта в свежеприготовленном электролите золочения сплавом золото-кобальт.

Новый метод показал хорошую воспроизводимость результатов при определении кобальта как между отдельными определениями, так и в сравнении с объемным, колориметрическим и весовым методами. Далее приведены эти данные.

Содержание кобальта в электролите при использовании экспрессного метода составляло 1,16 г/л, объемного метода с отделением золота — 1,12 г/л, колориметрического метода с нитрозо- β -солью — 1,06 г/л.

Вторым этапом исследований было опробование разработанной методики экспрессного определения кобальта для анализа электролитов золочения, работающих в производственных условиях. Для этой цели были использованы электролиты Второго московского и Пензенского часовых заводов.

Для сравнения полученных результатов кобальт также определяли различными методами. В электролитах золочения сплавом золото-кобальт, используемых в производственных условиях, титровалась только часть кобальта. Например, при анализе электролита 2 МЧЗ получены следующие результаты.

Содержание кобальта в электролите при использовании экспрессного метода составляло 0,54 г/л, объемного метода с отделением золота — 2,49 г/л, колориметрического метода с нитрозо- β -солью — 2,26 г/л и весового метода с α -нитрозо- β -нафтолом в фильтрате после отделения золота — 2,4 г/л. По-видимому, это связано с тем, что остальной кобальт находится в комплексном соединении более прочном, чем комплексы кобальта с трилоном Б.

Исходя из этого для выявления возможности полного определения кобальта экспрессным комплексонометрическим методом в электролитах, работающих в производственных условиях, проводили предварительную обработку анализируемого электролита при кипячении с соляной кислотой. В этом случае методика определения кобальта состояла в следующем: к отобранной пробе электролита с содержанием кобальта 1-3 мг в эрленмейеровской колбе на 250 мл добавляли 20 мл 2Н НСl и кипятили 15 мин. Охлажденный раствор последовательно нейтрализовали 30- и 10%-ным раствором КОН до pH 3-4 (до перехода синего цвета бумаги "Конго" в темно-фиолетовый), добавляли 1-2 мл пергидроля, избыток

0,05N раствора трилона Б, ацетатную буферную смесь с pH 5-6 и титровали сульфатом меди в присутствии ПАР. Содержание кобальта в электролите вычисляли по формуле. Подобранный режим обработки электролита соляной кислотой позволил полностью определить весь кобальт в тех электролитах, где ранее определялась лишь часть кобальта.

Кобальт, определяемый без обработки электролита соляной кислотой, условно обозначается как свободный, с обработкой соляной кислотой — как общий.

Практическое использование цитратных электролитов золочения сплавом золото-кобальт показало, что на работу электролита влияет лишь содержание свободного кобальта. В связи с этим предприятия часовой промышленности при анализе электролитов золочения сплавом золото-кобальт определяют только свободный кобальт.

На основании проведенных исследований разработаны экспрессные методы определения золота и кобальта, которые позволяют в несколько раз сократить время проведения анализа. Методики опробованы в производственных условиях, внедрены на часовых заводах и в ряде смежных отраслей промышленности.

Л и т е р а т у р а

1. Пробостобирание и анализ благородных металлов. М., "Металлургия", 1968, с. 310.
2. Пробостобирание и анализ благородных металлов. М., "Металлургия", 1968, с. 183-184.
3. Чайкин П.И., Ткачева С.В., Мослов В.А. Определение никеля и кобальта в лимоннокислых электролитах блестящего золочения. Сб. трудов Всесоюзного научно-исследовательского и проектно-конструкторского института ювелирной промышленности, М., 1971, с. 50-53.
4. Файнберг С.Ю. Анализ руд цветных металлов, М., Metallurgizdat, 1959, с. 356-361.
5. *A. Risut, B. Cizag, R. Singh* Титрометрическое определение двухвалентного кобальта с ЭДТА с применением в качестве индикатора 1-2 пиридилazo-2-фенантрола (ПАР). *J. anal. Chem.* 1972. 259. № 4; 288.

АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ
ПОКРЫТИЙ ДРАГОЦЕННЫМИ МЕТАЛЛАМИ В ЧАСОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Автоматизация процессов осаждения покрытий драгоценными металлами позволяет контролировать постоянство режима электроосаждения и обеспечивает выполнение подготовительных операций в отрогом соответствии с принятым технологическим процессом. Это способствует повышению качества покрытия, получению покрытий постоянного состава и толщины. Внедрение автоматизированных линий снижает трудозатраты и повышает культуру производства.

Автоматизация осаждения покрытий драгоценными металлами в часовой промышленности осуществлялась по следующим этапам:

- разработка технологических процессов и отладка их на стационарных ваннах;
- освоение на линиях фирмы "Окси Металл Финининг" технологических процессов, созданных отечественной промышленностью;
- проектирование, изготовление и внедрение отечественных линий.

Для золочения корпусов часов были разработаны технологические процессы, допускающие осуществление их на автоматизированных линиях. Используемые подготовительные операции должны были обеспечить требуемую подготовку полированных и обработанных алмазным резцом деталей из латуни, мельхиора и нейзильбера для осаждения на них прочно сцепленного покрытия сплавами золота.

Выбранные растворы и режимы должны были исключить возможность получения дефектных покрытий сплавами золота из-за некачественной предварительной подготовки. Электролиты золочения, используемые на автоматизированных линиях, должны допускать работу при постоянной плотности тока и позволять за установленное программой время золочения получать покрытие постоянной толщины. Для этого в принятых электролитах выход по току в рабочем интервале параметров практически не должен изменяться.

Технологический процесс золочения корпусов часов, разработанный в НИИЧаспроме и освоенный часовыми заводами при работе на стационарных ваннах для выпуска продукции в условиях массового производства, может быть использован на автоматизированных линиях.

По своей конструкции - линии модульного построения с программным управлением. Перенос подвесок с деталями из одной ванны в другую осуществляется автооператором, с одной линии на другую - вручную.

Первая и вторая линии золочения работают по одной программе. Третья линия позволяет в зависимости от варианта процесса осаждать покрытие сплавом золото-кобальт или золото-никель трех различных толщин. В соответствии с этим данная линия имеет 6 программ.

Технологический процесс золочения корпусов часов осуществляется последовательно на трех линиях. Первая линия — подслоное золочение. Покрытие — чистое золото, толщина — 0,05 мкм:

- 1) химическое обезжиривание;
- 2) промывка в холодной воде;
- 3) электрохимическое обезжиривание;
- 4) промывка в горячей воде;
- 5) промывка в холодной воде;
- 6) активация;
- 7) промывка в холодной воде;
- 8) промывка в дистиллированной воде;
- 9) золочение;
- 10) промывка в уловителе;
- 11) промывка в уловителе;
- 12) промывка в холодной воде.

Вторая линия — основное золочение. Покрытие — золото — серебро 750 пробы, толщина покрытия — 4,5–5,5 мкм:

- 1) химическое обезжиривание;
- 2) промывка в горячей воде;
- 3) промывка в холодной воде;
- 4) активация;
- 5) промывка в холодной воде;
- 6) промывка в дистиллированной воде;
- 7) золочение;
- 8) промывка в уловителе;
- 9) промывка в уловителе;
- 10) промывка в холодной воде;
- 11) промывка в горячей воде.

Третья линия — подцветочное золочение. Покрытие — оплав золото — кобальт 985 пробы или золото — никель 950 пробы, толщина покрытия 3,5–4,5 мкм:

- 1) электрохимическое обезжиривание;
- 2) промывка в горячей воде;
- 3) промывка в холодной воде;
- 4) активация;
- 5) промывка в холодной воде;
- 6) промывка в дистиллированной воде;
- 7) золочение;
- 8) промывка в уловителе;

- 9) промывка в уловителе;
- 10) промывка в холодной воде;
- 11) промывка в горячей воде.

Основные характеристики линий даны в таблице.

Показатели	Первая линия	Вторая линия	Третья линия
Количество ванн (общее)	12	16	16
Количество ванн золочения	1	6	6
Длина линии, м	8,5	11,2	13,0
Количество автооператоров	1	1	1

Все ванны на линиях цилиндрической формы, изготовлены из полипропилена. Объем электролита одной ванны – 75 л. Нагрев электролитов ванн золочения осуществляется с помощью климатизаторов, обеспечивающих также непрерывную фильтрацию. Для нагрева электролита ванны обезжиривания используются кварцевые нагреватели.

Детали монтируются на цилиндрические подвески с жестким контактом. Материал контактов – нержавеющая сталь. Все подвески за исключением мест контактов изолированы напылением.

Осаждение покрытия осуществляется при вращении подвески, которое обеспечивается нижним приводом, расположенным под ванной. Скорость вращения – 14 об/мин. Количество деталей на подвеску – от 119 до 200 в зависимости от габаритов корпусов. Аноды цилиндрические из нержавеющей стали расположены по периферии ванны и в центре. Аноды из платинированного титана для ванн с кислым электролитом золочения быстро выходят из строя.

В соответствии с требованиями технологического процесса к ваннам осуществлен подвод горячей и холодной воды, ванны соединены с бортовой вентиляцией.

Уловители от всех ванн золочения соединены с колонками с ионообменной смолой, обеспечивающей улавливание драгоценных металлов.

Линии аналогичной конструкции, но с прямоугольными ваннами внедрены для серебрения циферблатов, золочения браслетов и цепочек. На линии серебрения циферблатов осуществляются операции предварительной подготовки, травление, кислое меднение и серебрение в цианистом электролите. На линиях с прямоугольными ваннами одна подвеска с деталями располагается в центре ванны. 500 циферблатов монтируются по обе стороны подвески, которой сообщается возвратно-поступательное движение. Золочение цепочек осуществляется с никелевым подслоем. В остальном технологический процесс аналогичен процессу третьей линии золочения корпусов часов.

Специальное конструкторское бюро часового станкостроения ведет работы по созданию отечественных линий для золочения и серебрения деталей часового производства. В настоящее время на одном из часовых заводов внедрена новая линия серебрения циферблатов толщиной 0,1-0,2 мкм по никелевому подслою и серебрения толщиной 1-2 мкм с предварительным травлением и кислотным меднением.

Внедрение на часовых заводах автоматизированных линий золочения потребовало проведения дополнительных работ по созданию оборудования и подбору материалов для улавливания драгоценных металлов, а также разработке методов корректировки электролитов. Для извлечения золота из уловителей СКБ ЧС спроектированы колонки с принудительной циркуляцией электролита. В колонках уловителей после цитратных электролитов с успехом используется износоустойчивое волокно ЦМ-А2-ВТУ 31/3. Для колонок уловителей ионистых электролитов используется импортная смола DOWEX 2x8.

Необходимым условием постоянства состава покрытия и его толщины является поддержание состава электролита в пределах, установленных технологиями.

Все ванны электроосаждения покрытия на линиях оснащены счетчиками ампер-минут и установками для автоматической корректировки. Корректирование электролитов для осаждения сплавов золото-кобальт и золото-никель осуществляется автоматически с помощью дозаторов после прохождения через электролит определенного количества электричества, фиксируемого счетчиком ампер-минут. Корректирование электролита осаждения сплава золото-серебро, работающего при температуре 20-22°C, производится введением сухой соли в соответствии с количеством прошедшего электричества. Одновременно с этим через день производится корректирование электролита по данным химического анализа.

Внедрение линии золочения корпусов часов на одном часовом заводе позволило высвободить 10-12 человек и обеспечило экономический эффект около 30 тыс. руб.

П.К.НОРКУС, Ю.Ю.ЛНКАУСКАС,
Ж.В.БУМЖИЯНЕ

ТИТРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА (I) И ЦИТРАТОВ В ЦИАНИСТО-ЦИТРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ ЗОЛОЧЕНИЯ

В последнее время вместо щелочных цианистых электролитов золочения в промышленности все больше применяются электролиты, в которых свободный цианид заменен лимонной кислотой (ЛК) или ее солями-цитратами. В связи с этим возникает необходимость быстрого количественного определения как данного лиганда, так и контроля расхода основного компонента - цианоаурата (I).

В данной работе анализировали приготовленные искусственные цианисто-цитратные электролиты золочения. Титрантами служили 0,02N. раствор K_2CrO_7 и 0,1 N. раствор гидрохинона. Для окисления ЛК применяли 0,1 N. раствор $Mn(VIO)_3$. Потенциометрические титрования проводили с использованием pH-метр-милливольтметра pH-340 и электродной пары, где индикаторным электродом служила Pt (+), а электродами сравнения служили нас.к.э. или хлорсеребряный.

Определение золота

Определение золота в таких электролитах в большинстве случаев основано на предварительном разрушении комплекса и последующем определении золота (III) весовым или титриметрическим методом. Однако эти методы довольно продолжительные и трудоемкие, поэтому предпочтительнее метод прямого броматиметрического титрования цианоаурата (I) [1]. Авторы отмечают, что в присутствии лимонной и нитрилуксной кислот или трилона Б потенциометрическое титрование цианоаурата (I) в ~ I н. среде $HSCl$ обычно дает завышенные и невоспроизводимые результаты, что они объясняют частичным окислением этих веществ броматом. Поэтому авторы рекомендуют проводить титрование при ~ 60°C с использованием необратимых индикаторов: метилового красного или хризоидина [1].

В отличие от данных соображений, наши опыты показали, что трилон Б или цитрат практически не окисляются даже изонтком бромата. Причина же завышенных результатов при потенциометрическом титровании цианоаурата (I) в ~ I н. среде $HSCl$ в присутствии лимонной, нитрилуксной кислот или трилона Б является следствием довольно медленного (особенно вблизи конечной точки) окисления $[Am(CN)_2]^-$ броматом. Поэтому точность результатов зависит от скорости прибавления титранта, и лишь при проведении медленного титрования результаты достаточно точны.

Опыты также показали, что титрование 0,02 н. раствором бромата лучше всего проводить в среде 3-6 н. HCl , где окисление $[\text{Au}(\text{CN})_2]$ протекает с значительно большей скоростью. При этом следует отметить некоторые особенности прямого потенциометрического титрования броматом.

Титрование проб свежеприготовленных электролитов протекает нормально и в эквивалентной точке сопровождается отчетливым скачком потенциала.

При титровании проб отработанных электролитов после окисления $[\text{Au}(\text{CN})_2]$ отчетливого скачка потенциала не наблюдается, происходит медленное установление формального потенциала системы $[\text{Au}(\text{CN})_2]^- / [\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Причиной тому является взаимодействие бромата с продуктами электродного разложения ЛК и $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Идентифицировать эти соединения не удалось, однако было установлено, что их мешающее действие можно устранить при нагревании подкисленной пробы электролита.

Следует отметить, что золото в той же пробе электролита можно определить повторно иодометрическим методом. Для этого оттитрованный броматом калия (а мл) раствор нужно разбавить дистиллированной водой до концентрации HCl 1 н. прибавить 0,5-1 г KI и выделившийся I_2 титровать тиосульфатом натрия (б.мл). Если Au (III) в исходном электролите отсутствует, то $a=0$. Неравенство $a < б$ указывает на то, что в электролите в процессе его эксплуатации накапливается соответствующее количество Au (III).

Ход анализа. К точному объему (m мл) анализируемого электролита добавляют $1/4 - 1/2$ объема концентрированной HCl , вводят подключенную к ламповому вольтметру электродную пару Pt - электрод сравнения и при интенсивном перемешивании магнитной мешалкой по каплям титруют $[\text{Au}(\text{CN})_2]$ 0,02 н. раствором KBrO_3 до скачка потенциала (а мл) (медленное понижение потенциала после 10-15 с не следует принимать во внимание).

В случае отработанных электролитов пробу электролита сначала подкисляют концентрированной HCl до ее концентрации 1-2 н., нагревают до кипения, охлаждают и создают среду 3-6н. HCl перед началом титрования.

1 мл точно 0,02 н. раствора KBrO_3 соответствует 2,881 мг и 1,9697 мг (А) для $[\text{Au}(\text{CN})_2]$ и металлического золота соответственно.

Содержание $[\text{Au}(\text{CN})_2]$ и Au (г/л) рассчитывают по формуле:

$$\frac{a \cdot A}{m},$$

где А - указанные значения.

Потенциометрическое определение $K/Am(CN)_{\alpha}$ и лимонной кислоты (ЛК) в цитратно-цитратных электролитах зольчения

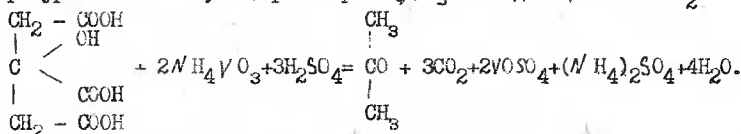
№ электролита	Солеживание		Определение $Am(I)$		Определение ЛК		Найдено, г/л
	$K/Am(CN)_{\alpha}$	ЛК	объем пробы, мл	израсходовано 0,02 н. $K_2CrO_4(a)$, мл	соотношение $m:v$	взято 0,1 н. Na_2VO_3 мл	$K/Am(CN)_{\alpha}$
1	8,53	63,0	1,0 1,0 2,0 3,0 5,0 7,0 10,0	2,96 2,99 5,94 8,84 2,97* 4,13* 5,90*	2: 50 : 10 2: 50 : 20	5,0 5,0 10,0 10,0	63,0 63,61 62,8 63,3 63,1
2	14,06	84,0	1,0 1,0 2,0 2,5 3,0	5,92 5,90 11,78 14,84 17,71	2: 50 : 10	10,0 10,0 10,0	83,8 84,1 84,0

х) Титровали 0,1 н. раствором K_2O_3 .

Примечание. Статистические характеристики ($\alpha = 0,95$) для $K/Am(CN)_{\alpha}$: 1) $S_d = 0,45$; $t = 0,12 < t_{\alpha}$; $\alpha = 2,45$; 2) $S_d' = 0,052$; $t = 1,39 < t_{\alpha, K} = 2,78$; для ЛК: 1) $S_d = 0,22$; $t = 0,45 < t_{\alpha, K} = 3,18$; 2) $S_d = 0,2$; $t = 0,28 < t_{\alpha, K} = 4,3$.

Определение лимонатов

Лимонная кислота (ЛК) или соответствующие цитраты определялись несколько измененным объемным методом с применением NH_4VO_3 [2]. Метод основан на окислении ЛК в кислой среде при повышенной температуре избытком 0,1 н. раствора NH_4VO_3 до ацетона и CO_2 :



Избыток NH_4VO_3 в той же среде титровали потенциометрически 0,1 н. раствором гидрохинона. Установлено, что присутствие $K_4[Li(CN)_2]$ определению не мешает.

Ход анализа. В мерную колбу емкостью 50 мл V берут 2-5 мл (m) электролита и разбавляют водой до метки. Аликвотную часть разбавленного электролита V помещают в коническую колбу емкостью 100-150 мл, прибавляют такое количество 0,1 н. раствора NH_4VO_3 (б. мл), чтобы после завершения реакции его избыток составлял > 2 мл. Смесь подкисляют ~ 18 н H_2SO_4 до ее концентрации 4-6 н., нагревают до кипения и кипятят 2-3 мин. Затем раствор охлаждают и переводят в стаканчик для титрования. В раствор погружают электродную пару Pt - электрод сравнения и избыток NH_4VO_3 титруют 0,1 н. раствором гидрохинона до скачка потенциала (в мл.).

1 мл точно 0,1 н. раствора NH_4VO_3 соответствует $\frac{M}{20}$ мг (M - молекулярная масса) соответствующего реактива, например, 10,51 мг $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ или 16,22 мг $K_3(C_6H_5O_7) \cdot H_2O$.

Содержание ЛК (в г/л) в электролите рассчитывают по формуле:

$$LK = \frac{(C - B) \cdot M \cdot V}{20 \cdot m \cdot V}$$

Приведенные в таблице данные анализа двух электролитов указывают на достаточно хорошую точность определения как золота (I), так и ЛК, что позволяет рекомендовать эти методики для быстрого анализа основных компонентов цианисто-цитратных электролитов.

В ы в о д ы

1. Разработана методика потенциометрического титрования в виде $K_4[Li(CN)_2]$ раствором $KBrO_3$ в кислой среде.
2. Разработана методика обратного потенциометрического титрования лимонной кислоты, основанная на предварительном окислении ЛК в кислой среде раствором NH_4VO_3 , избыток которого оттитровывали раствором гидрохинона.

Методика применена для определения Аи и ЛК в цитратно-цитратных электролитах золочения.

Л и т е р а т у р а

1. Ве́йка М., Тисчек Р., *Metalloberfläche*, 1971, Bd 8, S. 281.
2. Суранова З.П. Труды Одесск. университета. Сб. химич. фак-та, т.4, 1954, с.65.

Б.КУДЗЕНЕ, Г.ГАРМУТЕ,
В.ШУКЕНЕ

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ УДЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ ЗОЛОТЫХ ПОКРЫТИЙ

Известно [1], что изучение температурной зависимости удельного электрического сопротивления (ρ) гальванических покрытий дает возможность судить об изменениях структуры и чистоты осаждаемого металла.

Согласно правилу Матиссена для любого металла ощущает следующая зависимость [2]:

$$\rho = \rho_T + \rho_R, \quad (1)$$

где ρ_T — зависящая от температуры металла;

ρ_R — постоянная величина, зависящая от структуры и чистоты металла.

Для чистого металла $\rho_R = 0$ и $\rho = \rho_T$ зависимость (1) сохраняется и в случае определенного легирования металла. Если при постоянном значении тока измерить падение электрического напряжения (U) на гальваническом покрытии, нанесенном на непроводнике и при двух различных температурах T_1 и T_2 , то величину ρ_R можно рассчитать согласно уравнению [3]:

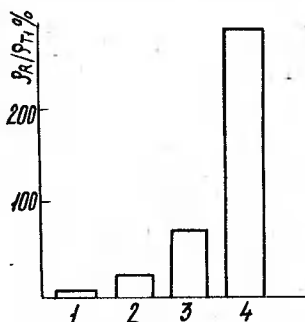
$$\rho_R = \frac{\rho_{T2} U_1 - \rho_{T1} U_2}{U_2 - U_1}, \quad (2)$$

где ρ_{T1} и ρ_{T2} соответствует удельным электрическим сопротивлениям чистого металла при температурах T_1 и T_2 ; U_1 и U_2 — соответствующим значениям падения напряжения на опытном образце.

Соотношение величин ρ_R покрытия и ρ_T для чистого металла является чувствительным показателем изменений чистоты и структуры гальванического покрытия [4].

В данной работе проводилось изучение температурной зависимости ρ золотых покрытий, осаждаемых из различных электролитов с

целью косвенного контроля степени их чистоты. Измерения ρ проводились при температурах 20 и 100°С. Величина ρ_R рассчитывалась по уравнению (2) и представляет собой среднее арифметическое 3-5 измерений. Значения $\rho_{20^\circ} = 2,28$ и $\rho_{100^\circ} = 2,7 \cdot 10^{-6}$ Ом. установлены экспериментально для проволоки золота чистотой 99,99%.



Соотношение ρ_R / ρ_{20° для металлургического золота, чистоты 99,99%—1 и золотых покрытий, осажденных из электролитов: 2 — цитратно-фосфатного; 3 — стандартного цитратного и 4 — цитратного электролита твердого золочения; покрытия легированые Со до 0,3%.

Как видно из рисунка, наиболее близкое металлургическому золоту соотношение ρ_R / ρ_{20° наблюдается в случае цитратно-фосфатного электролита, предназначенного для получения золотых покрытий повышенной чистоты. Покрытиям из стандартного цитратного электролита золочения (ГОСТ 9,047-75) характерно значительно более высокое значение ρ_R / ρ_{20° по сравнению с покрытиями из цитратно-фосфатного электролита. Это может быть обусловлено меньшим содержанием углерода в покрытиях из данного электролита [5]. В случае блестящих золотых покрытий, содержащих в своем составе до 0,3% кобальта, величина ρ_R / ρ_{20° значительно превышает данный показатель для других электролитов. Эти покрытия осаждались из стандартного цитратного электролита твердого золочения (ГОСТ 9,047-75). Таким образом, видно, что величина ρ_R / ρ_{20° для покрытий золотом, осажденных из различных электролитов, является чувствительным показателем внутреннего их состояния, определяемого в первую очередь степенью чистоты. Поэтому данный метод, основанный на изучении температурной зависимости ρ , может успешно применяться для ее контроля. Он обладает тем преимуществом по сравнению со стандартным методом определения ρ , что толщина покрытия может быть неизвестной.

Следовательно, для косвенного контроля степени чистоты золотых покрытий может быть применен метод, основанный на определении

температурной зависимости специфического электрического сопротивления.

Л и т е р а т у р а

1. Riedel W., *Die Abhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes von Kupfer - Silber-, Gold- u. Legierungsniederschlägen von den Abscheidungsbedingungen. Galvanotechnik*, 279, Nr. 4 (1976).
2. Шульце Г., Металлофизика, М., "Мир", 1971.
3. Ридель В. Физические методы измерения для определения свойств покрытий из благородных металлов, а также для контроля их качества. Симпозиум Шеринг Гальванотехника, Москва, 13 октября, 1976.
4. Riedel W. und Rolff R. *Messung der Eigenschaften elektrolytisch abgeschiedener Schichten. Sehering AB galvanotechnik Forschung, Berlin. Выставка, связь-77, Москва.*
5. Reinheimer H.A. *Carbon in gold electrodeposit. J. Electrochem. Soc.*, 121, Nr. 4, 490 (1974).

В.М.КАТЛИНСКИЙ

ТЕРМОВАКУУМНОЕ УДАЛЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ ПОКРЫТИЙ БЛАГОРОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИХ КАЧЕСТВА

Покрытия благородными металлами используются в промышленности достаточно широко, особенно в производстве дорогостоящей продукции современного приборостроения. Однако разработки технологических процессов нанесения покрытий часто встречаются с трудностями, которые не удается преодолеть только в рамках представлений электрохимии и металлургии, поэтому и возникает необходимость использования результатов физики твердого тела.

Так, например, при палладировании иногда наблюдается шелушение и растрескивание покрытия, что не позволяет внедрить конкретный процесс в производство. Такие дефекты объясняются газонасыщенностью поликристаллического покрытия, содержащего значительное количество микро- и макронесплошностей, а не свойствами твердого палладия. Основным компонентом газонасыщения является водород, поэтому далее будем рассматривать только взаимодействие металлопокрытий и их подслоя с водородом.

Именно выделением водорода из покрытия или подслоя при термо-

вакуумной обработке биметалла объясняется отслаивание — шелушение верхнего слоя металла. Для объяснения и предотвращения этих явлений следует привлечь данные по диффузии и растворимости водорода в металлах. Температурная зависимость коэффициента диффузии может быть представлена уравнением Аррениуса

$$D = D_0 \exp \left(- \frac{E}{RT} \right), \quad (I)$$

где D_0 — частотный фактор, $\text{см}^2/\text{с}$;

E — энергия активации, ккал/моль или кДж/моль ;

R — универсальная газовая постоянная.

Зная параметры диффузии D_0 и E , можно подсчитать количество водорода, выделяющегося из металлдеталей правильной геометрической формы. Для простейшего случая диффузии из пластины $[1]$ изменение концентрации водорода в ней со временем описывается выражением

$$C(x, t) = \frac{4C_0}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin \frac{n\pi x}{\ell} \exp \left(- \frac{\pi^2 n^2}{\ell^2} D t \right). \quad (2)$$

Поскольку это уравнение простейшее среди уравнений диффузии, то его удобно применять и для радиальной диффузии из цилиндрического стержня с коаксиальным покрытием, например, из биметаллической проволоки, причем ошибка не будет превышать 25%. Используя только первые члены ряда в уравнении (2), получаем еще более простое выражение

$$C(x, t) = \frac{4 C_0}{\pi} \exp \left(- \frac{\pi^2}{\ell^2} D t \right), \quad (3)$$

которое описывает концентрацию водорода в любой момент времени в любой точке "x" по направлению диффузии, причем ℓ — толщина слоя. Необходимые к расчету параметры диффузии водорода для ряда металлов, включая никель, медь, железо и палладий, известны с высокой степенью достоверности [2-5] и приведены в таблице. Там же указаны и диффузионные параметры водорода в серебре и золоте. Однако для последних пока нельзя указать достоверные интервалы, характеризующие их надежность. Тем не менее и этими уравнениями можно пользоваться, поскольку они неплохо укладываются в систему данных по другим металлам. В таблице энергия активации дана в килоджоулях.

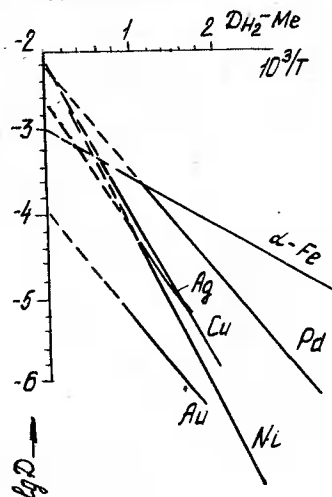
Для первых четырех металлов этой таблицы приведены достоверные интервалы [2-5] с вероятностью 0,95, которыми следует воспользоваться при проведении более тщательных расчетов технологических режимов вакуумного отжига покрытий из благородных металлов при различных температурах.

Следует отметить, что в выражения (2) и (3) температура входит косвенно, т.е. через коэффициент диффузии (I). Наглядно зависимость коэффициента диффузии от температуры представлена на рисунке, из которого видно, что легче всего водород диффундирует в же-

Температурная зависимость коэффициента диффузии водорода в основных металлах ПАЛЬЯНОТЕХНИКА

Me	$D = f(T), \text{ см}^2/\text{с}$	$D, \text{ см}^2/\text{с}$			Ссылка на литературу
		Температура, °C			
		300	600	900	
Ni	$D = (7,85 \pm 0,875) \cdot 10^{-3} \exp(-\frac{40,8 \pm 1,3}{RT})$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	[2]
Cu	$D = (6,45 \pm 1,04) \cdot 10^{-3} \exp(-\frac{35,6 \pm 7,7}{RT})$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	[3]
α -Fe	$D = (1,03 \pm 0,54) \cdot 10^{-3} \exp(-\frac{11,3 \pm 9,2}{RT})$	$9,6 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	[4]
δ -Fe-Pd	$D = (6,0 \pm 0,41) \cdot 10^{-3} \exp(-\frac{24,5 \pm 0,6}{RT})$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	[5]
Al	$D = 1,07 \cdot 10^{-4} \exp(-\frac{22,07}{RT})$	$1 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	[6, 7]
Ag	$D = 2,26 \cdot 10^{-3} \exp(-\frac{29,9}{RT})$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	[8, 9]

лезе, труднее всего — в золоте, а палладий занимает промежуточное положение. Из рисунка очевидно, что даже значительно выше 1000°C соблюдается единообразное соотношение коэффициентов диффузии в рассматриваемых металлах, т.е. прямые не пересекаются. Из таблицы видно, что при повышении температуры никеля от 300 до 900°C коэффициент диффузии водорода в нем растет почти на два порядка, т.е. почти в сто раз. Другими словами, температура очень сильно влияет на диффузию, чем следует воспользоваться, если возникает необходимость резко снизить диффузионный поток водорода.



Температурная зависимость коэффициентов диффузии водорода в металлах.

Внимательный анализ показывает, что на основе диффузионных данных можно выявить две причины шелушения, растрескивания и отслаивания гальванопокрытий благородными металлами во время нагревания в вакууме. Первой причиной является более высокий коэффициент диффузии водорода в металле подслоя по сравнению с покрытием. Таким примером может служить пара медь-золото. Если нанести золото на медь, то из последней при термовакуумной обработке водород будет выделяться быстрее и, накапливаясь на границе раздела металлов, вспучивать покрытие. Для точного расчета вместо выражений (1) и (2) следует пользоваться уравнением для двухслойной пластины, которое значительно сложнее и куда входят D_1 и D_2 — коэффициенты диффузии в покрытии и подслое соответственно.

Вторую причину можно проиллюстрировать на примере палладия. Как известно, один объем его может содержать почти 1000 объемов

(при нормальных условиях) водорода. Если покрытие из палладия нагревать в вакууме, то водород будет выделяться в макронесплошностях, например в порах, и, развивая там высокое равновесное давление, вызывать шелушение — отслаивание палладиевого покрытия. Так, равновесное давление над сплавом палладий-водород при 0°C может составлять около 4 мм рт. ст. [10], тогда как при высоких температурах давление водорода в газовой фазе достигает десятков атмосфер. Причем, при постоянной концентрации водорода в твердом растворе с палладием давление газообразного водорода над сплавом растет пропорционально температуре.

Итак, можно разработать различные варианты технологии термовакуумной обработки, опираясь на две группы технических рекомендаций, которые позволят избежать нежелательных явлений и повысить качество палладиевого покрытия. К первой следует отнести изменение режима электрохимического осаждения металла для получения компактного покрытия, по крайней мере в начальной стадии процесса. Другая рекомендация касается изменения режима термовакуумной обработки: покрытие следует подвергать двухстадийному вакуумному стайпу — сначала при более низкой температуре, а затем, когда уйдет некоторое количество водорода, при более высокой температуре. Эти два мероприятия позволяют получать качественные покрытия из палладия. Аналогичный подход к выбору режима термовакуумной обработки следует проводить и при нанесении покрытий из других благородных металлов.

Л и т е р а т у р а

1. Бэррер Р. Диффузия в твердых телах. М., ИЛ., 1948.
2. Катлинский В.М., Котлик Л.Л. Электронная техника, сер. 4. Электровакуумные и газоразрядные приборы, вып. 5, 1975, с.55-62.
3. Катлинский В.М., Котлик Л.Л. Электронная техника, сер. 4. Электровакуумные и газоразрядные приборы, вып. 9, 1975, с. 115-121.
4. Катлинский В.М., Котлик Л.Л. Электронная техника, сер. 4. Электровакуумные и газоразрядные приборы, вып. 7, 1976, с.88-96.
5. Катлинский В.М., Котлик Л.Л. Электронная техника, сер. 4. Электровакуумные и газоразрядные приборы, вып. 7, 1976, с. 97-101.
6. Eichenauer W., Liebscher D. *Z. Naturforsch.* Bd. 17a, s. 355, 1962.
7. Ионов Н.И., Компанец Т.Н. и др. ФТТ, т. 16, № 9, 1974, с.2541-2545.
8. Eichenauer W., Künzig H., Peßler A. *Z. Metallkunde*, Bd. 49, s. 220, 1958.
9. Eichenauer W., Müller G. *Z. Metallkunde*, Bd. 53, s. 321, 1962.
10. Левицкий Ю.В. Диаграммы состояния металлов с газами. М., "Металлургия", 1975.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВА ПАЛЛАДИЙ-ИНДИЙ

Электролитическое осаждение палладий-индий представляет значительный интерес, так как сплав, полученный металлургическим способом, обладает цветом и физико-механическими свойствами, близкими к свойствам золота [1].

Электроосаждение сплава палладий-индий проводили из электролита, содержащего комплекс палладия и соли индия. В качестве анода использовался платиновый электрод.

Для электролиза использовали отеклянную прямоугольную ячейку емкостью 150 мл. Выход по току определяли медным кулонометром, микротвердость сплава измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке на пирמידу 50 г, износостойкость покрытия толщиной 4 мкм определяли по описанной методике [2]. Поляризационные кривые снимали на потенциометре П-5827 с применением хлорсеребряного электрода сравнения.

Для определения состава сплава электролитический осадок растворяли в смеси серной и азотной кислот в соотношении 2:1. Палладий осаждали из слабокислого раствора диметилглиоксимом с последующим отделением и прескаливанием осадка. Индий определяли комплексометрическим методом в кислой среде с индикатором ПАН [3].

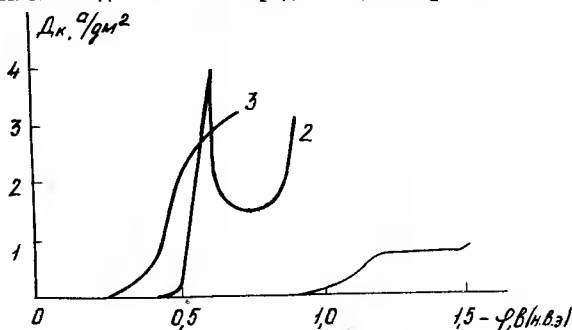


Рис. 1. Поляризационные кривые осаждения индия (1), сплава палладий-индий (2) и палладия (3).

На рис. 1 показаны поляризационные кривые совместного и раздельного выделения палладия и индия. Поляризационная кривая осаждения индия значительно одвинута в сторону отрицательных значений потенциалов и имеет площадку предельного тока. Поляризационная кри-

ван осаждения сплава палладий-индий находится между поляризационных кривых раздельного осаждения палладия и индия и имеет область с резкой пассивацией катода.

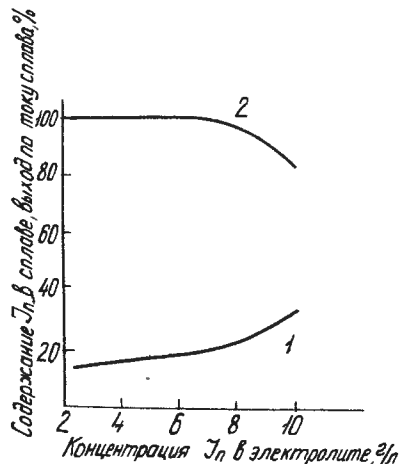


Рис. 2. Зависимость состава сплава (1) и катодного выхода по току (2) от концентрации индия в электролите.

На рис. 2 показано влияние содержания индия в электролите на состав сплава и выход по току. Исследования проводили при постоянной концентрации палладия в электролите, температура 25°C , плотности $1,0 \text{ А/дм}^2$ и pH 9,0–9,5. Из рис. видно, что с увеличением концентрации индия в электролите содержание индия в сплаве увеличивается, при этом преимущественно выделяется индий. Выход сплава по току уменьшается с 98 до 85%.

Полученные из электролита осадки имеют хорошее сцепление с основой, сплавы с содержанием индия более 30% имеют золотистый цвет.

С увеличением индия в сплаве микротвердость возрастает с 220 для чистого палладия до 290 кг/мм^2 для сплава с содержанием индия 35%, износостойкость сплава достигает максимального значения (65 тыс. переключений) при содержании индия в сплаве 18–20%.

С увеличением плотности тока от 0,3 до $1,5 \text{ А/дм}^2$ содержание индия в сплаве незначительно увеличивается.

Ровные, плотные осадки сплава палладий-индий, содержащего 18–20% индия и обладающего повышенной износостойкостью и микротвердостью по сравнению с чистым палладием, осаждают при комнатной температуре, pH 9,0–9,5 и плотности тока 0,5–1,0 А/дм^2 .

Легирование палладия другими металлами позволяет значительно

улучшить физико-химические и механические свойства покрытий. По физико-механическим и химическим свойствам сплавы можно разбить на 4 группы:

- 1) износостойкие покрытия с низкими значениями переходного электросопротивления;
- 2) покрытия с низкими значениями внутренних напряжений и повышенной способностью к пайке мягкими припоями;
- 3) защитно-декоративные покрытия;
- 4) покрытия со специальными свойствами.

Такое деление чисто условное, так как сплавы палладия обладают ценными свойствами и могут найти применение в ряде отраслей промышленности.

К износостойким покрытиям с низкими значениями переходного электросопротивления относятся сплавы палладия с никелем, кобальтом, серебром, золотом и сурьмой. В табл. I приведены физико-механические свойства сплавов палладия.

Таблица I

Наименование покрытий	Микротвердость, кг/мм ²	Износостойкость, переключений	Переходное эл. сопротивление, Ом	Внутренние напряжения, кг/см ²
Pd-100%	220	$2 \cdot 10^4$	0,006	5700
Pd + 25% Ni	320	$2,8 \cdot 10^5$	0,0065	1600
Pd + 25% Co	320	$5 \cdot 10^5$	0,011	3200
Pd + 10% Se	424	$9,7 \cdot 10^4$	0,0092	760

Как видно из табл. I, износостойкость сплава палладий-сурьма с содержанием 10% сурьмы в 5 раз, сплава палладий-никель с содержанием 25% никеля в 10-12 раз, сплава палладий-кобальт с содержанием 25% кобальта в 20 раз выше, чем у чистого палладия.

Переходное сопротивление сплавов несколько выше, чем у чистого палладия ($\sim$ на 30% изменены при нагрузке на контакт 75 г), однако они остаются ниже 0,01 Ом, что вполне удовлетворяет требованиям, предъявляемым к контактам разъемов и коммутирующих устройств.

Все приведенные сплавы имеют более низкое значение внутренних напряжений по сравнению с чистым палладием, осажденным из аммиохлоридного электролита. Снижение внутренних напряжений связано с уменьшением наводороживаемости покрытий. Так, количество водорода, определенного методом внутренней экстракции, составляет для палладия 4,62, сплава с содержанием 25% никеля - 1,87 см³/10 г. Сплавы палладия с никелем, кобальтом и сурьмой находят применение для покрытия электрических контактов разъемов и коммутирующих устройств, а также выводов плат печатного монтажа.

Легирование золота и серебра палладием также позволяет повысить микротвердость и износостойкость покрытий.

В табл.2 приведены физико-механические свойства сплавов золота и серебра с палладием в сравнении с чистым золотом и серебром.

Таблица 2

Наименование покрытий	Микро-твердость, кг/мм ²	Износостойкость, переключений	Переходное эл. сопротив., Ом	Внутренние напряжения, кг/см ²
<i>Au</i> -100%	100	$1,2 \cdot 10^4$	0,004	1200
<i>Au</i> +25% <i>Pd</i>	120	$1,4 \cdot 10^5$	0,005	1900
<i>Ag</i> -100%	90/74	$2,3 \cdot 10^3$	0,0023	-
		$1,5 \cdot 10^3$	0,0034	
<i>Ag</i> +5% <i>Pd</i>	180/115	$16 \cdot 10^3$	0,0055	-
		$11 \cdot 10^3$	0,006	

Как видно из табл. 2, микротвердость сплавов незначительно, а износостойкость - резко увеличиваются. Так, износостойкость сплава золото-палладий, содержащего 25, 50, 75% палладия соответственно в 12, 20, 24 раза больше, чем у чистого палладия. Переходное электро-сопротивление мало изменяется.

Электролитический сплав серебро-палладий с содержанием до 5% палладия обладает более высокой износостойкостью по сравнению с чистым серебром.

Электролитический сплав серебро-палладий, как и чистое серебро, склонен к "старению", т.е. к уменьшению твердости во времени. Исследованы физико-механические свойства сплава серебро-палладий с содержанием до 5% палладия в сплаве, полученного из цианистого электролита. Показано, что после "старения" микротвердость и износостойкость чистого серебра и сплава серебро-палладий снижаются, однако для сплава микротвердость и износостойкость остаются выше, чем для чистого серебра, как после "старения", так и до "старения" осадков.

Сплавы серебро-палладий и золото-палладий находят применение для покрытия электрических контактов с низким значением переходного электросопротивления.

Легирование палладия оловом и висмутом позволяет значительно снизить внутренние напряжения осадков и повысить способность покрытия к пайке мягкими припоями.

В табл.3 приведены физико-механические свойства сплавов.

Как видно из табл.3, сплавы имеют более низкие значения внутренних напряжений, особенно для сплава палладий-висмут. Низкие значения внутренних напряжений можно объяснить меньшей способностью сплава поглощать водород. Такие сплавы хорошо паяются мягкими припоями. Переходное сопротивление их мало отличается от переходного сопротивления чистого палладия.

Сплавы палладия с висмутом и оловом могут найти применение

для покрытия электрических контактов и плат печатного монтажа.

Таблица 3

Наименование покрытий	Микро- твёрдость, кг/мм ²	Износостой- кость переключ.	Переходное эл. сопр., Ом	Внутренние напряжения, кг/см ²
<i>Pd</i> -100%	220	$2 \cdot 10^4$	0,006	5700
<i>Pd</i> +20% <i>Bi</i>	220	$2 \cdot 10^4$	0,01	100
<i>Pd</i> +25% <i>Sn</i>	300	$2 \cdot 10^4$	0,003	1500
<i>Pd</i> +25% <i>Cd</i>	230		0,0056	3500

Сплавы палладий-никель и палладий-кобальт являются высокотемпературными коррозионно-стойкими припоями и могут найти применение для соединения деталей в узлы вакуумно-плотным швом.

Легирование палладия никелем позволит изменять каталитические свойства палладиевых катализаторов и может найти применение при изготовлении катализаторов.

Л и т е р а т у р а

1. Савицкий Е.М., Поляков В.П., Тылкина М.А. Сплавы палладия. М., "Наука", 1967.
2. Виноградов С.Н., Кудрявцев Н.Т., Кулагина Н.Ф. "Защита металлов", 1972, 1972, № 8.
3. Жендарева О.Г., Мухина З.С. Анализ гальванических ванн. М., "Химия", 1970.

Т.В.СЛЮСКАЯ, З.В.ИВАНОВА,
Л.Г.МАЗУР

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ И СПЛАВА ПАЛЛАДИЙ-НИКЕЛЬ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В течение последних лет для покрытия контактных устройств в электронике, радиотехнике, приборостроении получили широкое применение палладиевые покрытия благодаря их высокой коррозионной стойкости, износостойкости и низким переходным сопротивлениям. Весьма перспективна, в связи с возможной экономией палладия, замена палладиевых покрытий оплавками палладия. К их числу относится сплав палладий-никель.

Микротвёрдость электролитических осадков сплава $Pd - Ni$, полученных из разработанного сульфаматного электролита, состава,

г/л: никель – 30; сульфат аммония – 100; хлорид аммония – 50; нитрит натрия – 3; аммиак (25%) – до pH = 8,3 – существенно превышала микротвердость палладиевых покрытий и составляла 710 – 500 кгс/мм² при содержании никеля в сплаве 75–35%, соответственно. Микротвердость палладиевых покрытий составляла 380–420 кгс/мм². Выявлена четкая корреляция между твердостью сплава Р – и содержанием в нем никеля. Все факторы, способствующие увеличению содержания никеля в сплаве (увеличение i_k и концентрации никеля в электролите, понижение pH и температуры электролита), вызывали увеличение микротвердости покрытий.

Исследовано влияние компонентов и режима электролиза на качество осадков сплава палладий–никель, его состав и выход по току.

Исследования проводились в электролите состава, г/л: палладий – 8; никель – 30; хлорид аммония – 50; сульфат аммония – 100; аммиак (25%) – до pH = 8,3. Температура электролита – 30–32°C; катодная плотность тока – 2 А/дм²; скорость встряхивания – 80 в минуту.

В интервале концентрации палладия 2–12 г/л получались компактные, без трещин, обладающие высокой прочностью сцепления с основным металлом покрытия толщиной 20 мкм и более. С увеличением концентрации палладия в электролите возрастало его содержание в сплаве и заметно увеличивался выход сплава по току (табл. I), повышался блеск покрытий.

Таблица I

Влияние концентрации палладия, никеля и сульфата аммония на состав сплава палладий–никель и его выход по току

(состав электролита, г/л: хлорид аммония – 50; аммиак водный (25%) – до pH – 8,3; температура – 30–32°C; катодная плотность тока – 2 А/дм²; 80 встряхиваний в минуту)

Концентрация в электролите, г/л			Содержание в сплаве, %		Катодный выход сплава по току, %
палладий	никель	сульфат аммония	палладий	никель	
2	30	100	34	66	90
8	30	100	62	38	98
12	30	100	78	22	99
8	50	100	55	46	80
8	10	100	79	21	97
8	30	50	63	37	96
8	30	10	66	34	92

С увеличением концентрации никеля от 10 до 50 г/л содержание палладия в сплаве уменьшалось от 79 до 55%, выход сплава по току падал от 97 до 80%. В отсутствии в электролите сульфата аммония на покрытиях толщиной 10 мкм обнаруживался пitting ($i_k = 2,0$ –

$-3,0 \text{ А/дм}^2$). При плотности тока $4-7 \text{ А/дм}^2$ осаждались матовые крупнозернистые покрытия толщиной 10 мкм . При больших толщинах ($12-15 \text{ мкм}$) на ряде образцов обнаружены трещины. Введение в электролит небольшого количества сульфата аммония (10 г/л) позволило получить при плотности тока $1-3 \text{ А/дм}^2$ качественные блестящие покрытия толщиной 20 мкм . С увеличением концентрации сульфата аммония в электролите интервал плотности тока, соответствующий блестящим покрытиям, расширялся.

Концентрация сульфата аммония оказывала незначительное влияние на состав сплава и его катодный выход. Концентрация хлорида аммония существенно влияет на состав сплава и выход по току. Так, при изменении концентрации хлорида аммония от 50 до 100 г/л , содержание палладия в сплаве увеличивалось от 60 до 90% , катодный выход сплава по току при этом уменьшался от 98 до 70% .

В связи с тем, что в процессе электролиза в сульфатном электролите накапливаются сульфат-ионы, возникла необходимость исследовать их влияние на качество осадков, состав сплава и его выход по току. Выявлено, что введение в электролит сульфата аммония в количестве 20 и 50 г/л практически не оказывало влияния на состав сплава и его выход по току, блеск осадков при этом несколько уменьшался и снижалось значение плотности тока, соответствующее пригару.

Существенное влияние на качество осадков и состав сплава оказывала величина pH электролита. Оптимальное значение pH электролита $-8,0-8,7$. При этих значениях pH получались блестящие, лишенные трещин и питтинга покрытия толщиной 20 мкм и более. При уменьшении значения pH до $7,5$ блеск покрытий исчезал, а при $\text{pH} = 9,0$ получались некачественные блестящие покрытия с наплывами при $i_k = 2-4 \text{ А/дм}^2$ и темные, матовые покрытия при $i_k = 6-10 \text{ А/дм}^2$.

При повышении pH электролита от $7,4$ до $9,0$ ($i_k = 2 \text{ А/дм}^2$) содержание палладия в сплаве увеличивалось от 40 до 70% , выход сплава по току при этом увеличивался от 88 до 99% .

Существенное влияние на состав сплава и его выход по току оказывала катодная плотность тока. С увеличением катодной плотности тока от $1,5$ до 5 А/дм^2 содержание палладия в сплаве уменьшалось от 77 до 56% , выход сплава по току возрастал от 75 до 95% .

С повышением температуры, содержание палладия в сплаве заметно увеличивалось, выход сплава по току незначительно уменьшался. Так, при температуре электролита 24°C содержание палладия в сплаве -65% , катодный выход -97% , при 42°C $-$ содержание палладия в сплаве -78% , выход по току -87% .

Скорость осаждения сплава палладий-никель составляет 26 мкм/час

и практически не изменялась после прохождения через электролит 5,55 А.час/л электричества. Старение электролита (электролит выдерживался в течение 11 суток) на скорость осаждения также не влияет.

Скорость осаждения сплава $Pd - Ni$, его состав и выход по току в свежеприготовленном и откорректированном электролитах (электролит вырабатывался до концентрации палладия в нем 4,8 г/л, никеля до 28 г/л, после чего корректировался палладием, никелем и другими компонентами до исходного состава) оказались практически одинаковыми.

Внутренние напряжения (ВН) палладиевых покрытий составляли 2500–2000 кгс/см² (при толщинах 2–6 мкм) и были значительно ниже, чем в нитритном электролите палладиования. При увеличении концентрации палладия в электролите и уменьшении содержания нитритов ВН осадков заметно уменьшались. Внутренние напряжения в покрытиях сплавом палладий–никель ($Pd = 65\%$) при толщинах 3–5 мкм составляли 1820–1860 кгс/см². Они заметно уменьшались при уменьшении концентрации никеля в электролите и повышении катодной плотности тока.

Переходные сопротивления покрытий сплавом палладий–никель выше переходного сопротивления палладиевых покрытий. Однако их величина не превышает допустимых значений, предусмотренных рядом ТУ на различные изделия (табл.2).

Переходные сопротивления покрытий палладием
и сплавами палладий–никель

Таблица 2

Характеристика образцов	Нагрузка, г	Переходные сопротивления покрытий, МОм		
		палладий	палладий–никель ($Pd - 60\%$)	палладий–никель ($Pd - 30\%$)
В исходном состоянии	20	8–12	12–16	6–14
	50	3–5	4–6	4–6
После 2 суток в атмосфере морского тумана	100	2,5–4	3–5	3–5
	20	8–12	9–18	9–15
После 7 суток в атмосфере морского тумана	50	4–5	5–7	6–7
	100	3–5	3–6	3–6
После 2 суток в атмосфере 98%–влажности	20	10–12	10–30	12–20
	50	6–8	5–9	6–10
После 30 суток в атмосфере 98%–влажности	100	3–5	4–7	5–7
	20	9–12	11–20	9–20
После 2 суток в атмосфере SO_2	50	4–8	4–10	4–15
	100	2,8–4,5	3–6	3–10
После 2 суток в атмосфере SO_2	20	12–14	12–20	12–30
	50	5–8	5–15	5–20
После 2 суток в атмосфере SO_2	100	3–6	3–7	3–10
	20	20–21	24–26	74–75
	50	6–7	18–19	47–49
	100	3–5	7–9	27–29

Испытания износостойкости покрытий в условиях абразивного трения (абразивная среда – паста на основе окиси хрома в смеси с оли-

новой кислотой) показали, что износостойкость покрытий сплавом палладий-никель была на 19-20% выше, чем износостойкость палладиевых покрытий. С увеличением содержания никеля в сплаве износостойкость покрытий увеличивалась.

Износостойкость покрытий сплавом палладий-никель, нанесенных на коллекторную часть дисковых электродвигателей, в 1,5 раза превосходила износостойкость палладиевых покрытий. Испытания коррозионной стойкости показали, что сплав палладий-никель устойчив по отношению к травителям, применяемым в производстве дисков электродвигателей.

Покрытия сплавом палладий-никель (60% Pd) не уступают палладиевым покрытиям по ряду других эксплуатационных характеристик. Они прошли с положительной оценкой стендовые испытания на усилия расчленения штепсельных разъемов, ударную прочность и вибропрочность.

Исследования паяемости покрытий (по методу растекания капли припоя) показали, что паяемость палладиевых покрытий и покрытий сплавом палладий-никель при использовании флюса канифоль-спирт превосходит паяемость серебряных покрытий: площадь растекания припоя (ПОС-61) на палладиевых покрытиях составляла $0,47 \text{ см}^2$, покрытий сплавом Pd - Ni - $0,39 \text{ см}^2$, серебряных покрытий - $0,23 \text{ см}^2$.

При использовании флюсов канифоль-глицерин-денатурат и канифоль-спирт паяемость покрытий сплавом Pd - Ni и серебряных покрытий практически одинакова (площадь растекания припоя составляет $0,22-0,23 \text{ см}^2$). Площадь растекания припоя на палладиевых покрытиях составляла $0,27 \text{ см}^2$. Паяемость палладиевых покрытий и покрытий сплавом Pd - Ni при использовании флюса спирт-канифоль-молочная кислота-маннит несколько ниже серебряных покрытий. Площадь растекания припоя на сплаве палладий-никель составляла $0,23-0,24 \text{ см}^2$, на палладиевых покрытиях - $0,25 \text{ см}^2$, на серебряных - $0,29 \text{ см}^2$.

Для исследования распределения металла и тока по поверхности катода была использована щелевая ячейка. При изучении распределения тока применили измерительную компенсационную схему Л.И.Каданера, и критерий равномерности тока рассчитывали по его формуле.

Выявлено, что рассеивающая способность сульфата и его электролита палладирования близка к рассеивающей способности сульфатного электролита меднения. С повышением плотности тока к температуре рассеивающая способность исследуемого электролита ухудшается. Увеличение содержания сульфатов, нитритов и уменьшение концентрации палладия в электролите повышает его рассеивающую способность.

Распределение тока в сульфатном электролите для электроосаждения сплава Pd - Ni несколько равномернее, чем в сульфатном элек-

тролите меднения. В сульфатном электролите меднения J_{min}/J_{cp} составило 73%, $J_{max}/J_{cp}=146\%$; в исследуемом электролите $J_{min}/J_{cp}=93\%$, $J_{max}/J_{cp}=130\%$ ($t=32^{\circ}\text{C}$; $i_k=1,5 \text{ A/дм}^2$). Заметно повышалась рассеивающая способность электролита с увеличением в нем содержания сульфаматов и палладия. С повышением катодной плотности тока критерий равномерности распределения металла уменьшался.

В ы в о д ы

1. Проведено исследование процессов электроосаждения палладия и сплава палладий-никель. Выявлено влияние основных параметров — концентрации компонентов электролита и режимов электролиза на качество покрытий, выход по току и состав сплава. Соответственно выбраны наилучшие условия ведения процессов.

2. Проведены исследования физико-механических и физико-химических свойств электролитических покрытий палладием и сплавами палладий-никель, которые показали целесообразность использования сплавов для покрытия деталей контактной группы.

С.И.ХОТЯНОВИЧ

НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Тонкослойное блестящее палладирование. Разработан процесс палладирования, позволяющий осаждать при комнатной температуре блестящие покрытия на гладкой поверхности меди, латуни, никеля, серебра толщиной до 5 мкм. Для осаждения покрытий рекомендуется использовать следующий состав электролита, г/л [1,2]: комплексоная соль палладия в виде хлористого палладия — 10-40; сульфат аммония — 20-50; 97%-ный раствор моноэтаноламина — 30-160; сахарин или пиридин — 0,2-0,6. Режим работы: $i_k=0,3-1,6 \text{ A/дм}^2$; $i_a=0,3-0,8 \text{ A/дм}^2$; температура 18-25°C; интенсивное механическое перемешивание. Для увеличения срока службы электролита рекомендуется разделить катодную и анодную области керамической диафрагмой. При необходимости получения более твердых осадков органические добавки можно не вводить.

Для приготовления электролита используется хлористый палладий, который при нагревании растворяется в 10%-ном растворе HCl. В другом сосуде готовится раствор моноэтаноламина. После этого при перемешивании раствор хлористого палладия тонкой струйкой прибавляет-

ся к раствору моноэтаноламина. После полного растворения получается раствор соломенно-желтого цвета, в котором растворяется сульфат аммония - 40 г/л, сахарин или пиридин в количестве 0,3 г/л.

Из указанного электролита покрытия можно осаждать в стационарных, колокольных или барабанных ваннах. В качестве анодов могут быть использованы платина, палладий, платинированный или палладинированный титан. Для получения качественных осадков рекомендуется сначала электролит проработать при плотности тока $1-1,5 \text{ А/дм}^2$ в течение 30 мин, осаждавая палладий на случайные катоды из расчета $0,05 \text{ А/дм}^2 \cdot \text{ч}$ на 1 л раствора. Приобретение осадками характерных для палладия светло-серого цвета и блеска определяет окончание проработки электролита. Затем из электролита осаждается палладий на производственные детали сначала при верхнем значении i_k , а затем, по мере обеднения электролита ионами палладия, i_k постепенно снижается. Корректирование электролита проводится после уменьшения содержания Pd на 30%. Корректировать можно до 20 раз, после чего при плохом качестве покрытия производится полная регенерация электролита. Корректирование электролита заключается в восстановлении его первоначального состава и pH электролита. Для этого электролит анализируют на содержание палладия, моноэтаноламина, сернокислого аммония и контролируют pH. Добавка сахарина или пиридина не анализируется, а добавляется по мере снижения блеска. По данным анализа прибавляется необходимый компонент раствора. Сначала пополняется в электролите моноэтаноламин, а затем хлористый палладий, растворенный в соляной кислоте. Сахарин или пиридин добавляется при снижении блеска в количестве по 0,3 г/л после пропускания 3 А/ч на литр электролита.

Преимущество использования данного электролита состоит в том, что в связи с его высокой рассеивающей способностью покрытия можно осаждать на сложнопрофилированные детали. Вследствие хорошей растворимости образующегося солянокислого этиламина допустима многократная корректировка ванны.

Толстослойное палладирование. Для получения высококачественных гладких осадков палладия толщиной от 3 до 15 мкм с мелкокристаллической структурой рекомендуется использовать следующий оптимальный состав электролита, г/л: хлористый палладий - 20-50; соляная кислота - 10-25; сернокислый аммоний - 20-50; аммиак водный 25%-ный - 150-200; сахарин или пиридин - 0,3-1,0; pH электролита 8,0-9,6; катодная плотность тока - 0,3-1,6 А/дм²; температура -18-25°C [3,4]. Этот состав электролита используется в качестве катода, анолитом может служить 5-10%-ный раствор сульфата аммония. Катодлит разделен с анолитом ионитовой мембраной марки МК-40 или

агар-агаровой диафрагмой, насыщеннй сульфатом аммония. Цвет электролита светло-желтый. Из аммиачного электролита гладкие палладиевые покрытия осаждают на деталях из меди, латуни, серебра и никеля. Детали рекомендуется загружать в ванну с использованием начального толчка тока, превышающего верхнее значение на 30%, в продолжении 60 сек. После этого устанавливается i_K , соответствующая верхнему значению. По мере обеднения электролита палладием i_K постепенно снижается. Изменение концентрации сульфата аммония, аммиака и сахара или пиридина в указанных пределах мало оказывается на качестве покрытий.

Аммиак добавляется ежедневно, хлористый палладий — после уменьшения его концентрации на 30%. Сульфат аммония вводится редко. Добавка сахара или пиридина не анализируется, а вводится после каждых 1,5 А/час на 1 л электролита в количестве 0,8 г/л. Перед добавлением органических добавок, после корректирования палладиевой солью, электролит фильтруется через слой активированного угля и фильтровальную бумагу. После двенадцатикратной корректировки электролита значительно увеличивается концентрация посторонних солей, что ухудшает качество осадков Pd. В связи с этим электролит необходимо регенерировать. Регенерацию отработанного электролита следует проводить химическим восстановлением комплексных ионов Pd до металла. В качестве восстановителя рекомендуется использовать муравьинокислый натрий. Осаждение Pd с помощью муравьинокислого натрия проводится следующим образом: отработанный электролит подкисляют соляной кислотой до pH ≤ 1 и нагревают до кипения. В горячий электролит прибавляют муравьинокислый натрий из расчета 5-6 г соли на 1 г металлического палладия, затем электролит кипятят в продолжение 1-2 ч до полного восстановления и образования тонкодисперсных частиц металлического палладия, охлаждают до комнатной температуры, при этом частицы палладия оседают, и раствор становится прозрачным. Его декантируют, фильтруют через фильтровальную бумагу, промывают 2%-ным раствором HCl с последующим неоднократным промыванием дистиллированной водой. На фильтре получают тонкодисперсный порошок Pd, который в дальнейшем используют для получения хлористого палладия. Если отработанный электролит загрязнен медью, осадок Pd на фильтре промывают 10%-ным раствором аммиака до исчезновения в фильтрате ионов меди. После этого осадок повторно несколько раз промывается горячей водой.

Электролитическое родирование. На многих предприятиях нашей страны осаждение родия проводят в сернокислом электролите, полученном растворением свежесозажденной гидроокиси родия в серной кислоте. Однако при таком методе получения в растворе образуются комплексы родия непостоянного состава, что отрицательно сказывается на качес-

тве родиевых покрытий. Рабочий интервал катодных плотностей тока в таком электролите весьма узкий — в пределах от 0,2 до 1,0 А/дм². Работоспособность электролита небольшая.

Разработан процесс электролитического родирования в серноокислом растворе, по которому с целью интенсификации процесса и получения беспористых покрытий в широком интервале плотностей тока осаждение родия проводят из раствора, содержащего серную и сульфаминовую кислоты и комплексную соль родия в виде гексааквасульфата.

Из такого электролита возможно осаждать коррозионно-стойкие покрытия толщиной до 10 мкм, без трещин при плотности тока от 0,5 до 10 А/дм². Электролит работает стабильно, корректирование проводится концентратом родия.

Структура покрытий является весьма мелкозернистой. На полированной поверхности блестящие покрытия осаждаются в широком интервале катодных плотностей тока от 0,5 до 15 А/дм². Однако при низких плотностях тока до 0,8 А/дм² на поверхности покрытий возникают отдельные сферолиты. При плотностях тока более 10 А/дм² структура становится более крупнокристаллической. Совершенная структура формируется в интервале плотностей тока от 1,0 до 8 А/дм² и не меняется при увеличении толщины от 1 до 10 мкм. Покрытия сохраняют высокий блеск и при растворении металла основы отделяются в виде сплошной пленки, свидетельствующей о компактном строении без наличия микротрещин.

Методика получения серноокислого электролита родирования испытана и освоена на химическом заводе им. Войкова. Проведены сравнительные испытания электролитов, изготовленных на заводе и в лаборатории Института химии и химической технологии АН Литовской ССР. Первые варианты электролитов отличались от лабораторного электролита характером поляризационных и спектрофотометрических кривых. На поляризационной кривой, снятой в производственном электролите, имелся предельный ток, в то время как в лабораторном электролите он отсутствовал. Спектрофотометрическая кривая, снятая в производственном электролите, характеризуется смещением крыла полосы поглощения в ультрафиолетовую область. Эти различия указывали на неодинаковый состав комплексов родия в производственном и лабораторном электролитах. Причинами различия могли быть недостаточная чистота применяемых реактивов и отклонения в температурных режимах на отдельных стадиях изготовления электролита. Использование перекристаллизованных солей и соблюдение температурных режимов позволили в производственных условиях изготовить серноокислый электролит родирования, который по всем показателям соответствовал лабораторному.

Процесс электролитического родирования следует проводить из

электролита, содержащего, г/л: гексааквасульфат родия - 5-35; серную кислоту - 40-200; сульфаминовую кислоту - 10-25. Режим работы: катодная плотность тока - 0,5-10 А/дм²; анодная плотность тока - 0,5-2 А/дм²; температура - 18-25°С при использовании механического перемешивания раствора или качающихся штанг. Экономический эффект от внедрения процесса родирования составит 190 тыс. руб.

Л и т е р а т у р а

1. Матулис Ю.Ю., Хотянович С.И., Гирдаускас Б.Ю. Способ электролитического осаждения палладия. Авт. свид. №263354 БИЛС, 1970, №7.
2. Гирдаускас Б.Ю., Хотянович С.И., Матулис Ю.Ю. Закономерности катодных процессов при электроосаждении палладия из моностанол-аминового электролита. Труды АН ЛитССР, 1971, Б, №1, с.31.
3. Матулис Ю.Ю., Хотянович С.И., Сярукайте Л.М. Способ электролитического осаждения палладия. Авт. свид. № 224243, БИОТЗ, 1968, № 25, с. 18.
4. Сярукайте Л.М., Хотянович С.И., Матулис Ю.Ю. О катодных процессах, протекающих при электроосаждении палладия из аминхлоридного электролита. Труды АН ЛитССР, 1971, Б, №4, 65 с.

Ю.С.СУЛКОВСКАЯ, С.В.ТЕРЕЩЕНКО,
Т.С.БАЗИЛЕВИЧ

РОДИЕВЫЕ ПОКРЫТИЯ С УЛУЧШЕННЫМИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Исследование возможности применения гальванических покрытий металлами платиновой группы для покрытия контактов коммутирующих устройств показало, что из всех гальванических покрытий наиболее износоустойчивыми и химически стойкими являются родиевые.

Удельное электросопротивление родия почти втрое ниже, чем платины, он не окисляется при нагреве до 500°С, благодаря чему переходное электросопротивление остается достаточно стабильным. Механические свойства родия - твердость и износостойкость - выше, чем у других металлов платиновой группы, что также существенно для повышения надежности коммутационных элементов.

В течение последних лет в электрохимической лаборатории Харьковского государственного педагогического института им. Г.С.Скоро-

роды, разработан новый способ приготовления электролита для родирования, позволяющий за короткое время получать высококонцентрированные (по родию) растворы (авт. свид. № 278661, БИОТЗ, 1970, № 26). Способ заключается в растворении родия под влиянием переменного тока промышленной частоты в растворе серной кислоты, в который вводится добавка перекиси водорода.

В лаборатории получен высококонцентрированный (по родию) электролит с содержанием родия до 40 г/л, которое может быть доведено до 400 г/л. Получение высококонцентрированного по родию электролита осаждает возможность централизованного приготовления электродов. Из полученного электролита, предварительного разбавленного, осаждали качественные плотные, лишенные трещин покрытия толщиной до 15–20 мкм.

Было изучено влияние режимов электролиза и состава электролита на внутренние напряжения, микростердкость и пористость родиевых покрытий.

Внутренние напряжения измеряли по методу гибкого катода при плотностях тока 0,5; 1; 2,5; 5; 10 А/дм². С повышением плотности тока внутренние напряжения в электролите снижались. С увеличением концентрации серной кислоты в электролите до 100 г/л внутренние напряжения увеличивались. Дальнейшее увеличение концентрации серной кислоты (до 150 г/л) приводило к некоторому их снижению, но при этом качество и внешний вид осадка ухудшались.

На величину внутренних напряжений оказывают влияние режимы приготовления родиевого электролита. Наилучшие покрытия с небольшими внутренними напряжениями получали из электролита, приготовленного раствором родия в серной кислоте с начальной концентрацией 50 г/л при плотности тока 30 А/дм². Конечная концентрация свободной серной кислоты составляла 37 г/л.

Внутренние напряжения родиевых покрытий, нанесенных в электролитах, полученных электрохимическим путем, значительно меньше, чем в электролитах, полученных химическим путем. Наблюдаемые различия в свойствах электролитов связаны с различным составом соединений родия, присутствующих в них.

В электролите, приготовленном растворением гидроксида родия в серной кислоте, родий входит в состав полимеризованных соединений. В связи с этим перенапряжение выделения родия в них выше, чем в электролитах, полученных электрохимическим путем и, соответственно, больше выход по току водорода и больше его содержание в осадке.

Микростердкость родиевых покрытий мало зависела от состава электролита и оставалась 1000–1150 кгс/мм². Повышение содержания серной кислоты в электролите незначительно увеличивало микростердкость покрытий. При низких плотностях тока осаждали блестящие по-

крытия, характеризующиеся повышенной микротвердостью. При повышении плотности тока и, соответственно, при более отрицательных значениях потенциалов, микротвердость уменьшалась, покрытия приобретали более матовый вид.

Пористость покрытий определялась в соответствии с требованиями ГОСТа 16875-71. Покрытия родием были практически беспористы при толщинах 0,6 мкм и выше. Образцы из никелированного молибдена, покрытые оловом родия толщиной 2 мкм, неизменно выдерживали погружение в смесь концентрированных азотной, плавиковой и уксусной кислот на 20 мин. При наличии пор или микротрещин уже по истечении 10 мин вытравливалась молибденово-никелевая подложка и оставалось лишь тонкое родиевое покрытие.

Были проведены коррозионные испытания родиевых и золотых покрытий. Коррозионные испытания покрытий проводили в трех модельных средах: в промышленной атмосфере, содержащей SO_2 , в атмосфере морского тумана и в камере влажности. Соответственно измеряли переходные сопротивления до и после проведения соответствующих испытаний.

После пребывания в атмосфере 98%-ной влажности в течение 56 суток средняя величина ПС родиевых покрытий при нагрузке 20 г составляла 6,5-7,0 мОм, при нагрузке 100 г - 3,9-4,3 мОм. Максимальная измеренная величина ПС при нагрузке 20 г не превышала 10 мОм, при 100 г - 5 мОм. Такие же величины ПС были получены после пребывания образцов в течение двух суток в атмосфере солевого тумана. Близкие результаты были отмечены и после двухсуточного пребывания образцов в атмосфере, содержащей SO_2 : максимальные измеренные величины ПС при нагрузке 20 г не превышали 8 мОм, при нагрузке 100 г - 5 мОм. Только после пребывания в атмосфере солевого тумана в течение 7 суток при нагрузке 20 г максимальная величина ПС достигала 20 мОм. При нагрузке же 50 г ПС не превышали 8 мОм.

Переходные сопротивления покрытия золотом после пребывания в атмосфере солевого тумана и в атмосфере 98%-ной влажности были лишь незначительно меньше переходных сопротивлений покрытий родием. В атмосфере, содержащей SO_2 , покрытия золотом тускнели, в то время как покрытия родием оставались неизменными.

Родиевые покрытия, полученные из электролита, синтезированного электрохимическим путем по описанному способу, характеризуются высокой прочностью. Высокая прочность и пониженные внутренние напряжения позволили после вытравливания медной подложки (при одноостроннем покрытии) получать родиевые фольги толщиной от 0,5 до 10,0 мкм, которые нашли различное техническое применение, в том числе применение в качестве эталонов толщины для калибровки β -толщинометров.

Родиевые покрытия, полученные по описанному способу, прошли успешно стендовые испытания на ударные нагрузки, вибропрочность, усилия расчленения. Они прошли также длительные промышленные испытания в качестве контактных (скользящие контакты) покрытий, работающих в условиях агрессивных сред при температуре 50-100⁰С, и превзошли при этом все другие материалы (в том числе покрытия золотом, металлами, сплавы золота повышенной износостойкости и др.).

Предложенный в нашей лаборатории метод приготовления электролита родирования включен в Государственный стандарт СССР (ГОСТ 9.047-75) и рекомендован для широкого внедрения в различных отраслях техники.

В ы в о д ы

1. Детализирован электрохимический метод получения электролитов родирования. Получен высококонцентрированный по родию электролит с содержанием родия 400 г/л.

2. Родиевые покрытия, полученные из синтезированных электролитов, беспористы (уже при 0,6 мкм), лишены трещин, обладают высокой прочностью, износостойкостью, пониженными внутренними напряжениями.

3. Детали, покрытые родием, выдержали все стендовые и промышленные испытания в агрессивных коррозионных средах и при повышенных температурах.

4. Из синтезированного электролита получены родиевые фольги толщиной от 0,5 до 10 мкм, которые получили применение в различных отраслях техники.

5. Метод приготовления электролитов родирования включен в ГОСТ СССР № 9.047-75.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ РОДИЯ ИЗ КИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
С РАЗЛИЧНЫМ АНИОННЫМ СОСТАВОМ^{х)}

Сложность процесса катодного восстановления комплексов родия связана с многообразием комплексных форм металла, присутствующих в растворе. Применяемые электролиты несмотря на простоту состава отличаются нестабильностью в процессе эксплуатации. Нарушения технологического режима при эксплуатации в результате необратимого изменения состояния комплексов могут привести к полной непригодности электролита. Необходимо иметь поэтому четкое представление о характере изменения комплексов родия при варьировании кислотности, анионного состава и температуры растворов, а также с связи последних с параметрами электрохимического процесса. В работах [1-4] подробно изучено электровосстановление комплексов родия из кислых хлоридных и сульфатных электролитов. Проводилось изучение электровосстановления комплексов родия из фосфатных и сульфаматных электролитов редирования.

Электролиты готовили на основе фосфорной и сульфаминовой кислот путем растворения металлического родия (99,9% Rh) переменным током или растворением гидроксида родия, тщательно стмытого от ионов хлора.

Для изучения катодного процесса при электровосстановлении комплексов родия снимались поляризационные кривые (ПК) в гальваностатических условиях, определялись потенциостатическим методом выходы металла по току (ВТ), а также использовались нестационарные методы исследования: снятие кривых включения тока и анодного заряжения на стандартизированной поверхности родиевых осадков. Электродом сравнения служил сульфатно-закисный электрод. Потенциалы представлены в водородной шкале. Анодное и катодное пространства в электролитической ячейке были разделены стеклянным пористым фильтром. Растворы перед измерениями продувались очищенным газообразным азотом.

На рис. 1-3 приведены суммарные и парциальные ПК родия для 0,03 М растворов с разными значениями рН. ПК в полулгарифмических координатах для сильноокислых фосфатных ($\text{pH}_0 0,02$ и 0,50) и сульфаматных ($\text{pH}_0 0,5$ и 1,2) электролитов состоят из двух полных участков и переходной области между ними. Первые участки ПК расположе-

х) Работа выполнена под руководством С.И.Березиной.

ны в области положительных, вторые — в области отрицательных потенциалов. ВТ на первых участках близки к 100%, на вторых они значительно ниже. Так, для сульфаматного электролита с $\rho\text{H}0,5$ ВТ в области отрицательных потенциалов составляют 22–24%, для фосфатного 21–34%. ПК для менее кислых фосфатных электролитов ($\rho\text{H}0,9$; 1,6 и 2,8) расположены полностью в области отрицательных потенциалов. ВТ родия для фосфатного электролита с $\rho\text{H}0,5$ и 0,9 для области потенциалов от $-0,060$ до $-0,150$ В близки, а в электролите с $\rho\text{H}1,6$ в 1,5–2 раза выше и составляют 66,5–43,3%.

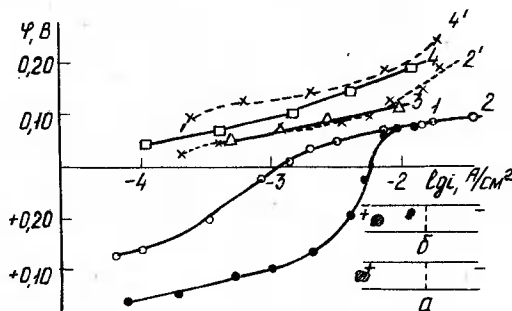


Рис. 1. Суммарные поляризационные кривые (1–4), соответствующие процессу родирования в фосфатных электролитах с различными значениями ρH : 0,02 (1); 0,5 (2); 0,9 (3) и 1,6 (4). Содержание ионов родия в растворах 0,03 М/л. Поляризационные кривые водорода для фоновых растворов ($\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$) со значениями $\rho\text{H}0,5$ (2) и 1,6 (4).
а — вид электрофореграммы, полученной в фосфатных электролитах родирования с $\rho\text{H}0,02$ и 0,5 при i_K , равном $0,5 \text{ mA/cm}^2$ время электролиза 55 мин. (Напряжение, задаваемое источником питания УИП-1 и равно 167–175 В);
б — вид электрофореграммы, полученной в фосфатном электролите родирования с $\rho\text{H}0,02$ при i_K , равном $1,5 \text{ mA/cm}^2$, время электролиза 50 мин. ($U = 100 \text{ В}$).

На рис. 1–3 приводятся также электрофореграммы, снятые в фосфатном и в сульфаматном электролитах родирования с $\rho\text{H}0,5$. При малой силе тока на электрофореграммах выявляются пятна, соответствующие миграции анионов родия — "анионные" пятна: в фосфатном электролите — одно пятно, в сульфаматном — два (ср. рис. 1а и 3а). При высокой силе тока на электрофореграмме для фосфатного электролита обнаруживается одно "катионное" пятно (рис. 2а), для сульфаматного два пятна: более интенсивное "анионное" и слабое "катионное" (рис. 3б). На электрофореграмме для очень кислого фосфатного электролита ($\rho\text{H}0,02$), соответствующей плотности тока $1,5 \text{ mA/cm}^2$, также обнаружены два "анионных" пятна (рис. 1б). Анализ $i_K t$ -кривых показал, что в фосфатных электролитах родирования с $\rho\text{H}0,02$ и 0,50 имеется одна и та же разновидность анионного комплекса родия: задержки на

кривых соответствуют одной и той же области потенциалов. Расчет по уравнению Санда $i\tau^{1/2} = 0,5zF\pi^{1/2}D^{1/2}C_i$ (где τ — переходное время) привел к заключению, что эта разновидность анионного комплекса в растворе с рН 0,02 превышает концентрацию их в растворе с рН 0,5 в 4,5 раза и составляет 56% от общей концентрации ионов металла. Характер кривых включения тока и данные электрофореза свидетельствуют о наличии другой разновидности анионных комплексов родия. Естественно предположить, что это более протонированные анионные комплексы, так как в растворе с рН 0,5 они не обнаруживаются. В общем виде эти комплексы родия могут быть выражены формулами $[Rh(H_2PO_4)_n]^{3-n}$ и $[Rh(HPO_4)_n]^{3-2n}$, их разряд осуществляется на положительной заряженной поверхности. Характер спектра поглощения для раствора с рН 0,5 отличается от спектра для более кислого раствора. Последний определяется наличием преобладающей анионной формы комплекса родия (полоса поглощения при 425 нм). Для раствора с рН 0,5 спектр по характеру близок к растворам, содержащим преимущественно екво- и аквогидроксокомплексы родия (максимум полосы при 407 нм и плечо при 317 нм).

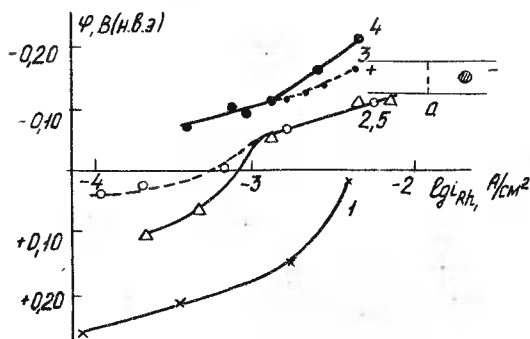


Рис.2. Парциальные поляризационные кривые родия для фосфатного (1-4) и для сульфатного (5) электролитов со значениями рН: 0,02 (1); 0,5 (2,5); 0,9 (3); 1,6 (4).
а — вид электрофореграммы, полученной в фосфатном электролите с рН 0,5 при i_K , равном 1 мА/см², время электролиза 55 мин. ($U = 175$ В).

На участке подъема ПК для очень кислых фосфатных электролитов в области положительных потенциалов наблюдается снижение ВТ металла до 82–62%, что указывает на наличие отсутствующей реакции выделения водорода на катоде, протекающей с деполяризацией [27]. Аналогичная картина наблюдается и в других электролитах родирования. Донорами протонов в этой области потенциалов являются протонированные анионные комплексы родия. Это предположение подтверждено сле-

циальными опытами: снятием кривых анодного заряжения и включения тока, ПК для фоновых растворов $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ с соответствующими значениями pH (см. рис. 1, кривые 2' и 4').

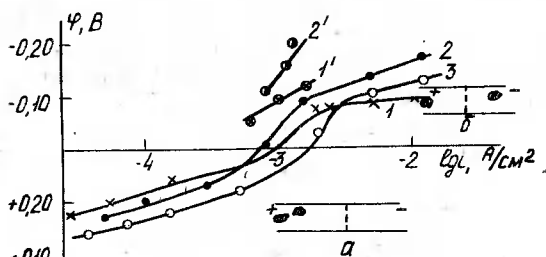


Рис. 3. Суммарные (1-3) и парциальные поляризационные кривые для родия (1, 2), полученные в 0,03 М сульфатных растворах с различными значениями pH: 0,5 (1,1), 0,8 (2,2); 1,2 (3).

Раствор с pH 1,2 подвергался выпариванию досуха и последующему доведению до прежнего объема.

а - вид электрофореграммы, полученной в сульфатном электролите родирования с pH 0,5 при i_K , равном 0,1 мА/см^2 , время электролиза 50 мин. ($U = 60 \text{ В}$);

б - вид электрофореграммы, полученной в том же электролите при i_K , равном 10 мА/см^2 , время электролиза 50 мин. ($U = 200 \text{ В}$).

Наклон тафелевского участка на ПК в отрицательной области потенциалов для фосфатного электролита родирования с pH 0,5 равен 0,088 В. Соответствующая этому наклону величина $\frac{RT}{\alpha n F}$ является промежуточной для двух механизмов восстановления катионных комплексов родия, когда первый связан с замедленностью стадии присоединения первого электрона к иону, второй - со стадией отнятия электрона от адсорбированного водорода $[1]$. ПК для менее кислых фосфатных электролитов состоят из двух тафелевских участков с различными углами наклона. Первый также соответствует значению 0,088 В, второй для электролита с pH 1,6 - вдвое выше. Излом на ПК для фосфатного электролита с pH 1,6 связан, по-видимому, со сменой механизма процесса. Согласно данным измерения pH околокатодного пространства (ОКП) методом металл-водородного электрода, достигающим 1,7-1,8 единиц, на втором участке ПК можно предполагать участие в разряде аквагидроксокомплексов $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6 - m(\text{OH})_m]^{3-m}$, так как они начинают образовываться при pH 1,5. В фосфатных электролитах родирования pH ОКП незначительного (на 0,1-0,2 единицы) превышает pH в объеме электролита. В сульфатных электролитах pH ОКП значительно выше, чем pH в объеме электролита (на 0,5-0,7) и менее устойчиво с изменением плотности тока при электролизе. По этой причине наклоны тафелевских участков оказываются завышенными и не поддаются теоретической обработке (рис. 3, кривые 1' и 2').

Сульфаматные электролиты родирования менее устойчивы в процессе эксплуатации, чем фосфатные, и склонны к гидролизу. Предварительное кипячение раствора, его выпаривание досуха с последующим разведением до прежнего объема приводит к большей устойчивости электролита. Однако металлические покрытия, формирующиеся из такого электролита, имеют темноватый вид.

В фосфатных электролитах родирования, несмотря на большую стабильность рН ОКП, качественные покрытия формируются в ограниченной области плотностей тока. При плотностях тока, превышающих 30 мА/см^2 , родиевые покрытия становятся напряженными и хрупкими, легко растрескиваются, иногда даже рассыпаются. Такая напряженность и хрупкость родиевых покрытий может быть связана со сменой механизма выделения катодного водорода, приводящей к меньшей доле его участия в механизме восстановления комплексов родия. В итоге это должно приводить к большему наводороживанию покрытия. Действительно, содержание адсорбированного водорода на родиевых осадках, формирующихся в электролите с рН 0,5 в отрицательной области потенциалов, сначала уменьшается, а затем, при дальнейшем повышении плотности тока, возрастает (см. табл.).

Приведенные данные получены на основании кривых анодного заряжения и рассчитаны на единицу видимой поверхности электрода, которая согласно В.И.Кравцову [3], не менее, чем на порядок, превышает величину мотивной поверхности электрода.

Содержание адсорбированного водорода Q на поверхности родиевого электрода, родящегося в фосфатном электролите с рН 0,5, содержащем $0,03 \text{ М/л}$ ионов родия.

Плотность тока анодного заряжения 5 мА/см^2

Плотность тока при электролизе, $i, 2 \text{ мА/см}^2$	Время осаждения, мин	ВТ родия, %	Область потенциалов площадки		Q хх) мКул/см ²
			φ нач. (В)	φ кон. (В)	
4	10	42,5	-0,033	+0,062	11,5
10	5	33,7	-0,054	+0,032	11,0
20	5	13,2	-0,069	-0,013	8,3
30	3	20,6	-0,078	-0,027	10,3

х) Время осаждения подбиралось с учетом ВТ родия с тем, чтобы толщина родиевых осадков была примерно одинаковой.

хх) Приводятся лишь те данные, когда воспроизводимость для Q была в пределах десятых долей.

Расширение диапазона рабочих плотностей тока удалось достичь введением пирофосфата калия $K_4P_2O_7$. Присутствие катиона щелочного металла обычно способствует стабилизации его анионных комплексов. При введении $K_4P_2O_7$ в фосфатный электролит с рН 1,0 в количеств-

венном соотношении с ионами родия 4:1 ВТ металла при потенциалах - 0,200 и -0,400 В увеличивались вдвое, причем это не ухудшало качества покрытия.

Ряд особенностей фосфатного электролита: одна катодная реакция в области положительных потенциалов, отсутствие для нее кинетических затруднений и предшествующих стадий, смещение поляризации в положительную область при подкислении, значения выходов металла по току придают ему сходство с сульфатными электролитами (рис. 2, ср. кривые 2 и 5).

Электровосстановление комплексов родия из сульфаматного электролита родирования некоторыми признаками - большая устойчивость анионных комплексов родия и малая чувствительность их разряда к изменению pH, смещение поляризации в отрицательную область при увеличении концентрации сульфамат-ионов - сходно с электровосстановлением хлоридных комплексов этого металла.

Л и т е р а т у р а

1. Покровская М.В., Красиков Б.С. Сб. Защитные металлические и оксидные покрытия, коррозия металлов и исследования в области электрохимии. М.-Л., "Наука", 1965, стр. 75.
2. Красиков Б.С., Астахова Р.К., Косенков М.Ф. ЖХ, 47, 1275 (1974).
3. Кравцов В.И., Цвентарный Е.Г., Лызлов Н.Ю. "Электрохимия", 8, 941 (1972).
4. Нечаева Н.Е., Лукашевич М.А., Зосимович Д.П., Тельнов Е.А. Укр. хим. журн., 40, 124 (1974).
5. Shukla S.K. *Ann. de Chim.*, 6 1383 (1961).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ
ОСАДКОВ РОДИЯ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ
И РУТЕНИЯ ИЗ НИТРОЗОХЛОДИРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Для получения родиевых электролитических покрытий применяются в основном сульфатные и фосфатные электролиты. В настоящее время отечественная промышленность стала выпускать готовый электролит на основе комплексной соли гексааквародий (III) сульфат $[Rh(H_2O)_6]^{3+}(SO_4)_3$. Однако исследовано это соединение крайне недостаточно.

Авторами исследован сульфатный электролит на основе соли гексааквародий (III) сульфат при содержании родия металлического 6 г/л и pH=0,85. Исследовали факторы: X_1 - кислотность, X_2 - плотность тока, X_3 - температура, X_4 - концентрация сульфаминовой кислоты. Изучали параметры $Y_1(K)$ - качество в баллах по десятибальной системе, $Y_2(V_{oc})$ - скорость осаждения мкм/час, $Y_3(\eta)$ - выход по току, $Y_4(\beta)$ - внутренние напряжения. Обработка результатов проводилась методом планирования эксперимента.

Была принята полиномиальная модель второго порядка с целью наиболее точного описания выходной функции y в исследуемой области факторного пространства и учета нелинейной зависимости y факторов $X_1...X_4$. Для этого был построен план B_4 , близкий к D - оптимальному, путем применения полуреплики ПФЭ $2^4 = 16 / 17$. Предварительными исследованиями были определены технологические области изменения факторов: X_1 - при pH < 0,85 идет растворение подложки, при pH 4 выпадает осадок; X_2 - при малых плотностях тока ($\sim 0,2$ А/дм²) поверхность не покрывается сплошным слоем родия, при плотности тока больше 7 А/дм² происходит обильное выделение водорода и появляется пitting.

Результаты экспериментов обрабатывали на ЭВМ М-222 по программе "Алмаз". Получены регрессионные зависимости параметров от факторов, при этом отбросены незначимые факторы:

$$K = 4,3515 + 0,0143 c^2 - 0,1665 pH \cdot c + 0,1533 c + \\ + 0,2463 T + 0,1444 D_K^2 + 1,1970 pH^2 - 5,3950 pH = \\ = 7,8093 - 4,2660 pH + 0,6954 pH^2.$$

$$72,0846 - 8,4244 D_K + 0,4019 D_K^2 + 0,0669 D_K T + \\ + 5,1294 pH^2 - 32,3472 pH + 0,4265 pH D_K =$$

$$= -0,0347 + 1,7821 \text{ pH} - 0,0123 \text{ pH} \cdot C - 0,2 \text{ pH}^2 + \\ + 0,0343 D_K^2 - 0,2629 D_K$$

Графическая обработка результатов показывает, что максимальное значение качества и наибольшее значение выхода по току можно достичь при $\text{pH} = 1$. Увеличение плотности тока способствует улучшению качества слоев родия, но при этом снижается выход по току.

Сведение к минимуму внутренних напряжений наблюдается при увеличении температуры и при снижении концентрации сульфаминовой кислоты, которая способствует получению блестящих осадков.

Оптимальными условиями процесса получения родиевых слоев можно считать следующие: родий мет. - 6-7 г/л; серная кислота до $\text{pH} = 1,0$; сульфаминовая кислота - 10-12 г/л; температура 40-50°C; плотность тока 3-4 А/дм².

Для процесса электрокристаллизации рутения из нитрозохлоридных растворов электролитов получено уравнение зависимости качества рутения от концентрации металла в растворе, плотности тока и температуры процесса:

$$K = 6,49 + 0,23 C - 0,043 T - 8,29 D_K + 0,082 D_K T.$$

При подстановке в это уравнение $D_K = 0,8 \text{ А/дм}^2$ и $T = 20^\circ\text{C}$ находим, что концентрация рутения составляет $\sim 3 \text{ г/л}$.

Дальнейшее изучение процесса электрокристаллизации рутения показало, что возможность получения плотных, компактных, прочносоединенных с основой осадков рутения, и величина выхода по току определяются соотношением в электролите концентраций RuNO Cl_2^- и H_3O^+ . pH раствора меняли путем введения H_2SO_4 или KOH . Повышение содержания металла в растворе должно сопровождаться повышением кислотности раствора для получения плотных слоев рутения. Это связано с тем, что восстановление комплексных анионов RuNO Cl_2^- протекает с участием ионов гидроксония, что согласуется с работой [27]. Раствор нитрозопентахлорида рутения устойчив в области pH от 1,0 до 6,0 и от 8,0 до 12,0. В интервале pH от 6,0 до 8,0 в растворе выпадают продукты гидролиза.

Плотные блестящие слои рутения могут быть получены из растворов с концентрацией металла 3-4 г/л при pH , равном или меньше 2,0. При меньшей кислотности раствора вплоть до $\text{pH} = 12,0$ на катоде выделяется черная пленка. В зависимости от условий электроосаждения рутений кристаллизуется в виде текстурованных слоев или без текстуры, не отличающихся по внешнему виду. Осадки рутения могут быть светлыми серебристыми или черными блестящими.

Выводы

1. Оптимальные условия получения родиевых осадков: родий - 6-7 г/л; серная кислота - до $\text{pH} \sim 1,0$; сульфаминовая кислота - 10-

-12 г/л; температура - 40-50°C.

2. Оптимальные условия получения рутениевых осадков: рутений - 3-4 г/л; pH = 1,0 - 2,0; температура - 20°C; плотность тока - 0,8 А/дм².

3. Методы планирования эксперимента целесообразно в дальнейшем применять для выбора оптимальных условий электрокристаллизации металлов.

Л и т е р а т у р а

1. Пероченский Л.Л. "Д-оптимальные и л близкие к ним планы для квадратичной регрессии на кубе и на торе". Предпринт № 42, МГУ, с. 36.

2. Genkiz E.N. Atomic Energy. Res. Estable R-3491, (1960)

А.М.НОРГАУЛАТЕ, Я.И.ВАЛЬСОНЕНЕ

ХИМИЧЕСКОЕ РУТЕНИРОВАНИЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ БОРОГИДРИДА НАТРИЯ

Для получения покрытий металлов платиновой группы в настоящее время широко применяется борогидрид или его соединения.

В предлагаемой работе рассматривается возможность получения рутениевых покрытий химическим путем, применяя в качестве восстановителя NaBH_4 .

Рутениевые покрытия осаждали из раствора состава г/л: $\text{RuNO}(\text{OH})_3$ (в пересчете на металл Ru) - 0,5-4,0; $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ - 0,41 - 3,28; динатриевая соль кадмиевого комплекса этилендиамина тетрауксусной кислоты (ЭДТА - CdNa_2) - 0,1-6,0; NaOH - 4-160; NaBH_4 - 0,5-4,0. Температура (t°) - 20-50°C, плотность загрузки 2-3 дм²/л. В качестве стабилизаторов применяли CdNa_2 -ЭДТА или гидроксиламинсульфат.

Способ приготовления $\text{RuNO}(\text{OH})_3$ описан в работе [1]. Ru осаждали на подготовленные обычными способами медные пластинки. Количество восстановленного металла определяли взвешиванием на полумикроаналитических весах. Поведение $\text{Cd}(\text{II})$ в процессе химического рутенирования изучали методом радиоактивных индикаторов с применением Cd^{115} . Радиометрические измерения выполнены на установке с малым фоном УМФ - 1500 со счетчиком СБТ-13.

С целью определения оптимальных условий осаждения и состава

раствора была исследована зависимость скорости образования покрытия от концентраций основных компонентов в растворе и температуры осаждения.

Скорость образования рутениевых покрытий в интервале концентраций Ru 0,5–4 г/л увеличивается линейно (рис.1, кр.1).

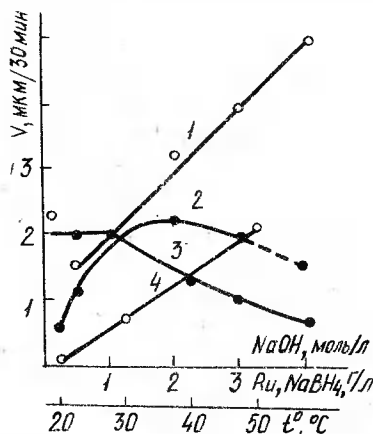


Рис. 1. Зависимость скорости V образования покрытия от состава раствора и температуры (4).

1 — Ru ; 2 — $NaBH_4$; 3 — $NaOH$; 4 — t° .

Состав раствора, г/л: $RuNO(OH)_3$ (в пересчете на металл Ru) — 1, $NaOH$ — 40, $NaBH_4$ — 2, ЭДТА- $CaNa_2$ — 2, t° — $50^\circ C$.

Зависимость скорости рутенирования от концентраций BH_4^- проходит через максимум (рис.1, кр.2). Заметное ее понижение при концентрации $BH_4^- > 3$ г/л связано с уменьшением стабильности раствора (на рис.1 отмечено пунктиром). Выход металла по BH_4^- достигает максимального значения (0,6) при концентрации $BH_4^- = 1$ г/л.

Щелочность раствора от 0,1 — 1 моль/л $NaOH$ на скорость рутенирования не влияет (рис.1, кр.2), однако, с увеличением щелочности повышается стабильность раствора и выход металла по восстановителю. При повышении щелочности скорость рутенирования уменьшается. Можно предположить, что в восстановлении $Ru(III)$ до Ru принимают участие продукты гидролиза BH_4^- , степень которого при повышении щелочности уменьшается.

Важным фактором, определяющим скорость образования покрытия, является температура раствора. В интервале температур $20-50^\circ C$ скорость осаждения покрытия (рис.1, кр.4) и выход металла по BH_4^- увеличиваются линейно. При t° , превышающей $50^\circ C$, раствор рутенирования нестабилен.

С увеличением продолжительности осаждения рутениевых покрытий скорость их образования постепенно уменьшается. Такое изменение, в первую очередь, следует связывать с уменьшением содержания ВН^-_4 и Ru (III) , так как растворы во время работы не корректировались.

В интервале плотности загрузки $0,5-4 \text{ дм}^2/\text{л}$ скорость рутенирования уменьшается от $2,4$ до $1,5 \text{ мкм}/30 \text{ мин}$.

Исследование влияния концентрации стабилизирующей добавки ЭДТА - $\text{Cd}/\text{N a}_2$ на скорость рутенирования показало, что при концентрации ЭДТА- $\text{Cd}/\text{N a}_2$ равной 2 г/л , скорость осаждения достигает максимума (рис.2, кр.1). Следует отметить, что стабилизирующее действие проявляют ионы кадмия. Восстановление Ru (III) в присутствии меченого Cd (II) показало, что кадмий включается в покрытие, причем количество его практически пропорционально количеству осажденного рутения. Постоянство количества кадмия, приходящегося на 1 мг восстановленного рутения, показывает, что кадмий равномерно распределен по толщине покрытия. Однако содержание кадмия в покрытии увеличивается с повышением концентрации ЭДТА- $\text{Cd}/\text{N a}_2$ в растворе (рис.2, кр.2) и достигает 8% вес.

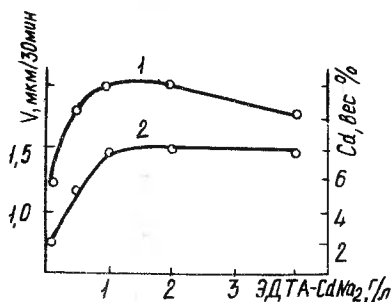


Рис. 2. Зависимость скорости V образования покрытия (1) и содержания Cd в покрытии (2) от концентрации ЭДТА- CdNa_2 в растворе. Состав раствора тот же, что и на рис. 1.

Можно предположить, что включение кадмия в покрытие является процессом, связанным с восстановлением Ru (III) . При увеличении скорости рутенирования, вызванного, например, повышением концентрации Ru (III) в растворе, содержание кадмия в покрытии уменьшается, а скорость восстановления Cd (II) при постоянной его концентрации в растворе остается постоянной ($0,2 \text{ мг}/\text{см}^2 \cdot 30 \text{ мин}$) и независимой от скорости осаждения рутения. Известно, что кадмий из его солей восстанавливается борогидридом до металла [2], но он не является катализатором гидролитического окисления ВН^-_4 . В данном случае получается сплав каталитически активного рутения [3] и

неактивного кадмия, состав которого определяется, главным образом, концентрациями солей обоих металлов в растворе.

Для получения покрытий, не содержащих кадмий, стабилизацию раствора рутенирования проводили при помощи гидроксиламинсульфата. Раствор стабилен при концентрации гидроксиламинсульфата, равной 2 г/л ($t^0 = 50^{\circ}\text{C}$), однако скорость образования покрытия снижается до 0,6 мкм/30 мин.

Перемешивание раствора незначительно увеличивает скорость образования покрытия и повышает максимальное количество рутения, осаждаемое из раствора рутенирования. Следует отметить, что в неперемешиваемых растворах, после прекращения роста покрытия чаще всего происходит выпадение металла в объеме, а в перемешиваемых - растворы остаются стабильными и их можно корректировать.

Влияние перемешивания на скорость V образования покрытия и полезное расходование Q_{Ru} приведены в таблице. Состав раствора, г/л: $RuNO(OH)_3$ (в пересчете на металл Ru) - 1, $NaOH$ - 40, $NaBH_4$ - 2; 1 - с добавкой ГА (1,8), 2 - с добавкой ЭДТА - $CaNa_2$ (2), $t^0 = 50^{\circ}\text{C}$.

Растворы	V , мкм/30 мин		Q_{Ru} , %	
	1	2	1	2
Перемешиваемый	0,9	2,4	60	95
Неперемешиваемый	0,75	2,0	46	86

Приведенный состав раствора рекомендуется в качестве оптимального. Плотность загрузки 1 дм²/л. Полученные рутениевые покрытия содержат ~ 1% вес бора.

Л и т е р а т у р а

1. Вальсвиене Я.И., Норгайлайте А.Ю. Материалы к XIV республиканской конференции электрохимиков Литовской ССР, 215, 1976.
2. Мочалов К.Н., Тренасов Н.Б., Шифрин Х.В. Труды КХТИ, 32, 95(1964)
3. Прокотчик А.Ю., Вальсвиене Я.И., Норгайлайте А.Ю. Труды АН Литовской ССР, сер.Б. 5(84), 17(1974).

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ИРИДИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

Гальванические покрытия иридием отличаются значительной твердостью, стойкостью к окислению, износостойкостью, низким переходным электрическим сопротивлением и обладает высокой температурной устойчивостью. Они обеспечивают защиту от окисления в тонких покрытиях, так как их окислы характеризуются самыми высокими коррозионно-стойкими свойствами среди всех окислов тугоплавких металлов.

Целью работы было исследование и получение надежных высоко-температурных электрохимических защитных покрытий на молибдене, работающих в условиях вакуума. Для решения этого вопроса был использован иридий.

Долгое время считали невозможным процесс электрохимического осаждения иридия из водных растворов. Однако исследовательские работы в области ракетостроения и изучения космоса дали новые представления по этому вопросу. В литературе имеется ряд работ, посвященных осаждению иридия электролитическим путем из водных растворов [1 - 4]. Осадки иридия выделяются на катоде из кислых растворов при pH 1 - 3 при комнатной и повышенных температурах.

Одной из основных трудностей, с которыми связано осаждение иридия, является приготовление электролитов. Нерастворимость иридия в минеральных и органических кислотах в значительной степени затрудняет его использование. В связи с этим большой интерес представляет процесс растворения иридия под действием переменного тока.

Исследовалась растворимость иридия в соляной, серной (1-10N) и сульфаминовой кислотах под воздействием переменного тока. Оптимальные условия перевода иридия в хлоридный и сульфатный растворы установлены следующие:

Соляная или серные кислоты 5N. Температура 20-25°C, переменный ток 20 - 40 А/дм². При этом выход иридия по току составлял 2,5-3% для сернокислых электролитов и 3-5% для хлоридных.

При использовании сульфаминовой кислоты изучалось влияние температуры, плотности тока и концентрации кислоты на скорость растворения иридия. Было установлено, что с повышением температуры от 15 до 70°C растворимость иридия уменьшалась. З дальнейшем работа проводилась при температуре 15-20°C.

Положительное влияние на выход иридия по току оказывает повы-

шение концентрации сульфаминовой кислоты и плотности тока от 5 до 50 А/дм². В результате исследования был предложен оптимальный вариант растворения иридия в сульфаминовой кислоте:

Сульфаминовая кислота 1,0-1,5 моль/л;

Температура 18-20°C;

Плотность тока 25 А/дм²;

Выход иридия по току 3-5%.

Исследовалась возможность электролитического осаждения иридия на молибденовые контейнеры размером 20 x 10 мм. Для обезжиривания образцов применялся ацетон. Химическое травление проводилось при температуре 80-90°C в электролите следующего состава, г/л:

Ждкий натр 100;

Железосинеродистый калий 100.

При этом необходимо непрерывное перемешивание для предотвращения образования коричневой окисной пленки на молибдене.

Осаждение иридия проводилось из сернокислых и сульфаматных электролитов следующего состава, г/л:

Соль иридия (в пересчете на металл) 10;

Сульфат аммония 100;

Тиомочевина 20;

Глицерин 7;

Серная кислота до pH 2,0.

Температура 70°C Дк - 7,0 А/дм². Постоянство температуры электролита поддерживается с помощью терморегулятора.

Хлороиридат аммония (в пересчете на металл) 5-7;

Серная кислота 0,6-0,8.

Температура 18-20°C, pH 1,4 - 1,7, Дк - 0,1 А/дм².

Электролит требует предварительного получения хлороиридата аммония [5], который небольшими количествами добавляется в раствор серной кислоты, нагретой до 70°C, при активном перемешивании.

Соль иридия (в пересчете на металл) 5-7;

Сульфаминовая кислота 50.

Температура 70-80°C, pH 1,0, Дк - 0,5 А/дм².

При работе с названными электролитами необходимо интенсивное перемешивание.

При осаждении покрытий из сульфаматного электролита оказалось возможным работать без подогрева, при комнатной температуре с повышенной плотностью тока, равной 4 А/дм².

Осадки, полученные из сернокислого электролита характеризуются недостаточной плотностью, их толщина оставалась 0,8-1,0 мкм.

Иридиевые покрытия из электролита с хлороиридатом - плотные, блестящие, но в связи с трудностью получения самого хлороиридата аммо-

ния этот электролит не был использован. Максимальная толщина иридиевого покрытия из сульфатного электролита составила 3 мкм. Эти покрытия отличались мелкокристаллической компактной структурой, хорошей адгезией с молибденовой подложкой и высокотемпературными свойствами.

В ы в о д ы

1. Исследован процесс растворения иридия в хлоридных, сульфатных и сульфаматных электролитах.
2. Разработана методика осаждения иридия на молибден.
3. Получены иридиевые покрытия, устойчивые при температуре ~ 1000°C в условиях вакуума.

Л и т е р а т у р а

1. Ovenden P. "Nature", 1957, V. 179, p. 37
2. Загребальная Г.Н. и Каданер Л.Н. Теория и практика электроосаждения металлических покрытий. Рига. Изд. АН Латвийской ССР, 1965.
3. Mac-Namara E. "J. Electrochem. Soc.", 1962, V. 109, p. 61
4. Лайнер В.И. Защитные покрытия металлов. Изд. М., "Металлургия", 1974.
5. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Справочник, М., "Наука", 1964, стр.251-252.

Л.И.ГЛАЗУНОВА

ТЕХНОЛОГИЯ БЛЕСТЯЩЕГО ЗОЛОЧЕНИЯ СТОЛОВЫХ ПРИБОРОВ

На Кольчугинском заводе по обработке цветных металлов им. С.Орджоникидзе золочение посеребренных ложек из нейзильбера осуществлялось с утолщенным покрытием в 1,5 мкм. Покрытие производилось из стандартного цианистого электролита. Все изделия после золочения подвергались подводному полированию стальными шариками.

В 1973 г. был осуществлен переход на более совершенную технологию покрытия сплавом золото-кобальт, разработанную НИИЧаспром. При отработке и внедрении новой технологии золочения частично был использован опыт Таллинского ювелирного завода по блестящему покрытию. Покрытие сплавом золото-кобальт имеет зеркально-блестящую поверхность, не требует дополнительной механической обработки, об-

дает повышенной твердостью, износостойкостью по сравнению с покрытием из чистого золота при столь же высоких защитно-декоративных качествах позолоты. Золочение производится на кольцевой ванне оригинальной конструкции, работающей в полуавтоматическом режиме. Возвратно-вращательное движение подвесок с изделиями, укрепленных на катодном кольце, обеспечивает хорошее перемешивание электролита. В ванне поддерживаются постоянными температура электролита, плотность тока и концентрация золота в электролите, что обеспечивает точность толщины покрытия и соблюдение нормы расхода золота на каждую партию.

Режим золочения

Золото металлическое, г/л	6-8
Калий лимоннокислый, г/л (однозамещенный)	60
Кобальт металлический, г/л	0,7-1,8
Пиперазин-гидрат, г/л	4
Температура электролита, °C	26-30
Плотность тока, А/дм ²	0,3-0,4
Продолжительность золочения, мин	5
pH	4,5-4,7

Приготавливается электролит из комплексной соли дицианоурата калия (ГОСТ 20573-75) путем последовательного растворения составляющих солей. Процесс золочения ведется с нерастворимыми анодами, поэтому корректировка электролита производится непрерывным введением концентрированного раствора дицианоурата калия с помощью специального приспособления (дозатора). Сернокислый кобальт добавляется по 0,1 г/л (в пересчете на металл) через 5А.ч электричества на литр. Пиперазин-гидрат добавляется только в случае равномерного снижения блеска покрытия по 0,5-1,0 г/л. Добавка лимоннокислой соли не производится. В качестве анодов используются пластины из нержавеющей стали марки ОХ18Н9Т. Из-за ограниченной устойчивости их не оставляют в ванне в нерабочее время, а хранят в дистиллированной воде. Кратковременно в качестве анодов использовался платинированный титан. Через 5 дней работы на поверхности анодов появились небольшие вздутия, затем наблюдалось растрескивание платинового покрытия, а через месяц работы сплошное отслаивание.

Анализ результатов определения пробы покрытия в процессе блестящего золочения показал, что проба покрытия мало зависит от режима. Содержание золота в сплаве от 98,1 до 99,5%. С повышением температуры и уменьшением pH проба несколько снижается. Изменения концентрации золота в электролите не влияют на состав осадка.

На основании последнего разработана технология регенерации золота из использованных электролитов и промывных вод методом элек-

тролиза, причем сплав золото-кобальт осаждается не на пластинчатый катод, а на изделия, которые затем сдаются как готовая продукция. Выработку золота электролизом можно производить до 0,5-1,0 г/л, а упаренный раствор после кристаллизации сдавать в отходы.

На заводе решена задача разработки электролита и процесса эффективного удаления некачественных покрытий. Снятие основано на анодном растворении золотого покрытия с частью серебряного подслоя и осаждение растворившихся металлов на пластинчатом катоде в виде рыхлого губчатого осадка.

Режим снятия

Цианистый калий, г/л	20
Температура, °C	65-75
Анодная плотность тока, А/дм ²	10
Продолжительность, мин	1-3

Электрохимический метод снятия позолоты более экономичен, чем применяемый ранее метод полного растворения забракованных изделий, так как здесь нет безвозвратных потерь нейзильбера, меньше стоимость расходных химикатов, затраты времени на 1000 шт. снижены в 8 раз.

В ы в о д н

Блестящие электролиты золочения стабильны в работе, дают хорошее качество осадков.

За счет большей твердости и износостойкости и меньшей пористости блестящих осадков толщина покрытия снижена с 1,5 до 0,5 мкм без ухудшения защитных свойств.

Трудоемкость изготовления 1000 ложек снижена на 6,8 чел-час. Годовой экономический эффект составил 150 тыс. руб.

СОДЕРЖАНИЕ

БУТКОВА Г.Д., ЗЫТНЕР Л.А., СТРИЖ В.В. Применение блестящих покрытий <u>серебром</u> и его сплавами в ювелирной промышленности	3
ЯНКАУСКАС Т.Ю., ДАУЙОТИС В.Э., КАЙКАРИС В.А. О повышении блеска и твердости <u>серебряных</u> покрытий	8
ЗАЙЦЕВА Н.А., ВТЧЕСЛАВОВ П.М., БУРКАТ Г.К. Осаждение блестящих <u>серебряных</u> покрытий из аммиачно-сульфосалицилатного электролита	12
ЦЕРА В.А., ПУРИН Б.А. Комплексный нецианистый электролит серебрения	16
СКУЧАС В.Ю., БЛАЖЕВИЧУТЕ Г.И., КАЙКАРИС В.А. Исследование условий получения блестящих покрытий <u>серебра</u> в подкисленных электролитах	18
КОСТИН Н.А., АБУЛИН В.С. Промышленное использование нестационарных режимов <u>серебрения</u> в нецианистых электролитах	22
ДОНЧЕНКО М.И., САЕНКО Т.В. Получение <u>серебряных</u> покрытий из некомплексных электролитов	30
МИХАЙЛОВА А.Н., ИВАНОВ А.Ф., КРУТЛИКОВ С.С. Электролитический сплав <u>серебра</u> с рением и его свойства	35
ШУБАКИНА Л.А., ШАРОНОВА Н.Ф. Результаты коррозионных испытаний покрытий из благородных металлов, нанесенных на латунь	36
КОЧМАН Э.Д., ИЛЬИН В.А. Химическое <u>серебрение</u> из щитратного электролита	43
ВАШКАЛИС А., ДЕМОНТАЙТЕ О. Химическое серебрение диэлектриков из стабильного раствора	46
ВАЛЬСКИЕНЕ Я.И., ЖЕЛИС Г. Серебрение кремния <u>иммерсионным</u> способом	49
КУСИКИС П.А., ЯНКАУСКАС Т.Ю. Электрохимическое полирование серебра	53
ЗЕЛЕНКОВА Е.И., КРАМЕР Б.М., ЗАХАРОВ С.А. Извлечение драгоценных металлов из пиррофосфатно-роданистого электролита для покрытия сплавом <u>серебро-палладий</u>	59
КАЦ Ю.А., ГАВРИШ Н.М., ВОРОНИНА Г.П., БОНДАРЬ В.В. Защита <u>серебряных</u> гальванопокрытий от потускнения	60
АРТАМОНОВА Е.К., КОСОВА Т.Ф., СОМИНСКАЯ З.М. Гальванические покрытия сплавом <u>вольфрам-рений-никель</u>	67

СОРОКИНА Б.А., ИВАНОВ А.Ф. Электросоаждение галлиевых покрытий, служащих смазкой в узлах трения	72
ФОМИНА Н.А., РОГОВА С.Т., МОЖЕЕДОВА Р.Н. Получение медно-галлиевых покрытий на металлической подложке	76
КАДАНЕР Л.И., ФЕДЧЕНКО В.М., ЕРМОЛОВ И.Б. Об электросоаждении сплавов никель-ниобий и железо-ниобий	78
НАПУХ Э.З. Снижение пористости нелегированных золотых покрытий, осаждаемых из цитратного электролита при комнатной температуре	84
КВООКОВА И.М., ФИЛАТОВ А.Г., ЧЕРНАЯ Г.А. Факторы, определяющие процесс электролитического золочения из цитратных электролитов с блескосбразующими добавками	90
ЮДКАЗИС К., ГЕРИШ Т., ЕФИМОВ Е. К вопросу осаждения золотых покрытий повышенной чистоты	95
ШАНДАЛОВА Л.П., ВИНГРАДОВА В.П., СТРИЖ В.В. Электросоаждение высоколегированных золото-медных сплавов	97
ШЕМЯКИНА Е.В., НИКЕРОВА Л.К., ЕФИМОВА Г.Н., ГОРБУНОВА И.В. Новые комплексы золота различной степени окисления и их использование для получения покрытий	103
БОНДАРЬ В.В. Свойства гальванопокрытий из золота и его сплавов	110
ПАРУСНИКОВ В.Н., АЛЕКСЕЕВА Л.И. Гальваническое золочение и палладирование никелевой проволоки для управляющих сетей электронных приборов	115
ЮДИНА А.К., АМОСОВА Г.С., ФЕДОРОВА Л.Г. Экспрессные методы определения золота и кобальта в электролитах золочения	119
СМАГУНОВА Н.А., СМЕРНОВА Т.А., БЕСЯКОВА А.Н. Автоматизация процессов осаждения покрытий драгоценными металлами в часовой промышленности	127
НОРИС П.К., ЯНКАУСКАС Ю.Ю., БУМИЛЕНЕ М.В. Титриметрическое определение золота (I) и цитратов в цианисто-цитратных электролитах золочения	131
КУДЗЕНЕ Б., ГАРМУТЕ Г., ШУКЕНЕ В. Применение температурной зависимости удельного электрического сопротивления для оценки степени чистоты золотых покрытий	135
КАТЛИНСКИЙ В.М. Термосвакуумное удаление водорода из покрытий благородными металлами для повышения их качества	137
ВИНОГРАДОВ С.Н., ПЕРЕЛЫГИН Ю.П., СУХАРЕВА И.В. Электролитическое осаждение сплава палладий-индий	142

СЛОСАРСКАЯ Т.В., ИВАНОВА З.В., МАЗУР Л.Г. Электролитическое осаждение палладия и сплава палладий-никель и их физико-химические и физико-механические свойства	I46
ХОТЯНОВИЧ С.И. Некоторые новые процессы электросаждения платиновых металлов	I51
СУЛКОВСКАЯ Ю.С., ТЕРЩЕНКО С.В., БАЗИЛЕВИЧ Т.С. Родиевые покрытия с улучшенными физико-механическими свойствами	I55
САГЕЕВА Р.М., ГОРТАЛОВА Т.А., АБДРАХМАНОВА Л.А. Электроосаждение родия из кислых электролитов с различным анионным составом	I59
КОНДРАШЕВА В.С., КВЮКОВА И.М., КАРИМОВА И.М. Определение оптимальных условий получения осадков родия из сульфатных и рутения из нитрозохлоридных электролитов	I65
НОРТАЙЛАЙТЕ А.Ю., ВАЛСЬЮНЕНЕ Я.И. Химическое рутенирование с применением борогидрида натрия	I67
ДРЕМЯЦКАЯ Л.Д. Электролитическое осаждение иридиевых покрытий	I71
ГЛАЗУНОВА Л.И. Технология блестящего золочения столовых приборов	I73

"ТАЛЬВАНИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ДРАГОЦЕННЫМИ И РЕДКИМИ МЕТАЛЛАМИ". Материалы семинара.

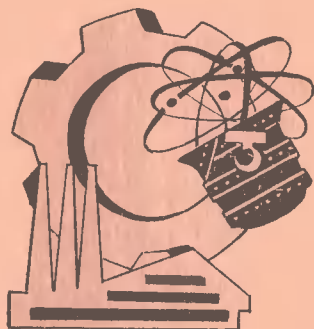
Научный руководитель - Б.А.СОРОКИНА

Ответственная за выпуск - консультант МДНТИ А.Д.ГОЛУБЕВА

Подписано к печати 2/VI-78 г. А04239 Сдано в производство 5/VI-78г.
 Объем: 9,60 авт.л. II,10 печ.л. Тираж 720 экз. Цена 61 коп. Заказ №455
 РОТО МДНТИ (ул. Кирова, 7)

Общество "Знание" РСФСР

Московский Дом научно-технической пропаганды
имени Ф.Э. Дзержинского



ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ
ПОКРЫТИЯ ДРАГОЦЕННЫМИ
И РЕДКИМИ МЕТАЛЛАМИ

1978