

П. М. Вячеславов

**Новые
электро-
химические
покрытия**

П. М. Вячеславов

*Новые
электро-
химические
покрытия*

Лениздат · 1972

В книге читатель познакомится с теорией и практикой электрохимического осаждения сплавов, которые получают все более широкое применение в промышленности в качестве защитных, защитно-декоративных и специальных покрытий.

В ней широко использованы материалы экспериментальных работ ленинградских ученых.

Особое внимание обращается на анализ электролитов и покрытий, что необходимо при промышленном внедрении новых процессов осаждения сплавов.

Технологу и конструктору книга поможет правильно выбрать электрохимическое покрытие для новых конструкций. Преподавателю, студенту и аспиранту послужит хорошим подспорьем в учебных занятиях и научной работе.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие различных областей техники повышает требования к электрохимическим покрытиям.

Раньше эти требования касались главным образом защитных и защитно-декоративных свойств поверхности. В настоящее время возникла необходимость в покрытиях, обладающих высокой электропроводностью, особыми магнитными характеристиками, хорошими антифрикционными свойствами, большой твердостью и износостойкостью, светопоглощающей или отражательной способностью, высокой коррозионной стойкостью в специфических условиях эксплуатации, каталитической активностью и многими другими свойствами.

Перечень распространенных покрытий из чистых металлов невелик и включает медь, никель, хром, цинк, кадмий, олово, свинец, золото, серебро и платиноиды.

Чтобы расширить возможности использования электрохимических покрытий, применяют сплавы из двух и более компонентов. Так, например, сплав меди с цинком (желтая латунь) широко применяется для улучшения адгезии металла с резиной; сплав меди с оловом (белая бронза) обладает высокой отражательной способностью и т. д.

Большой интерес представляют сплавы металлов, которые не удается электрохимически осадить в чистом виде. Так, например, до сих пор не получены из водных растворов вольфрам, молибден, ванадий, но найдены условия для осаждения сплавов этих металлов с никелем, кобальтом и железом. Электрохимический способ позволяет получать также сплавы, которые не могут быть изготовлены термическим методом, так как их компоненты нерастворимы друг в друге в твердом состоянии.

Технология электрохимического получения многих сплавов разработана недавно. Их свойства изучены

еще недостаточно. Однако обращает на себя внимание тот факт, что в ряде случаев структура и физико-химические свойства электролитических сплавов заметно отличаются от сплавов, полученных термическим методом. Так, например, ряд сплавов эвтектического типа в условиях электроосаждения образует пересыщенные твердые растворы (серебро—медь, свинец—олово); в сплавах с промежуточными фазами некоторые фазы отсутствуют (медь—олово) и, наоборот, в некоторых сплавах найдены фазы, отсутствующие на диаграмме состояния или устойчивые лишь в области высоких температур (золото—никель, никель—олово).

Структура покрытий определяет их свойства.

Электролитические сплавы осаждаются в мелкокристаллической форме и поэтому обладают более высокой твердостью, чем сплавы, полученные термическим способом.

Литые сплавы золота и меди образуют твердые гомогенные растворы, а в электролитически осажденном сплаве может при определенных условиях выделиться свободная медь. Коррозионная стойкость таких сплавов будет ниже, чем литых.

В электролитических сплавах серебра с сурьмой наряду с твердым раствором обнаружена свободная сурьма в широком диапазоне составов, в то время как по диаграмме равновесия свободная сурьма появляется в сплавах, содержащих больше 27% сурьмы. Присутствие свободной сурьмы в низколегированных сурьмой сплавах серебра благоприятно сказывается на повышении износостойкости электрических контактов, покрытых этим сплавом.

В настоящее время уже изучено свыше 200 сплавов. Из этого числа автором отобраны только те сплавы, которые уже используются в промышленности или являются весьма перспективными.

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ

1. Условия совместного осаждения металлов на катоде

Условием совместного разряда двух катионов является равенство потенциалов их разряда:

$$\varphi_0' + \frac{RT}{z'F} \ln a' + \eta' = \varphi_0'' + \frac{RT}{z''F} \ln a'' + \eta'',$$

где φ_0' и φ_0'' — равновесные потенциалы разряжающихся катионов;

z' и z'' — валентность ионов;

a' и a'' — активности ионов;

η' и η'' — перенапряжение разряжающихся ионов;

R — газовая постоянная;

F — постоянная Фарадея;

T — абсолютная температура.

Равенство потенциалов разряда ионов двух или нескольких металлов может быть достигнуто изменением концентрации катионов в электролите.

Из приведенного уравнения следует, что изменение концентрации одновалентных ионов в 10 раз сдвигает равновесный потенциал на 0,058 в, а двухвалентных лишь на 0,029 в.

Стандартные же потенциалы металлов, соосаждение которых на катоде представляет практический интерес, могут различаться более чем на 2 в.

Сдвиг потенциала при изменении концентрации значительно меньше разности стандартных потенциалов, обусловленных природой металлов.

Для сближения потенциалов выделения двух металлов, значительно отличающихся по своим стандартным потенциалам, потребуется огромная разница в концентрациях, которая при работе с простыми солями вызывает непреодолимые трудности.

Следовательно, изменение концентрации металлов в растворах их простых солей может быть средством

сближения потенциалов только для металлов с близкими стандартными потенциалами.

В растворах простых солей лишь немногие металлы имеют близкие потенциалы, что позволяет осуществить их совместное выделение (например, никель и кобальт в сернокислых растворах, свинец и олово — в кремне- и борфтористоводородных электролитах).

Более эффективным методом сближения потенциалов соосаждаемых металлов является комплексообразование.

Сдвиг равновесного потенциала зависит от природы металла и добавляемого лиганда. Величина сдвига потенциала определяется степенью диссоциации комплексного иона. Чем больше концентрация свободных катионов металла в растворе, тем меньше наблюдаемый сдвиг равновесного потенциала металла. Если константа нестойкости комплексного иона более электроположительного металла меньше константы нестойкости электроотрицательного, то потенциалы разряда сближаются. Кроме активности ионов при комплексообразовании изменяется также поляризация металлов.

Так, осаждение сплава Cu—Zn становится возможным при использовании цианистых растворов не только благодаря большей прочности иона $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ по сравнению с ионом $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, но также и в силу большей степени поляризации меди по сравнению с поляризацией цинка в этих растворах.

Разность равновесных потенциалов цинка и кадмия как в кислых, так и в цианистых растворах при одинаковой концентрации цинка и кадмия составляет около 0,3 в (константы нестойкости цианистых кадмиевых и цинковых ионов близки между собой). Сплав же цинк—кадмий в цианистом растворе осаждается, а в кислом не осаждается (при плотности тока ниже предельной). Соосаждение кадмия и цинка в цианистом электролите обусловлено более высокой поляризацией кадмия, чем цинка.

Поэтому при выборе необходимого лиганда для осаждения сплава необходимо принимать во внимание не только константу нестойкости, но и значение поляризации при выделении из данных комплексных ионов.

В практике электролитического осаждения сплавов наряду с цианистыми комплексами успешно используются и другие комплексные электролиты — пирофосфатные, аммиакатные, цитратные, оксалатные, тартратные и др.

Для осаждения сплава могут быть использованы добавки поверхностно-активных веществ.

Введение органических добавок в электролиты может оказывать резкое торможение реакции электроосаждения более электроположительного компонента. Возникающее при этом повышение перенапряжения разряда этих компонентов позволяет достичь равенства их электродных потенциалов выделения — основного условия для совместного осаждения на катоде двух или нескольких металлов.

Процесс действия коллоидов и поверхностно-активных веществ при катодном осаждении сплавов, так же как и при осаждении отдельных металлов, полностью еще не выяснен. Для объяснения действия таких добавок предложены теория комплексообразования и адсорбционная теория [41].

По теории комплексообразования коллоидные соединения в электролите образуют комплексы с катионами металлов, которые не являются соединениями химического типа. Их следует рассматривать как адсорбированные образования — металлоколлоиды. Вследствие прочной адсорбционной связи между органическими коллоидами и катионами металлов процесс разряда комплексных ионов (десорбция металла из комплекса и его выделение на катоде) замедляется. Поэтому разряд металла на катоде в присутствии коллоидной добавки протекает при повышенной поляризации.

Поверхностно-активные вещества адсорбируются на различных поверхностях, и в частности на поверхности катода. Они могут адсорбироваться либо всей поверхностью катода, либо отдельными участками его поверхности. В первом случае разряд катионов осуществляется через сплошную пленку адсорбированного вещества, а во втором разряд катионов и осаждение происходят только на свободных участках поверхности катода.

Повышение катодной поляризации при адсорбции поверхностно-активных веществ происходит в резуль-

тате резкого сокращения активной поверхности катода и обусловленного этим местного возрастания плотности тока либо путем увеличения энергии активации, необходимой для проникновения катионов через адсорбционный слой к поверхности катода.

Применение поверхностно-активных веществ в процессе осаждения сплавов эффективно, если на поверхности катода создаются условия, в достаточной мере тормозящие реакции восстановления катионов металлов. Торможение реакции катодного восстановления ионов металла зависит не только от природы и концентрации органических добавок, но и от природы самого металла.

Олово относится к числу металлов, разряд катионов которого на катоде протекает с высокой химической поляризацией при наличии в электролите небольших добавок поверхностно-активных веществ. Химическая поляризация возрастает еще больше, если в электролит наряду с поверхностно-активными веществами вводится небольшое количество коллоида. Катодное восстановление олова протекает при наличии на поверхности катода плотных адсорбционных пленок, сильно тормозящих катодное восстановление металла.

Для ряда других металлов подбор органических добавок, тормозящих процесс катодного восстановления, затруднен. Например, вследствие образования на поверхности свинца рыхлых адсорбционных пленок, не оказывающих достаточного торможения разряду ионов свинца, восстановление свинца на катоде протекает с малой поляризацией.

Для того чтобы разряд свинца протекал при высоком перенапряжении, требуется ввести в электролит несколько органических соединений. Введение в электролит только одного коллоида лишь незначительно повышает поляризацию разряда свинца. насыщение раствора α -нафтолом и дифениламином резко сдвигает потенциал разряда в отрицательную сторону. Одновременное введение в электролит поверхностно-активных веществ и коллоида еще больше увеличивает поляризацию процесса [41].

На примере осаждения свинца и олова на катоде из фенолсульфонового электролита в присутствии α -нафтола и дифениламина можно показать, что

одновременное введение в электролит нескольких органических добавок сближает потенциал разряда указанных катионов. Однако соосаждение на катоде свинца и олова является случаем катодного получения сплава, стандартные потенциалы компонентов которого мало различаются.

Катодное соосаждение меди и олова в серноокислом электролите может быть примером другого типового случая получения сплава, в котором стандартные потенциалы компонентов отличаются более чем на 0,45 в.

Катодное восстановление меди при наличии в электролите органических добавок не сопровождается значительным торможением реакции. Это происходит вследствие значительной рыхлости адсорбционных пленок, образующихся на поверхности меди. Насыщенные медного электролита α -нафтолом, тимолом и дифениламином в присутствии желатины не изменяет существенно ход процесса осаждения меди по сравнению с тем, который наблюдается в растворе без органических добавок. Наоборот, при совместном осаждении меди и олова присутствие в растворе указанных органических добавок значительно изменяет характер процесса. После достижения содержания в осадке 10—15% Sn происходит резкое торможение катодного процесса, который протекает так же, как при разряде одних ионов олова, но с несколько сниженной поляризацией.

Аналогичная картина, но с менее резким снижением скорости процесса достигается при совместном осаждении меди и свинца. Поляризационная кривая осаждения сплава первоначально совпадает с кривой разряда меди из электролита с органическими добавками. После увеличения содержания свинца в осадке наступает торможение электродного процесса, но в меньшей степени, чем в случае осаждения сплава Cu—Sn.

Различный характер процессов осаждения сплавов Cu—Sn и Cu—Pb объясняется образованием на свинце более рыхлой адсорбционной пленки, чем на олове, которая в меньшей степени препятствует достижению ионами свинца поверхности катода.

Роль коллоидов можно установить на примерах осаждения сплавов Pb—Sn и Cu—Sn. Введение в

электролит желатинны при наличии поверхностно-активных веществ приводит к резкому возрастанию поляризации. Влияние коллоида объясняется укреплением адсорбционной пленки и защитным действием коллоидов, а также возможностью образования вблизи поверхности катода уплотненного слоя ионоколлоидных комплексов. Проникновение таких комплексов через адсорбционную пленку, как более крупных агрегатов, будет затруднено еще в большей степени.

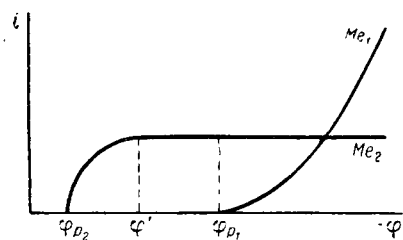


Рис. 1. Схематическое изображение парциальных поляризационных кривых при осаждении электроположительного компонента сплава на предельном токе.

Совместное осаждение на катоде двух металлов, значительно отличающихся равновесными потенциалами, может быть достигнуто при возникновении предельного тока для более электроположительного металла. Схематический ход поляризационных кривых для такого случая показан на рис. 1.

Из этого рисунка видно, что осаждение металла Me_2 начинается при потенциале φ_{p_2} . Увеличение потенциала от φ_{p_2} до φ' сопровождается возрастанием скорости осаждения этого металла. Однако при потенциале φ' достигается предельный ток, и потенциал катода может быть увеличен без повышения скорости разряда катионов металла Me_2 . Когда потенциал катода достигнет величины φ_{p_1} , наступит совместный разряд катионов металлов Me_2 и Me_1 .

Дальнейшее увеличение катодного потенциала сопровождается осаждением на катоде сплава с возрастающим содержанием компонента Me_1 , так как скорость процесса разряда катионов металла Me_2 сохраняется постоянной, а скорость разряда катионов металла Me_1 увеличивается.

Примером осаждения сплава, когда более положительный компонент выделяется на предельном токе, является совместное осаждение цинка и кадмия из сульфатного раствора, стандартный потенциал кото-

рых составляет соответственно $-0,76$ и $-0,40$ в. Однако полученный в этих условиях сплав не представляет никакой ценности как по защитным свойствам, так и по внешнему виду.

В литературе [22; 41] встречаются указания на то, что в тех случаях, когда соосаждающиеся металлы способны образовывать твердый раствор или химическое соединение, можно ожидать некоторого облагораживания потенциала разряда ионов. Однако это облагораживание потенциала происходит как в отношении одного, так и в отношении другого компонента. Сближение потенциалов при этом может возникнуть, если облагораживание потенциала при образовании сплава окажется большим для электроотрицательного компонента.

Изменение потенциала металла $\Delta\phi_1$ за счет энергии смешения можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta\phi_1 = -\frac{\Delta\phi_i}{z \cdot F},$$

где $\Delta\phi_i$ — изменение парциальной молярной свободной энергии компонента при его вхождении в сплав;

z — валентность металла;

F — число Фарадея.

Подобный сдвиг равновесного потенциала металла за счет взаимодействия компонентов возможен не только в случае одновременного разряда ионов этих металлов, но и при разряде ионов одного металла на поверхности другого. Удобнее всего рассмотреть связь между смещением потенциалов осаждения металлов за счет энергии взаимодействия и сближенном потенциалов на примере сплавов, относящихся к числу систем, компоненты которых образуют непрерывный рост твердых растворов.

На рис. 2 схематически представлено изменение свободной энергии системы $\Delta\Phi$ при образовании сплавов различных концентраций, а также зависимость парциальных молярных свободных энергий $\Delta\Phi_A$ и $\Delta\Phi_B$ соответственно для компонентов A и B от состава сплава. Кривая Aa' представляет собой изменение парциальной молярной свободной энергии компонента A , а кривая Bb' — то же для компонента B .

Предположим, что компонент A более электроотрицателен, чем компонент B , и ионы обоих компонентов одновалентны в данном растворе. В этом случае металл A начинает выделяться в ранее начавший осаждаться компонент B при потенциале более положительном, чем его равновесный потенциал, на величину

$$\frac{\Delta\Phi_A}{F} = \frac{Ba'}{F}.$$

Сближение потенциалов осаждения оказывается при этом предельным. Когда в сплаве уже содержится компонент A , потенциал осаждения компонента B оказывается также смещенным в положительную сторону на величину, пропорциональную изменению парциальной молярной свободной энергии компонента B и равную величине $\Delta\Phi_B$, соответствующей сплаву данного состава.

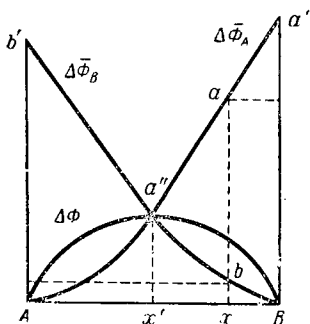


Рис. 2. Зависимость интегральной и парциальной свободных энергий компонентов от концентрации сплава.

На рис. 2 рассмотрен также случай соосаждения сплава, содержащего 20% атомных компонента A и 80% атомных компонента B (точка x). Величина изменения парциальной молярной свободной энергии для компонента A будет равна xa , а для компонента B составит xb . Сближение потенциалов осаждения будет пропорционально величине $xa - xb$.

Нетрудно заметить, что разность $xa - xb$, а следовательно, и величина сближения потенциалов осаждения уменьшаются с увеличением концентрации компонента A . При составе сплава 50% A и 50% B разность $xa - xb$ становится равной нулю, и поэтому сближения потенциалов не будет, хотя энергия смещения для сплава этого состава может быть весьма значительной. Если концентрация электроотрицательного компонента A больше 50%, то, как это видно из приведенной схемы, сдвиг потенциала для электроположи-

тельного металла *B* окажется бóльшим, чем для электроотрицательного компонента *A*, и будет наблюдаться увеличение разности потенциалов выделения.

При переходе к системам с другим характером взаимодействия компонентов (например, с образованием химических соединений) максимум на кривой $\Delta\Phi$ может быть смещен относительно состава 50% *A* и 50% *B*. В этом случае состав сплава, при котором сближение потенциалов наблюдаться уже не будет, также закономерно изменится.

Все сказанное относилось к разряду одновалентных ионов металлов, но будет справедливо и для тех случаев, если ионы компонентов *A* и *B* имеют любую, но одинаковую валентность. Если валентность различна, то эффект сближения потенциалов осаждения может быть увеличен или, наоборот, уменьшен.

Данные термохимических расчетов сближения потенциалов металлов при образовании твердых растворов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сближение потенциалов металлов при образовании твердых растворов

Система Me ₁ —Me ₂	Валентность для		Сближение потенциалов (в мв) при атомной доле Me ₂ в сплаве				
	Me ₁	Me ₂	0,01	0,05	0,10	0,30	0,50
Hg—Na	1	1	867,0	793,0	—	—	—
Au—Cu	1	1	280,0	229,5	179,7	131,8	46,6
Au—Ag	1	1	265,0	223,3	180,6	105,6	7,3
Pb—Ti	2	1	118,0	88,4	80,7	59,9	43,3
Cu—Zn	1	2	222,0	196,4	160,6	78,4	—
Cu—Zn	2	2	222,0	197,2	171,8	96,2	—
Ni—Fe	2	2	68,8	46,8	37,8	15,1	—

В связи с отмечаемыми в литературе [29] трудностями число термохимически исследованных сплавов невелико, а количество детально изученных систем составляет единицы.

В практике гальваностегии при соосаждении металлов часто наблюдаются случаи, когда сближение потенциалов происходит в результате одновременного

действия нескольких из рассмотренных нами факторов.

Так, например, сближение потенциалов цинка и кадмия при соосаждении в цианистом электролите происходит не только благодаря комплексообразованию, но и за счет выделения кадмия на предельном токе. При совместной электрокристаллизации золота и серебра к перечисленным факторам добавляется эффект сближения потенциалов в результате взаимодействия компонен-

тов с образованием твердого раствора.

Как и при исследовании процессов электроосаждения отдельных металлов, применительно к электроосаждению сплавов руководствуются поляризационными кривыми.

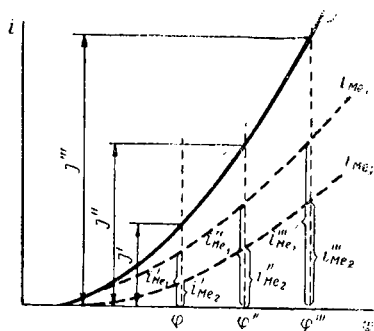


Рис. 3. Суммарная и парциальные поляризационные кривые для процесса разряда на катоде катионов металлов Me_1 и Me_2 .

На рис. 3 схематически показаны суммарная (общая) и парциальная (частная) поляризационные кривые

для процессов разряда на катоде катионов Me_1 и Me_2 . Осаждение металлов Me_1 и Me_2 на катоде протекает при одном и том же потенциале разряда катионов обоих сортов. Поэтому парциальные токи i_{Me_1} и i_{Me_2} разряда катионов каждого сорта могут быть просуммированы [27].

Результативная поляризационная кривая J , построенная по точкам, полученным суммированием ординат парциальных токов разряда катионов, отражает суммарную скорость процесса осаждения сплава. Однако этот случай следует рассматривать как «идеальный», когда при совместном осаждении двух металлов процесс разряда каждого из них происходит независимо от других процессов, протекающих на катоде.

Здесь гипотетическая суммарная поляризационная кривая для сплава должна располагаться электроположительнее поляризационных кривых для отдель-

ных металлов, входящих в состав сплава. В реальных случаях наблюдаются значительные отклонения от этого положения.

Если парциальная поляризационная кривая для металла при выделении его в сплав смещена в сторону более положительных значений относительно поляризационной кривой при его осаждении в чистом виде, то такое отклонение потенциала разряда в положительную сторону называется деполяризацией.

Сверхполяризация — это смещение потенциала в отрицательную сторону относительно потенциала разряда одного рассматриваемого катнона металла.

При заданной плотности тока величина этого смещения потенциала разряда катнонов может служить мерой степени отклонения от «идеального» состояния.

Деполяризация разряда ионов электроотрицательного компонента при осаждении сплавов Co—Ni , Co—Fe , Ni—W и Zn—Fe сопровождается увеличением поляризации разряда ионов электроположительного компонента сплава или его сверхполяризацией. Сверхполяризация ионов более электроположительных металлов не может быть объяснена термодинамически, так как образование сплава сопровождается положительной максимальной электрической работой при выделении в сплав как электроотрицательного, так и электроположительного компонента.

Таким образом, указанные явления при осаждении сплавов нельзя объяснить только на основе термодинамических методов анализа. Комплекс всех этих явлений должен быть объяснен с учетом кинетики процессов.

2. Влияние состава электролита и условий электролиза на состав сплава

При электролитическом осаждении сплавов состав электролита и условия электролиза помимо получения покрытий высокого качества должны обеспечить осаждение сплава заданного состава, удовлетворяющего техническим требованиям, предъявляемым к покрытиям. Химический состав катодного осадка определяется прежде всего соотношением концентрации катнонов, разряжающихся на катоде.

Для ряда сплавов (например, никель—кобальт, железо—цинк, медь—олово, кадмий—цинк, олово—

цинк) наблюдается прямая или близкая к прямой зависимость между отношением атомных долей металлов в сплаве и отношением концентрации металлов в растворе, выраженных в нормальностях.

Для другой группы сплавов установлена прямолинейная зависимость содержания металла в сплаве от логарифма отношения:

$$\frac{C_{Me_1}}{C_{Me_1} + C_{Me_2}},$$

где C_{Me_1} — концентрация металла Me_1 в электролите;
 C_{Me_2} — концентрация металла Me_2 в электролите.

Эта полулогарифмическая зависимость соблюдается для сплавов медь—никель, свинец—таллий, медь—цинк, свинец—олово, олово—цинк и др.

Е. И. Ахумов и Б. Я. Розен [41], исходя из условия совместного осаждения двух металлов на катоде

$$\varphi_1 + \eta_1 = \varphi_2 + \eta_2,$$

где φ_1 и φ_2 — равновесные потенциалы металлов Me_1 и Me_2 ;

η_1 и η_2 — перенапряжения разряда металлов Me_1 и Me_2 ,

вывели уравнение, показывающее, что при постоянной плотности тока между логарифмом отношения содержания металлов в сплаве и логарифмом отношения концентраций их ионов в электролите должна существовать линейная зависимость:

$$\lg \frac{[Me_1]}{[Me_2]} = A + \frac{z_2}{z_1} B \lg \frac{[Me_1^{z_1^+}]}{[Me_2^{z_2^+}]},$$

где $[Me_1]$ и $[Me_2]$ — весовые проценты компонентов в сплаве;

$[Me_1^{z_1^+}]$ и $[Me_2^{z_2^+}]$ — концентрации ионов металлов в электролите;

z_1 и z_2 — валентность катионов;

A и B — константы.

Однако, не говоря уже о ряде допущений, которые делают эти авторы при выводе зависимости, она ока-

зывается справедливой лишь для сплавов, компоненты которых разряжаются с химической поляризацией, что сильно ограничивает применение этой зависимости.

Природа электролита при осаждении сплавов играет такую же существенную роль, как и в процессах осаждения одного металла. Так, из комплексных электролитов, и в частности цианистых, осаждаются мелкокристаллические металлические покрытия. В случае применения простых электролитов осадки имеют более крупнозернистую структуру.

Резкое отличие в структуре электролитических осадков, полученных в растворе комплексных и простых солей, должно быть объяснено отсутствием пассивирования поверхности металла за счет адсорбции комплексных ионов $[\text{Me}(\text{CN})_2]^-$.

Высокая адсорбционная способность комплексных цианистых ионов препятствует адсорбции чужеродных ионов на поверхности металлов, пассивирующих его поверхность и создающих условия для роста крупных кристаллов осадка.

В процессах электролитического осаждения сплавов роль цианистых или других комплексных ионов не ограничивается созданием условий для получения мелкокристаллических осадков сплава. Концентрация применяемого лиганда в электролите оказывает также существенное влияние на химический состав катодного осадка.

Известно, что в зависимости от концентрации избытка добавляемого лиганда в растворе может существовать ряд комплексных форм в соответствии с их константами нестойкости.

При наличии в электролите нескольких комплексных форм в первую очередь в разряде на катоде принимают участие комплексные соединения с низкими координационными числами и наименьшим числом отрицательных зарядов. Изменение условий электролиза может привести к участию в катодных реакциях комплексных соединений с более высокими координационными числами и большим числом отрицательных зарядов.

Таким образом, избыток добавляемого лиганда в электролите в том или ином количестве, изменяя ионное равновесие и вызывая образование разных комп-

лексных форм, должен оказывать влияние на состав катодного осадка при осаждении сплавов.

В качестве примеров на рис. 4 и 5 приведены зависимости химического состава некоторых сплавов от содержания в электролите избытка добавляемого лиганда (цианистого натрия и аммиака).

Увеличение концентрации свободного цианида в электролите повышает содержание цинка в латунном

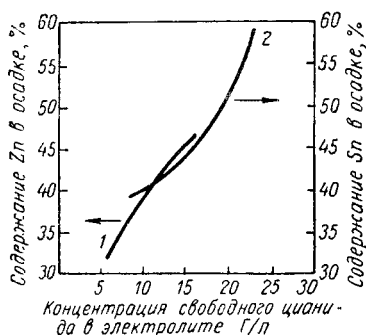


Рис. 4. Влияние концентрации свободного цианида на состав сплавов Cu—Zn (1) и Cu—Sn (2): состав электролита латунирования: Cu—16 г/л, Zn—16 г/л, $D_K=0,5$ а/д.м², $t=20^\circ$ С; состав электролита бронзирования: Cu—12 г/л, Sn—36 г/л, NaOH—7,5 г/л, $D_K=2,0$ а/д.м²; $t=65^\circ$ С.

и олова в бронзовом катодных осадках (см. рис. 4). Относительное увеличение содержания цинка и уменьшение содержания меди в латуни с повышенным содержанием свободного цианида объясняется тем, что прочность медноцианистого комплекса при этом увеличивается в большей степени, чем прочность комплексного соединения цинка с цианом. Поэтому медноцианистый комплекс для разряда на катоде требует более высоко-

го катодного потенциала, чем для разряда цинкцианистого комплекса, вследствие чего на катоде преимущественно осаждается цинк.

В электролите для бронзирования медь входит в состав медноцианистого комплекса, олово же находится в виде стаината натрия. Поэтому увеличение избытка цианида в растворе сдвигает ионное равновесие в сторону образования более прочных форм комплексного соединения меди с цианом, не оказывая влияния на прочность щелочного комплекса олова. В результате этого осаждение меди на катоде протекает при более высоком катодном потенциале, в то время как катодный потенциал выделения олова остается неизменным. Такое изменение в величинах катодных потенциалов выделения меди и олова приводит к осаждению на катоде олова.

Медноцианистый комплекс $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ представляет собой менее прочную форму по сравнению с комплексом $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{CN})_3]^{2-}$, который образуется при наличии в растворе NH_3 . Поэтому при введении в электролиты для латунирования аммиака содержание цинка в осадке возрастает (см. рис. 5).

Введение аммиака в электролит латунирования увеличивает поляризацию разряда меди и цинка. Однако увеличение поляризации разряда меди больше, чем цинка, и содержание меди в осадке снижается.

Приведенные данные о влиянии избытка применяемого лиганда в электролите на состав катодного осадка сплавов показывают, что при правильном выборе концентрации применяемого лиганда в электролите могут быть получены покрытия требуемого состава.

Однако увеличение содержания применяемого лиганда в электролите, приводящее к повышению прочности комплексных соединений и сдвигу потенциала их разряда в отрицательную сторону, может привести к разряду водородных ионов и значительному снижению выхода металлов сплава по току.

Важными факторами, влияющими на химический состав сплава, являются также плотность тока, температура электролита и перемешивание.

Повышение плотности тока, понижение температуры и отсутствие перемешивания способствуют повышению процентного содержания в сплаве электроотрицательного компонента сплава.

Однако такая зависимость справедлива только тогда, когда ход парциальных поляризационных кривых соосаждающихся на катоде металлов происходит

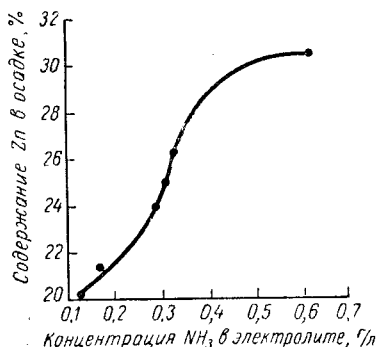


Рис. 5. Влияние концентрации аммиака в электролите на состав сплавов Cu-Zn :

состав электролита: $\text{Cu}-15$ г/л, $\text{Zn}-7,9$ г/л, $\text{KCN}-7,6$ г/л, $\text{pH}=10,7$; $D_{\text{K}}=0,54$ а/дм², $t=30^\circ\text{C}$.

при определенном условии. В этом случае приращение скорости выделения на катоде более электроотрицательного компонента должно быть выше приращение скорости выделения менее электроотрицательного компонента в рассматриваемом интервале приращения потенциала катода. При другом взаимном расположении и характере поляризационных парциальных кривых соосаждающихся металлов возможна другая

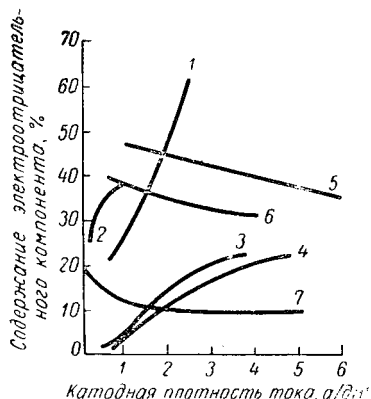


Рис. 6. Содержание электроотрицательных компонентов в сплавах в зависимости от катодной плотности тока:

1—Co—Ni; 2—Cu—Zn; 3—Zn—Sn; 4—Sn—Pb; 5—Sn—Cu; 6—Sn—Ni; 7—In—Pb.

Перемена условий электролиза и состава электролита может изменить влияние катодной плотности тока на состав катодного осадка вследствие измененного хода парциальных поляризационных кривых соосаждающихся металлов. Так, например, для сплава Ni—Co, по данным, приводимым В. И. Лайнером и Н. Т. Кудрявцевым [31], повышение катодной плотности тока сопровождается увеличением содержания кобальта в осадке (см. рис. 6, кривая 1).

В электролитах с разным соотношением концентрации катионов никеля и кобальта (рис. 7) повышение плотности тока может сопровождаться либо почти полным сохранением постоянства состава осадка (кривые 1 и 2), либо снижением содержания кобальта (кривые 3 и 4).

зависимость состава катодного осадка от плотности тока.

На рис. 6 показано, как увеличение катодной плотности тока влияет на содержание электроотрицательного компонента в катодном осадке. Увеличение плотности тока повышает содержание цинка в латуни и в оловянноцинковом сплаве, увеличивает содержание кобальта в сплаве Co—Ni и содержание олова в сплаве Pb—Sn, но снижает содержание олова в сплавах Cu—Sn и Sn—Ni и содержание индия в сплаве Pb—In.

Для сплава Ni—Co при более высоких температурах (рис. 8) повышение катодной плотности тока сопровождается в меньшей степени снижением содержания более электроотрицательного компонента сплава.

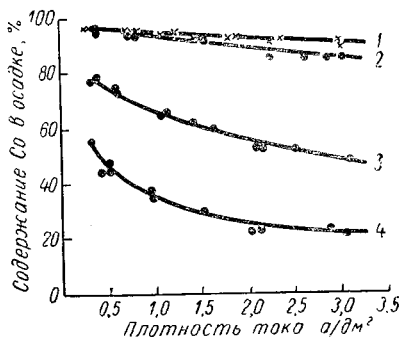


Рис. 7. Содержание кобальта в зависимости от плотности тока в сплавах Co—Ni, полученных из электролитов (моль/л):
 1—Co—0,915; Ni—0,085; 2—Co—0,765; Ni—0,235; 3—Co—0,235; Ni—0,765; 4—Co—0,085; Ni—0,915.

С. М. Кочергиным и Г. Р. Победимским [25] была предпринята попытка вывести зависимость состава катодного осадка от плотности тока, исходя из предположения о применимости формулы Тафеля при электроосаждении сплавов.

Ими было получено уравнение:

$$\lg \frac{[Me_1]}{[Me_2]} = A + B \lg I,$$

где Me_1 — содержание электроотрицательного компонента в сплаве;

Me_2 — содержание электроположительного компонента в сплаве;

I — плотность тока;

A и B — константы.

Из этого уравнения следует, что логарифмы отношения содержания компонентов в сплаве находятся в линейной зависимости от логарифма плотности тока. Однако эта зависимость не всегда подтверждается экспериментальными данными.

Температура электролита, как и плотность тока, оказывает разное влияние на состав катодного осадка. На рис. 9 показана зависимость содержания электроотрицательного компонента в катодном осадке от температуры. Увеличение температуры снижает содержание цинка в сплаве Zn—Fe и кобальта в сплаве Ni—Co, но повышает содержание вольфрама в сплаве W—Fe, никеля в сплаве Ni—Sn и олова в сплаве Sn—Pb.

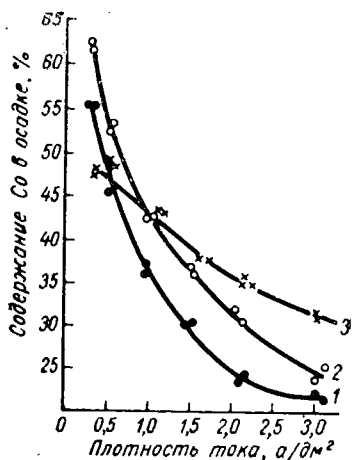


Рис. 8. Содержание кобальта в сплавах Co—Ni в зависимости от плотности тока:
1—при температуре 20°С; 2—при 40°С;
3—при 60°С.

75 до 90°С при плотности тока 1 а/дм² снижает содержание цинка в сплаве в 30 раз, в то время как при плотности тока 3 а/дм² содержание цинка уменьшается только в 1,3 раза.

Влияние температуры в разных условиях электролиза и состава электролита можно объяснить различным изменением поляризации разряда ионов металлов, соосаждающихся на катоде. На рис. 10 показано влияние соотношения парциальных токов разряда катионов металлов, приводящее к изменению состава катодного осадка. Приводится случай, когда повышение температуры электролита снижает поляризацию разряда ионов более электроположительного компонента сплава.

Приято, что повышение температуры с t' до t'' не

Изменение условий электролиза или состава электролита может привести к обратной зависимости состава катодного осадка от температуры. Так, например, повышение температуры может способствовать увеличению содержания кобальта в сплаве Ni—Co.

Изменение температуры при разной плотности тока, но при одном и том же составе электролита, может существенно изменить состав катодного осадка. Например, повышение температуры с

изменяет хода поляризационной парциальной кривой для металла Me_2 . Принято также, что суммарный вы-

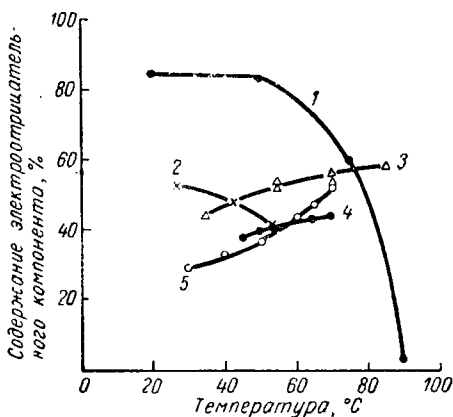


Рис. 9. Влияние температуры на содержание электроотрицательного компонента в сплавах:

1—Zn—Fe; 2—Co—Ni; 3—W—Fe; 4—Ni—Sn;
5—Sn—Cu.

ход металлов на катоде при температурах t' и t'' сохраняется равным 100%.

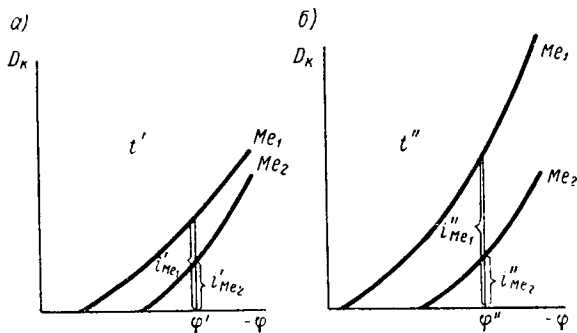


Рис. 10. Схематический ход парциальных поляризационных кривых выделения металлов Me_1 и Me_2 на катоде при температурах электролита t' (а) и t'' (б).

Из рис. 10 видно также, что в результате деполяризации процесса разряда ионов металла Me_1 с повышением температуры при катодной плотности тока i

парциальный ток металла Me_1 с повышением температуры возрастает в большей степени, чем парциальный ток разряда ионов металла Me_2 .

Математическая зависимость состава сплава от температуры предложена С. М. Кочергиным и Г. Р. Победимским [25]:

$$\lg \frac{[Me_1]}{[Me_2]} = B - \frac{A}{T},$$

где Me_1 — содержание электроотрицательного компонента в сплаве;

Me_2 — содержание электроположительного компонента в сплаве;

T — абсолютная температура электролита;

A и B — константы.

Из этого уравнения следует, что при постоянном отношении концентрации компонентов в электролите и постоянной плотности тока логарифм отношения компонентов в сплаве линейно зависит от обратной величины абсолютной температуры. Однако это уравнение применимо лишь в тех случаях, когда энергия активации электрохимических реакций заметно не изменяется в результате осаждения сплава, а также если изменение температуры не вызывает изменения состава комплексных ионов в электролите.

При электролитическом осаждении сплавов перемешивание электролита оказывает влияние на химический состав катодного осадка. Как указывают В. И. Лайнер и Н. Т. Кудрявцев [31], перемешивание электролита способствует преимущественно выделению на катоде более благородного металла. При электролизе серноокислых растворов цинка и кадмия с достаточно сильным перемешиванием электролита можно получить покрытия из одного кадмия даже при незначительной концентрации ионов кадмия в электролите. В цианистых электролитах серебра и золота без перемешивания электролита на катоде осаждаются покрытия, богатые золотом. В тех же электролитах с применением перемешивания выделяются осадки, богатые серебром.

При рассмотрении вопроса о влиянии перемешивания электролита на состав катодного осадка следует учитывать природу поляризации каждого из осаждающихся металлов сплава.

В случае, когда процесс соосаждения обоих металлов протекает с концентрационной поляризацией (рис. 11), перемешивание электролита сдвигает парциальные поляризационные кривые разряда ионов обоих металлов в положительную сторону значений потенциалов, увеличивая предельный ток. При этом если без перемешивания электролита при плотности тока i' и потенциале φ_1 парциальные токи разряда ионов обоих металлов были i'_{Me_1} и i'_{Me_2} , то при перемешивании электролита и при потенциале φ_3 соосаждения металлов уже не будет. Этот случай аналогичен приведенному выше случаю осаждения покрытия из раствора сернокислого цинка и сернокислого кадмия.

При ведении процесса с перемешиванием электролита при той же плотности тока i' и потенциале φ_2 на катоде будет осаждаться сплав, более богатый электроположительным компонентом, чем при ведении процесса без перемешивания при той же плотности тока. На рис. 11 показано, что отношение парциальных токов разряда ионов $\frac{i''_{Me_2}}{i''_{Me_1}}$ больше, чем отношение $\frac{i'_{Me_2}}{i'_{Me_1}}$.

Это объясняется тем, что при перемешивании электролита происходит не только деполаризация процессов осаждения металлов, но и возрастают предельные токи разряда ионов обоих металлов, при этом парциальная поляризационная кривая разряда ионов более электроположительного компонента сплава лежит выше кривой электроотрицательного компонента. Поэтому при деполаризации за счет перемешивания электролита доля тока, приходящегося на

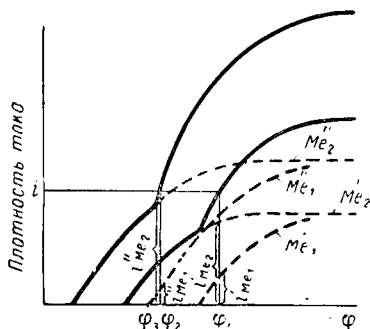


Рис. 11. Влияние перемешивания электролита на ход поляризационных и парциальных кривых выделения на катоде Me_1 и Me_2 (случай I).

разряд ионов электроположительного металла, возрастает, и сплав обогащается этим компонентом.

Однако возможен и другой случай, при котором перемешивание электролита способствует увеличению содержания в катодном осадке электроотрицательного компонента. Например, электроположительный компонент сплава выделяется на катоде с химической поляризацией (рис. 12), поэтому при перемешивании электролита деполаризация процесса не достигается. Наоборот, разряд ионов электроотрицательного компонента сплава протекает с концентрационной поляризацией, а перемешивание электролита сдвигает парциальную кривую в положительную сторону значений потенциалов и одновременно возрастает предельный ток.

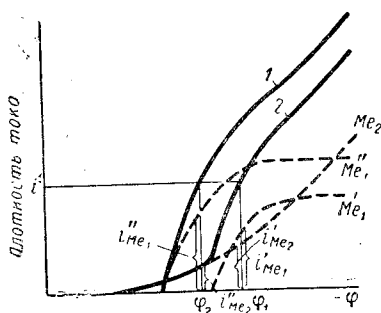


Рис. 12. Влияние перемешивания электролита на ход поляризационных и парциальных кривых выделения на катоде Me_1 и Me_2 (случай II):

1—при перемешивании; 2—без перемешивания.

В результате сдвига парциальной кривой разряда ионов более электроотрицательного металла Me_1 отношение парциальных токов $\frac{i''_{Me_1}}{i''_{Me_2}}$ становится больше отношения $\frac{i'_{Me_1}}{i'_{Me_2}}$. Если при этом выход металлов по току сохраняется равным или близким к 100%, то с увеличением отношения $\frac{i''_{Me_1}}{i''_{Me_2}}$ содержание электроотрицательного компонента сплава в осадке повышается при ведении процесса в перемешиваемом электролите.

3. Структура и свойства электролитических сплавов

В ряде случаев диаграммы состояния электролитических сплавов по своей фазовой структуре находятся в полном соответствии с диаграммами состояния ме-

таллургических сплавов. В качестве примеров можно назвать сплавы Sn—Zn, Cu—Zn, Au—Ag, Ni—Co. Рядом исследователей [41] установлено, что фазовый состав электрохимически осажденных сплавов может значительно отличаться от диаграммы состояния литых и рекристаллизованных сплавов.

Можно выделить группу сплавов эвтектического типа, компоненты которых в условиях электроосаждения склонны к образованию пересыщенных твердых растворов.

К таким системам относятся, например, системы Ag—Pb, Cu—Bi, Cu—Pb, Ag—Tl и др.

Системы эвтектического типа

Система серебро—свинец. По диаграмме состояния серебро растворяет не более 0,65%* Рb при 250°С. Электролитически же удается получить сплавы, значительно более богатые свинцом.

По данным рентгенографического анализа, кристаллы электролитического осадка Ag—Pb имеют кубическую гранцентрированную решетку с заметно увеличенными параметрами по сравнению с параметрами чистого серебра, что указывает на образование твердого раствора свинца в серебре.

Д. И. Лайнер [41] также отмечал, что при осаждении серебра и свинца из цианистых растворов возникают пересыщенные твердые растворы свинца в серебре. Появление фазы свинца фиксировалось рентгенографически только при его содержании в сплаве свыше 8%.

Е. Рауб и А. Энгель [54] подробно исследовали полученные из цианистых электролитов осадки Ag—Pb. Было установлено, что в электроосажденном сплаве в отличие от данных диаграммы состояния возникают пересыщенные твердые растворы с содержанием свинца до 7%. Это подтверждается измерением константы решетки сплавов (рис. 13). Прямые, соединяющие две точки, обозначают область, в которой могут колебаться постоянные решетки. Из этого рисунка видно, что до содержания 7% свинца константа

* Здесь и далее, где нет специальных указаний, содержание компонентов дано в вес. %.

решетки почти линейно возрастает. У сплавов с большим содержанием свинца константа решетки лежит ниже проведенной прямой; это свидетельствует о наличии наряду с богатым серебром твердым раствором другой фазы, обогащенной свинцом, или чистого свинца.

Для сплавов с содержанием более 7% Pb отмечается значительный разброс точек (для одного и того же

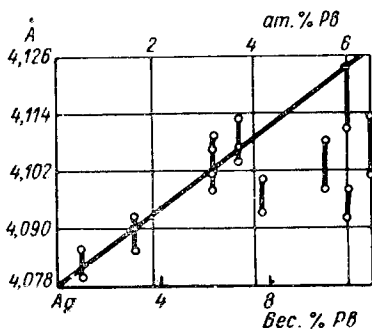


Рис. 13. Постоянная кристаллических решеток сплавов серебра—свинец.

состава), что связано, по-видимому, с неоднородностью сплава по толщине.

Микроскопическое изучение поперечных шлифов осадков показало, что крупнокристаллическое строение чистых осадков серебра при легировании его свинцом в количестве 1—2% переходит в мелкокристаллическое. При содержании свинца более 7% наблюдалась слоистость осадка (рис. 14), которую Е. Рауб и А. Энгель объясняли тем, что во время электролиза возникают более или менее богатые свинцом слои.

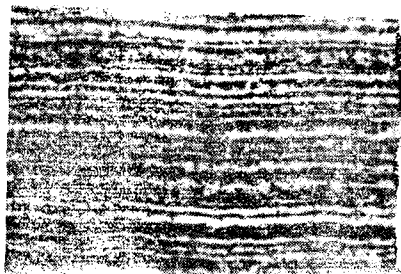
Данные рентгеноструктурного анализа подтверждаются измерением электрического сопротивления. Измерения производились над осадками, содержащими до 10,2% свинца, так как при большем содержании свинца образцы непригодны для измерения из-за их хрупкости. По мере увеличения содержания свинца в серебре удельное сопротивление сильно возрастает.

Другим «структурочувствительным» свойством является твердость, которая заметно увеличивается при образовании твердых растворов.

Твердость электролитически осажженного серебра колеблется в зависимости от условий осаждения в пределах 70—115 кг/мм². При содержании в сплаве свинца в количестве 1—1,2% твердость возрастает до 150—180 кг/мм², но в дальнейшем с ростом концен-

трации свинца она увеличивается медленно. По мнению Е. Рауба и А. Энгеля, можно отчетливо установить связь между твердостью и величиной зерна для этих сплавов. Осадки с малым содержанием свинца имеют крупнокристаллическое строение подобно осадкам чистого серебра и относительно малую твердость. Сплавы с содержанием свинца свыше 1% являются мелкозернистыми и имеют повышенную твердость.

У рекристаллизованных при температуре 650°C сплавов $\text{Ag}-\text{Pb}$ увеличение твердости весьма невелико и колеблется в пределах от 30 кг/мм^2 для чистого серебра и до 40 кг/мм^2 для сплава, содержащего 6,8% свинца. Это может



быть объяснено распадом твердого раствора и увеличением размеров зерен.

Система медь — свинец. Свинец практически нерастворим в твердой меди. По данным диаграммы состояния, растворимость свинца в меди не превышает 0,29% при 600°C .

Подробное исследование этого сплава выполнено Е. Раубом и А. Энгелем, которые применяли кислые перхлоратные электролиты с добавкой тиомочевины [54]. Рентгеноструктурное исследование, произведенное этими авторами, позволяет заключить о растворимости свинца в меди до 10—12%. Измерение электрического сопротивления сплавов $\text{Cu}-\text{Pb}$ также указывает на растворимость в меди до 12% свинца. Из рис. 15 видно сильное возрастание электросопротивления с увеличением содержания свинца в сплаве до 12%; затем в этой точке происходит перегиб кривой и более пологий ее ход при дальнейшем увеличении свинца в сплаве.

Е. Рауб отмечает, что осадки $\text{Cu}-\text{Pb}$ из перхлоратного электролита, не содержащего тиомочевины, выделяются с образованием двух фаз (свинца и меди); твердых растворов и интерметаллических со-

Рис. 14. Микрофотография осадка сплава серебро—свинец с 9% Pb.

единений при этом не обнаруживается. В последние годы изучением этого сплава занимался В. В. Бондарь [41].

По данным В. В. Бондаря, из перхлоратных растворов без добавок органических веществ можно при определенных условиях получить пересыщенные твердые растворы свинца в меди, причем степень пересыщения твердого раствора увеличивается с ростом потенциала катода.

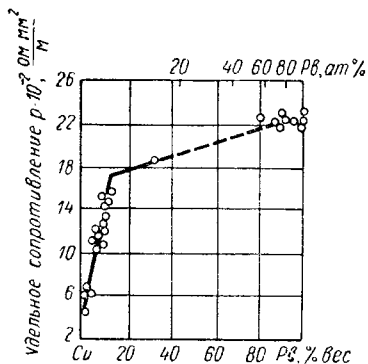


Рис. 15. Удельное сопротивление сплавов медь—свинец.

Электролитическое осаждение сплава Cu—Bi производилось Е. Раубом из перхлоратного электролита [51]. Рентгеноструктурный анализ показывает наличие в сплавах только кубической гранецентрированной решетки меди и гексагональной ромбоэдрической решетки висмута. Таким образом, по данным автора, медь и висмут кристаллизуются отдельно в полном согласии с диаграммой состояния. Микроскопическое исследование позволяет охарактеризовать эти сплавы как очень слоистые с весьма малым размером зерен. Кристаллическая структура богатых медью сплавов настолько тонка, что размеры зерен обеих фаз невидимы под микроскопом.

Микротвердость электролитических сплавов Cu—Bi колеблется в пределах 67—205 кг/мм². Явно выраженной зависимости микротвердости от состава сплава не обнаружено. Однако, по мнению Ю. М. Полукарова и К. М. Горбуновой, при совместном разряде ионов этих металлов на катоде можно в соот-

При осаждении сплава Cu—Pb из пирофосфатных и щелочноглицератных электролитов К. М. Горбунова и Ю. М. Полукаров обнаружили образование метастабильной фазы Cu₃Pb [33].

Система медь—висмут. По диаграмме состояния висмут практически нерастворим в твердой меди.

ветствующих условиях ожидать возникновения пересыщенных твердых растворов [33].

Электронномикроскопическое исследование поверхности осадков при одновременном контроле их структуры позволило В. В. Бондарю [33] установить возникновение в определенных условиях пересыщенных твердых растворов висмута в меди. Максимальная концентрация висмута, входящего в решетку меди, не превышает 15%, в то время как, по данным химического анализа, в этих осадках содержалось не менее 40—50% висмута. Отсюда следует, что осадки представляют собой по меньшей мере двухфазные системы.

Более детальное исследование фазового строения этой системы путем измерения плотности, магнитных свойств, тепловых эффектов и сверхпроводимости при низких температурах показало наличие в осадке фазы, отсутствующей на диаграмме состояния.

На рис. 16 показана зависимость плотности сплава от его химического состава. Из сопоставления кривых 1 и 3 видно, что плотность осадков в области составов, соответствующих 55—85% висмута, значительно превышает величины, рассчитанные для равновесного двухфазного сплава. Отжиг этих осадков при температуре 140°С в течение 1 часа приводил к снижению плотности сплавов (кривая 2).

Обнаруженные изменения плотности указывают на то, что в исходном осадке имеется фаза неизвестной природы с большой плотностью, подвергающаяся распаду при нагреве до температуры 140°С. То обстоятельство, что измеренные значения плотности отожженного сплава оказывались ниже, чем рассчитанные (кривая 3), объясняется, по-видимому, наличием пор в осадке, возникающих в результате прогрева.

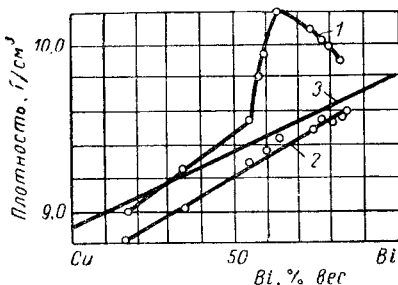


Рис. 16. Зависимость плотности осадков сплавов медь—висмут от химического состава.

Измерение диамагнитной восприимчивости образцов сплавов Cu—Bi также показало, что в сплаве имеется фаза, распадающаяся при температуре 140°C .

Термографическое исследование показало, что в сплаве, содержащем 64% меди, происходят экзотермические превращения при температурах $50—70$ и $110—140^\circ\text{C}$, что свидетельствует о наличии в осадках нескольких фаз, распад которых происходит с выделением тепла.

Возникновение неравновесных химических соединений на основе висмута приводит к появлению сверхпроводимости при низких температурах. Специально поставленные исследования полученных путем электролиза сплавов с содержанием висмута $50—80\%$ показали, что осадки обнаруживают способность переходить при 3°K в сверхпроводящее состояние. Отжиг сплава при температуре 140°C приводил к исчезновению сверхпроводимости [33].

Таким образом, на основании данных рентгенографических исследований и термографических данных, а также измерений плотности, магнитных и других свойств установлено, что осадки сплава Cu—Bi , полученные в определенных условиях, содержат наряду с фазой пересыщенного твердого раствора висмута в меди метастабильную фазу типа химического соединения, не наблюдающуюся на диаграмме состояния для этого сплава.

Система олово—цинк. По диаграмме состояния сплав олово—цинк представляет собой механическую смесь почти чистых компонентов.

При рентгеноструктурном изучении электролитических сплавов олово—цинк, осажденных из цианистого электролита, было установлено, что сплав кристаллизуется в соответствии с диаграммой состояния [5; 49]. Это же подтверждается измерениями микротвердости и электросопротивления.

Система олово—кадмий. Сплав Sn—Cd относится к системам эвтектического типа. Электроосажденные сплавы, по литературным данным [3; 49], также представляют собой механические смеси металлов.

Как показал рентгеноструктурный анализ, параметры кристаллической решетки при всех составах сплава сохраняли постоянные значения, очень близ-

кие к параметрам решетки для сплавов, полученных термическим путем [3].

Были исследованы также «структурочувствительные» свойства этих сплавов: микротвердость и электросопротивление.

Измерения показали практически линейную зависимость микротвердости и электросопротивления от состава, что характерно для систем, образующих механические смеси.

Система цинк—кадмий. Сплав цинк—кадмий, полученный кристаллизацией из расплавленного состояния, относится к двухфазным эвтектическим системам.

Е. Рауб и Б. Вульхорст [52] методом рентгеноструктурного анализа исследовали фазовый состав сплава цинк—кадмий, полученного при постоянной плотности тока и температуре из цианисто-щелочного электролита.

На дебаеграммах наблюдались только линии цинка или кадмия или обоих металлов вместе. Авторы сделали заключение, что при одновременном осаждении цинка и кадмия нет видимого образования твердого раствора и металлы образуют гетерогенную смесь.

На всех рентгенограммах, исследованных Г. П. Андреевой [4], были видны только линии цинка и кадмия, а посторонних линий не обнаружено. В области малого содержания кадмия его линии отсутствовали, в области же малого содержания цинка была видна его одна очень слабая линия.

Г. П. Андреевой было отмечено, что постоянная решетки кадмия в электроосажденном сплаве несколько увеличена (5,633 вместо 5,606). Это увеличение можно объяснить расширением решетки кадмия за счет образования твердого раствора цинка в кадмии. Существование пересыщенного твердого раствора цинка в кадмии подтверждается также измерением стационарного потенциала и диаграммами «состав—свойства».

Измерения стационарного потенциала и построение зависимости рассчитанной по этому потенциалу величины ε д. с. элемента $Zn|ZnSO_4|Zn-Cd$ от состава сплава в области содержания цинка до 3,2 атомн. % показали возможность образования

пересыщенного твердого раствора цинка в кадмии. Остальная часть диаграмм «э. д. с. — состав» показывает, что электроосажденный сплав представляет собой эвтектическую смесь кристаллов пересыщенного твердого раствора цинка в кадмии и чистого цинка.

Удельное сопротивление электроосажденного сплава при содержании цинка от 10 до 100% изменяется линейно, но по величине в среднем на 25% выше удельного электросопротивления металлургического сплава. В области, прилегающей к чистому кадмию, наблюдается резкое возрастание электросопротивления с максимумом, отвечающим содержанию цинка 3—4 атомн. %.

Такое резкое возрастание и отклонение электросопротивления электролитического сплава цинк—кадмий от линейной зависимости можно объяснить образованием в этой области пересыщенного твердого раствора цинка в кадмии. Небольшой максимум на кривой удельного электросопротивления в области, прилегающей к чистому цинку, можно объяснить появлением в осадках сплава этих составов текстуры довольно высокой степени совершенства. Кривая микротвердости изменяется аналогично.

Система олово—свинец. При осаждении сплава олово—свинец из фторборатных электролитов Е. Рауб и В. Блюм [56] установили, что образуется пересыщенный раствор олова в свинце с пределом насыщения 8%.

Изучение фазовой структуры сплавов олово—свинец, осажденных из кремнефтористоводородных электролитов, выполненное Г. К. Буркат и М. П. Филатовой [23], также подтверждает наличие пересыщенного твердого раствора с пределом насыщения около 12%. Это подтверждается также косвенными методами исследования — характером зависимости микротвердости и удельного электросопротивления от состава сплава.

Система серебро—медь. Рентгеноструктурный анализ электролитических осадков сплава серебро—медь, полученных из цианистых и пирофосфатных электролитов, показал наличие пересыщенных твердых растворов серебра в меди и меди в серебре с растворимостью до 20% [10].

Система серебро—висмут. Е. Рауб и А. Энгель, исследовавшие с помощью рентгеноструктурного анализа электролитический сплав серебро—висмут, делают заключение о том, что висмут растворяется в серебре в количестве 2,5% [54].

Выполненное Н. А. Грековой на кафедре технологии электрохимических производств ЛТИ им. Ленсовета исследование зависимости микротвердости, удельного и переходного электросопротивлений от состава сплава также подтвердило образование пересыщенных твердых растворов висмута в серебре с пределом растворимости до 2,6% [48].

Система серебро—таллий. Е. Рауб и Ф. Зауттер рентгенографическим путем установили, что электроосажденные сплавы Ag—Tl образуют сильно пересыщенные твердые растворы таллия в серебре с максимальной растворимостью 10,2% [55].

Системы, образующие непрерывный ряд твердых растворов

Ко второй группе сплавов относятся сплавы, образующие по диаграмме состояния непрерывный ряд твердых растворов.

При электрохимическом осаждении сплавов такого типа во многих случаях также образуются твердые растворы. Рассмотрим несколько примеров.

Системы никель—кобальт, железо—кобальт и железо—никель. Бинарные сплавы подгруппы железа изучались многими исследователями [41]. Большинство из них считает, что электролитические сплавы Ni—Co, Fe—Ni и Fe—Co, так же как и литейные, являются твердыми растворами.

Система медь—никель. Еще одним примером может являться сплав Cu—Ni. Ю. М. Полукаров и К. М. Горбунова [33], исследуя структуру сплавов Cu—Ni при осаждении из сернокислых растворов, показали, что наряду с фазой твердого раствора образуется фаза чистого никеля.

Система серебро—палладий. Сплавы серебро—палладий могут быть осаждены из цианистых, роданистых, пирофосфатно-роданистых электролитов и электролитов, приготовленных на основе хлористого лития [39; 41; 49].

По диаграмме состояния сплавы серебро—палладий представляют собой непрерывный ряд твердых растворов. Рентгеноструктурный анализ электролитических осадков показал, что постоянные кристаллической решетки этих сплавов хорошо укладываются на прямую, соединяющую величины постоянных чистых компонентов, что характеризует эти сплавы как непрерывный ряд твердых растворов.

Система золото—серебро. По диаграмме состояния металлургические сплавы золото—серебро представляют собой непрерывный ряд твердых растворов.

Рентгеноструктурное исследование электролитических сплавов, осажденных из цианистых электролитов, показало, что структура сплавов золото—серебро полностью соответствует диаграмме состояния литых сплавов и представляет собой непрерывный ряд твердых растворов. Интерметаллических соединений обнаружено не было [44].

Изменение микротвердости и удельного сопротивления от состава происходит по плавным кривым, что характерно при образовании непрерывного ряда твердых растворов.

Системы с промежуточными фазами

В сплавах с промежуточными фазами положение границ областей существования отдельных фаз при электроосаждении может несколько отличаться от границ, определяемых по диаграмме состояния. Примерами могут служить сплавы Cu—Zn, Ag—Cd и др.

Обычно системы с промежуточными фазами изображают графически в виде так называемых фазовых полей (рис. 17).

Система медь—цинк. Фазовый состав сплава, полученный из цианистого электролита, изучался рентгенографически несколькими авторами [41]. По этим данным, предел растворимости цинка в меди составляет 38—42%. Всеми авторами отмечается смещение границ областей α , $\alpha + \beta$, β , $\beta + \gamma$, γ к чистому цинку.

Это подтверждается также измерением «структурочувствительных» свойств — удельного электросопротивления и твердости [2; 23].

Более существенное отличие от диаграммы равновесия наблюдалось при электроосаждении сплава медь—цинк из глицератного электролита, где наряду

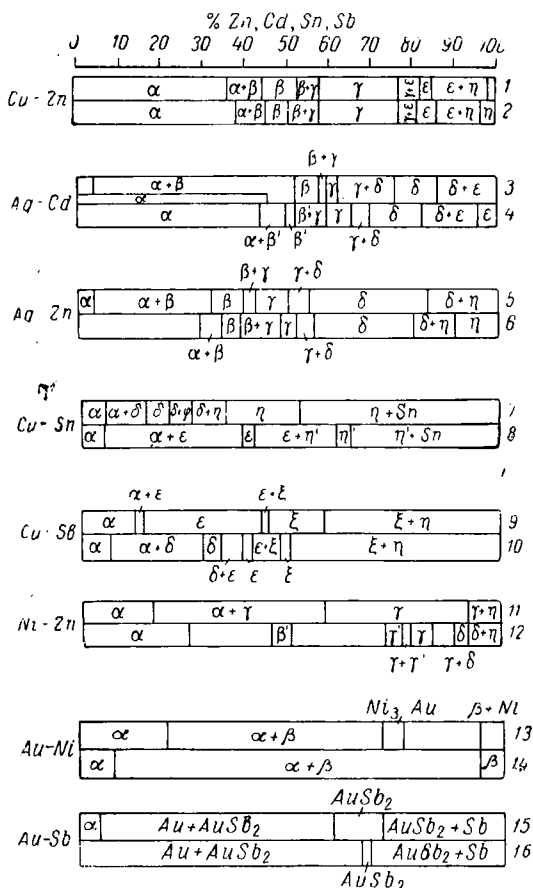


Рис. 17. Фазовые поля электролитических и рекристаллизованных сплавов:

1, 3, 5, 7, 9, 11, 13 и 15—элект. олитические сплавы; 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 и 16—после рекристаллизации.

с α -фазой часть цинка выделяется самостоятельно [60].

Система серебро—кадмий. Е. Рауб [51] показал, что структура электроосажденных серебряно-кадмиевых сплавов сильно зависит от присутствия

органических блескообразующих добавок. При введении добавки ализаринового масла серебро и кадмий выделяются с образованием твердого раствора; при отсутствии этой добавки происходит образование двух фаз.

Система серебро—цинк. На основании данных Е. Рауба и Б. Вульхорста [52], в электролитическом сплаве Ag—Zn отсутствует гексагональная низкотемпературная фаза ζ , вместо которой появляется кубическая объемноцентрированная высокотемпературная фаза β . При рекристаллизации сплава наблюдается некоторое смещение границ между фазами.

В электролитическом сплаве Ag—Zn растворимость цинка в серебре составляет 2—3%, в то время как по диаграмме состояния она достигает 27%.

Система медь—олово. В электролитических сплавах Cu—Sn наряду с кубической граноцентрированной решеткой меди и тетрагональной решеткой олова обнаружены еще три промежуточные фазы: δ , ξ и η [37]. Установлено отсутствие ϵ -фазы у электролитических сплавов, но зато наблюдается δ -фаза и ζ -фаза, которые у сплавов, полученных литьем, появляются на диаграмме состояния соответственно при температурах 350 и 580°С.

Результаты измерений микротвердости и электросопротивления показали, что зависимости микротвердости и электросопротивления от состава сплава имеют весьма сложный характер. Кривые микротвердости и электросопротивления имеют два максимума, которые соответствуют 15—17 и 40—43 атомн. % олова в сплаве.

Сопоставление этих данных с рентгеноструктурными показывает, что максимумы на кривых соответствуют δ - и η -фазе. Присутствие ζ -фазы, по-видимому, практически не сказывается на микротвердости и электросопротивлении, что вполне естественно, так как эта фаза присутствует в малых количествах.

При изучении осадков бронзы разного состава было отмечено явление естественного старения сплава Cu—Sn , заключающееся в постепенном переходе из метастабильного состояния в состояние, соответствующее диаграмме равновесия. Так, например, предел растворимости α -фазы электролитических осадков при проведении рентгеноструктурного анализа через

2—3 часа после электролиза достигает 24,8 вес. % (15 атомн. %), а через месяц граница сдвигается до 9 вес. % (5 атомн. %). Именно этим обстоятельством можно, по-видимому, объяснить столь большое различие в значениях пределов растворимости фаз в работах разных авторов [37; 41].

Система золото—медь. При определенных условиях наряду с основной фазой твердого раствора может появиться фаза электроотрицательного элемента или же твердый раствор не образуется вовсе. Так, например, во всей области составов электролитически осажденных сплавов Au—Cu, по данным Е. Рауба и Ф. Заутера [55], отмечаются постоянные решетки золота и меди (рис. 18). Эти значения заметно отличаются от значений постоянных решеток соответствующих литых и рекристаллизованных сплавов.

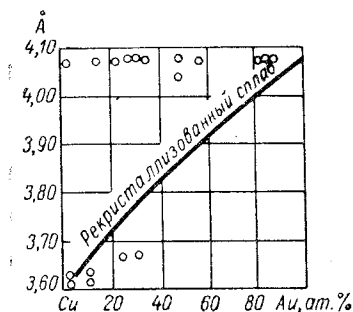


Рис. 18. Постоянные кристаллических решеток сплавов золото—медь.

Отсюда авторы делают вывод, что при электрокристаллизации золотомедных сплавов из цианистых электролитов не происходит образования твердых растворов в отличие от термических сплавов. Этим можно объяснить, что электролитические сплавы Au—Cu, несмотря на высокое содержание золота, имеют сильную склонность к потускнению.

Проведенные Е. Раубом [55] исследования показывают, что при некоторых условиях электролиза возможно частичное образование твердых растворов, но оно является неполным, причем процент гетерогенно кристаллизующейся меди линейно растет с увеличением общего содержания меди в осадке.

Частичное образование твердых растворов подтверждено в работах Г. П. Андреевой [6]. При осаждении из цианистого раствора вместо одной фазы — твердого раствора — наблюдалось выделение двух и даже трех фаз. Интерметаллические соединения присутствовали в виде следов.

Путем отжига при температуре 300°C электролитические сплавы можно перевести в равновесное состояние с образованием твердых растворов. Это может иметь большое практическое значение, так как значительно уменьшается склонность сплавов Au—Cu к потускнению.

Система медь — сурьма. Электролитические сплавы Cu—Sb осаждались Е. Раубом из цианистотартратного электролита [57].

Данные рентгеноструктурного анализа позволяют установить наличие четырех фаз. Богатые медью сплавы (86,2% меди и выше) имеют кубическую гранцентрированную решетку меди. При содержании 86,2% меди наряду с ней обнаруживается решетка первой промежуточной фазы. Она кристаллизуется гексагонально, а область ее распространения лежит между 86,2—56,8%. Начиная с 56,8% меди в сплаве наблюдается простая тетрагональная решетка ζ -фазы. Кроме простой тетрагональной решетки ζ -фазы (42% меди и ниже) обнаруживается решетка сурьмы (η -фаза). Двухфазные поля состояния $\alpha+\epsilon$ и $\epsilon+\zeta$ сравнительно узки, однако область $\zeta+\eta$ как у литейных, так и рекристаллизованных сплавов весьма широка.

Из двух гексагональных фаз δ и ϵ в электролитических сплавах появляется только последняя.

Встречающуюся на диаграмме состояния при еще более высоких температурах ромбическую β -фазу и тетрагональную γ -фазу обнаружить у электролитических сплавов не удалось.

Микроскопическое исследование подтвердило наличие более широкой области твердых растворов на стороне меди. Исследование других областей было затруднено из-за высокой дисперсности зерен.

Микротвердость сплава Cu—Sb не имеет отчетливой зависимости от состава и колеблется в пределах 185—551 кг/мм^2 по Виккерсу. Эти колебания, по-видимому, связаны с формой осаждения различных сплавов: некоторые сплавы осаждались в более или менее рыхлой форме.

Система никель — цинк. Система Ni—Zn исследована Е. Раубом и Ф. Эльсером [59]. Электролитические сплавы Ni—Zn осаждались из сернокислых электролитов. По диаграмме состояния в этих

сплавах имеются три промежуточные фазы: β -фаза с кубической объемноцентрированной решеткой, которая при низких температурах превращается в тетрагональную β' -фазу, γ -фаза с большими кубическими ячейками и гексагональная δ -фаза.

В электролитических сплавах Ni—Zn установлены кубическая гранецентрированная α -фаза (твердый раствор никеля), γ -фаза с кубическими ячейками и гексагональные плотно упакованные ячейки цинка; β - и δ -фазы отсутствуют. Сплавы с содержанием цинка до 60% сохраняют α -фазу; при более высоком содержании цинка обнаруживается только γ -фаза. В сплаве, содержащем 95,5% цинка, наряду с γ -фазой присутствует цинк.

Н. Т. Кудрявцев, исследуя осаждение сплава Ni—Zn из аммиакатных электролитов, обнаружил образование пересыщенных твердых растворов цинка в никеле [33].

Система никель—олово. Н. Т. Кудрявцев и К. М. Тютина [33; 34], исследуя сплав Ni—Sn, содержащий 35% никеля и 65% олова, установили, что этот сплав представляет собой самостоятельную фазу, соответствующую интерметаллическому соединению.

Фаза Ni—Sn отсутствует на диаграмме состояния, она метастабильна и в случае отжига при температуре 300°C распадается на две интерметаллические фазы: Ni_3Sn_2 и Ni_3Sn_4 .

Система медь—кадмий. В соответствии с данными диаграммы состояния Cu—Cd растворимость кадмия в меди при температуре 550°C не превышает 3%, а при комнатной температуре понижается до 0,05%. При электроосаждении сплава Cu—Cd из хлорнокислых растворов В. В. Бондарь [33] получил пересыщенные твердые растворы кадмия в меди с содержанием кадмия до 15%.

Состояние, в котором находятся многие из рассмотренных электролитических сплавов, является термодинамически неустойчивым, метастабильным.

При отпуске в пределах температур 200—500°C наблюдается выделение избыточного количества компонента, находящегося в пересыщенном твердом растворе, с понижением предела растворимости до нормальной, отвечающей диаграмме состояния.

На рис. 19 приведены данные рентгеноструктурного анализа, измерений твердости и электрического сопротивления для сплава Ag—Pb в зависимости от времени отпуска.

В сплавах с промежуточными фазами отмечается при этом появление отсутствующих фаз. Так, например, у электролитического сплава Ni—Zn, содержащего 39,9% цинка, после 15-минутного отпуска при

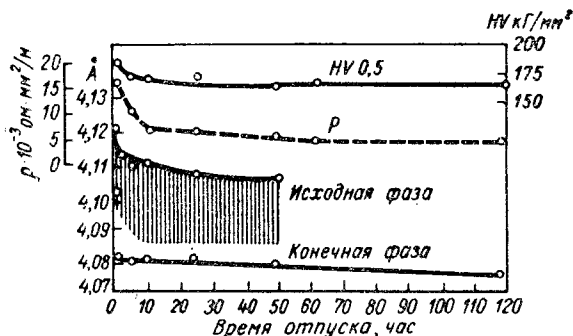


Рис. 19. Изменение свойств сплавов серебро—свинец при термообработке.

температуре 500°С наблюдается образование тетрагональной решетки β -фазы, а у рекристаллизованного при температуре 400°С электролитического сплава Cu—Sb появляется δ -фаза.

Электроосажденные сплавы весьма часто обнаруживают под микроскопом слоистое строение. Толщина слоев может колебаться от микрона до нескольких десятков и даже сотен микрон. К таковым относятся рассмотренные сплавы Cu—Pb, Ag—Pb, Ni—Fe, Ag—Bi и др.

После термообработки слоистость исчезает, и сплавы приобретают структуру, характерную для нормальных литых и отожженных сплавов.

На рис. 20 показано влияние отжига на структуру электролитического сплава Cu—Pb. До отжига хорошо видна слоистость. После 10-часового нагрева при температуре 600°С линии теряют свою четкость вследствие коагуляции свинца, а после 24-часового нагрева сплав приобретает структуру обычной свинцовой бронзы.

По мнению некоторых исследователей [41; 49], слоистость электроосажденных сплавов объясняется периодическим обеднением прикатодного слоя ионами

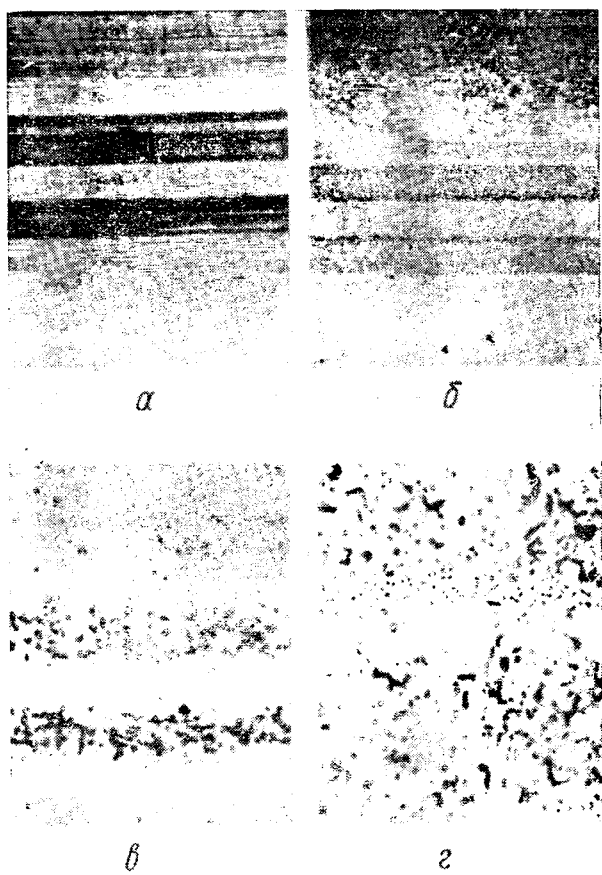


Рис. 20. Структура сплавов медь—свинец до и после термообработки:

а—до термообработки, *б*—термообработка при 400° С, *в*—то же, при 600° С в течение 10 час.; *г*—то же, при 600° С в течение 24 час.

более благородного металла до достижения потенциала разряда ионов менее благородного металла и последующим пополнением путем диффузии прикатодного слоя ионами более благородного металла.

Х. Фишер и Т. Банерджи [22] объясняют повышение предела растворимости компонентов и возникновение высокотемпературных фаз тем, что в условиях неравновесного процесса электроосаждения на катоде первоначально образуется слой атомов, подобный расплаву, который затем переходит в твердое состояние, «охлаждаясь» с определенной скоростью.

Однако такое представление не является, по мнению К. М. Горбуновой и Ю. М. Полукарова [22], универсальным. Оно не дает объяснения образованию двухфазных систем при электроосаждении сплавов медь—золото или медь—никель, характеризуемых диаграммами с неограниченной растворимостью в твердом состоянии.

Е. Рауб [55; 57], изучая поляризационные кривые и сравнивая их с данными рентгеноструктурного анализа, сделал вывод, что раздельная кристаллизация металлов с образованием сплава-смеси происходит в тех случаях, когда потенциалы выделения металлов далеко отстоят друг от друга. В случае же, если потенциалы выделения отдельных металлов очень близки и выделение их происходит уже при малых плотностях тока, то следует ожидать образования твердых растворов. В работах Ю. М. Полукарова и К. М. Горбуновой было показано, что твердые растворы можно получить и при режиме предельного тока для электроположительного компонента [22].

К. М. Горбунова и Ю. М. Полукаров рассмотрели фазовое строение сплавов как функцию перенапряжения катода в процессе выделения металлов и скорости процесса. Образование однофазных пересыщенных твердых растворов следует ожидать в том случае, если возникновение собственной фазы менее благородного в данных условиях компонента на поверхности более благородного затруднено (отсутствует кристаллическое соответствие решеток металлов), а процесс осаждения ведется при потенциалах ниже тех, при которых становится возможным образование фазы более электроотрицательного компонента.

Предел растворимости электроотрицательного компонента должен повышаться по мере возрастания перенапряжения катода в процессе разряда ионов более благородного металла. Перенапряжение неоднзначно определяет предел растворимости. Величина

этого предела может изменяться в зависимости от скорости процесса. После достижения потенциала, достаточного для образования фазы менее благородного в данных условиях компонента, возможен одновременный рост двух фаз. При выделении на катоде металлов, не взаимодействующих между собой и значительно отличающихся по размерам радиусов атомов, осадок, вероятнее всего, будет представлять собой смесь кристаллов этих металлов.

Однако, если выделение более отрицательного металла связано с достаточно высоким перенапряжением, возможен одновременный рост двух фаз: фазы отрицательного компонента и фазы твердого раствора.

В результате изучения структуры и свойств многочисленного ряда бинарных сплавов металлов, полученных кристаллизацией из расплавленного состояния, было установлено, что законы изменения физико-механических свойств от состава сплава определяются свойствами и характером взаимодействия чистых компонентов.

Наиболее характерными физико-механическими свойствами сплавов, по которым можно судить о его фазовой структуре, являются электросопротивление и твердость.

Эти свойства двойных электролитических сплавов во многих случаях исследовались лишь в очень узком интервале составов, и естественно, что никакой отчетливой зависимости между структурой и свойствами электроосажденных сплавов обнаружить не удалось.

Однако можно предположить, что установленная для металлургических сплавов закономерность Н. С. Курнакова [41] может быть распространена и на электролитические сплавы.

Таким образом, интересно сравнить «структурочувствительные» свойства ряда электролитических сплавов с различным типом взаимодействия компонентов и выяснить связь между этими свойствами и структурой сплавов.

Прежде всего необходимо отметить, что по абсолютному значению удельное сопротивление и твердость электролитических сплавов несколько больше, чем соответствующих металлургических сплавов.

На рис. 21 приведены зависимости удельного сопротивления от состава для электролитических и металлургических сплавов Sn—Cd и Ni—Co.

Наблюдаемое изменение удельного сопротивления можно объяснить различной величиной зерна вследствие различия в способах их получения: при электроосаждении размер кристаллов сплавов получается

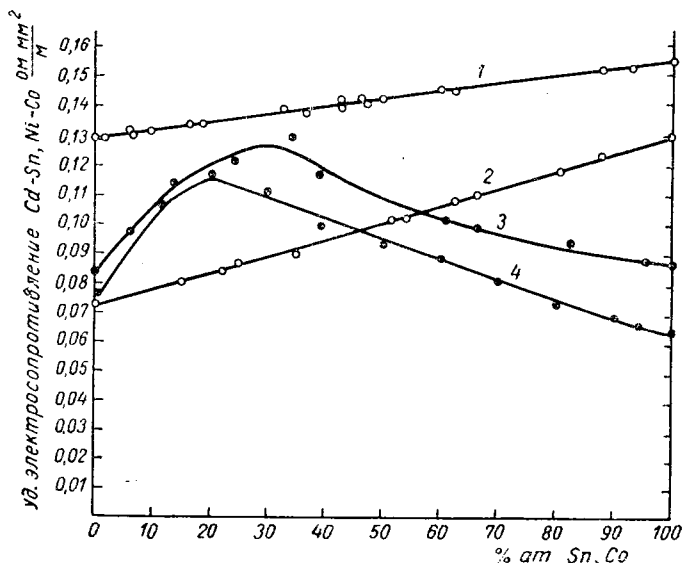


Рис. 21. Удельное электрическое сопротивление сплавов: сплав Cd—Sn: 1—электролитический, 2—металлургический; сплав Ni—Co: 3—электролитический, 4—металлургический.

значительно меньше, чем при кристаллизации их из расплавленного состояния. Кроме того, межкристаллитное пространство обладает обычно большим сопротивлением, чем сам кристалл, поэтому электроны при своем прохождении должны преодолевать значительно больше таких участков в том случае, если структура осадков мелкокристаллическая.

В литературе [41; 49] имеются также сведения о том, что твердость металлов, осажденных электролитическим способом, всегда выше твердости металлов, полученных другими методами.

Многие исследователи [41] связывают повышение твердости электролитических осадков с включением

в них водорода и различных посторонних примесей, например поверхностно-активных веществ, которые вызывают искажение кристаллической решетки.

Важную роль, безусловно, играет величина зерна: чем мелкокристалличнее осадок, тем больше его твердость.

В электрохимической литературе [26; 49] почти отсутствуют сравнительные данные о твердости электролитических сплавов и сплавов, полученных термическим способом, что объясняется прежде всего тем, что данные о твердости металлургических сплавов приводятся обычно по шкале Бринеля. Этот метод не может быть применен при измерении твердости электролитических покрытий из-за искажающего результата влияния основы.

Таблица 2

Микротвердость золота и сплавов золото — медь

Металл или сплав	Способ получения	Микротвердость, кг/мм ²
Золото	Электролитический	106
	Пирометаллургический	58
Сплав золото — медь (10 вес. % Cu)	Электролитический	194
	Пирометаллургический	197
Сплав золото — медь (15 вес. % Cu)	Электролитический	242
	Пирометаллургический	228
Сплав золото — медь (40 вес. % Cu)	Электролитический	270
	Пирометаллургический	216

В табл. 2 приведены данные по измерению микротвердости золота и сплавов золото—медь, полученных осаждением из цианистого электролита и пирометаллургическим способом (с последующей прокаткой).

Электролитические осадки золота и сплавов золото—медь имеют более высокую твердость по сравнению с металлургическими. Объяснить повышенную твердость этих сплавов можно изменением величины зерна. В электролитических осадках золото—медь размер зерен составляет 10^{-5} — 10^{-6} см, в то время как

в пирометаллургических сплавах зерна достигают размеров сотен и более микрон.

Характер зависимости удельного электросопротивления и микротвердости от состава меняется от типа взаимодействия компонентов электролитического сплава [45].

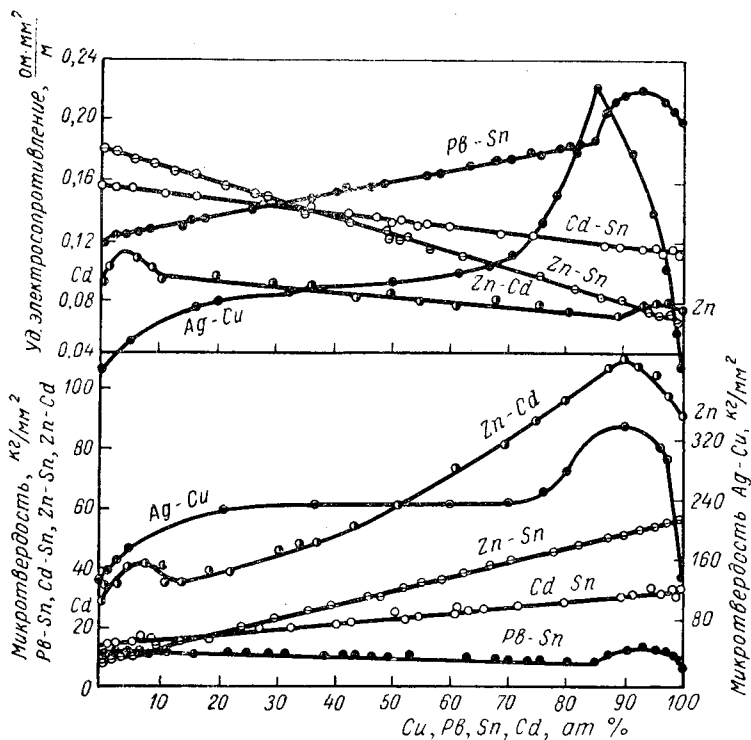


Рис. 22. Диаграмма „состав—свойства“ для электролитических сплавов, образующих непрерывный ряд твердых растворов.

У сплавов, образующих механические смеси компонентов, эта зависимость имеет линейный характер, т. е. наблюдается аддитивность свойств (рис. 22).

Удельное сопротивление и микротвердость сплавов, образующих при электрокристаллизации твердые растворы, изменяются по выпуклой кривой (рис. 23).

Зависимость удельного сопротивления и микротвердости от состава для электролитических сплавов

с промежуточными фазами на основе интерметаллических соединений более сложная; при этом форма

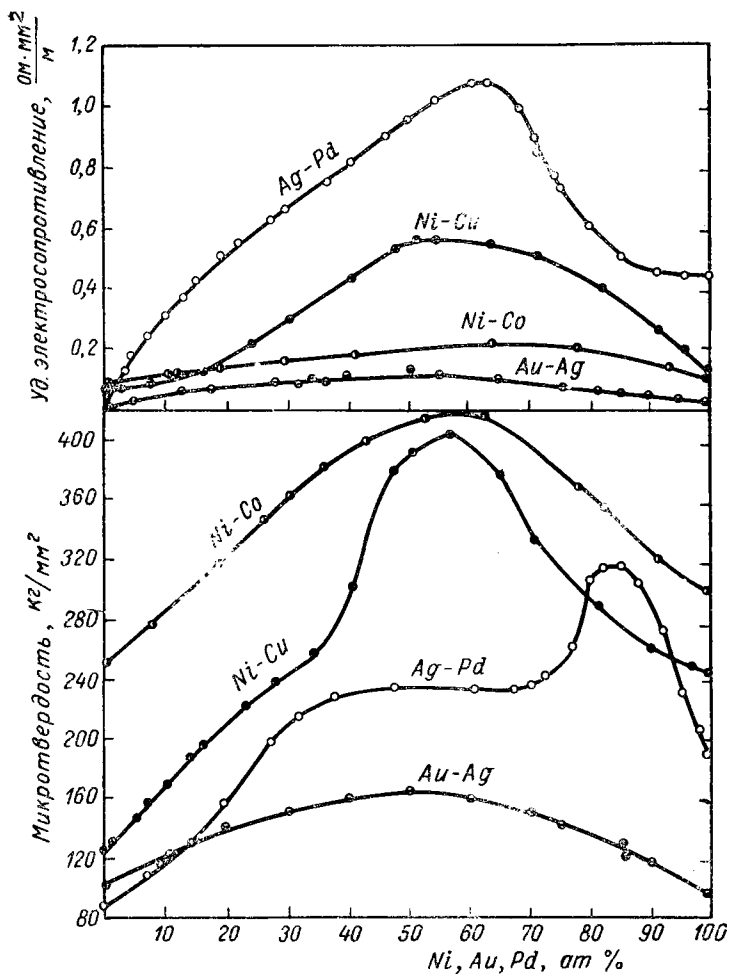


Рис. 23. Диаграмма „состав—свойства“ для электролитических сплавов, образующих непрерывный ряд твердых растворов.

кривых будет зависеть от того, образует ли химическое соединение с данным компонентом твердые растворы или механические смеси (рис. 24 и 25).

Полученные экспериментальные данные приводят к выводу, что характер зависимости удельного сопротивления и микротвердости от состава электролитических сплавов почти во всех случаях аналогичен

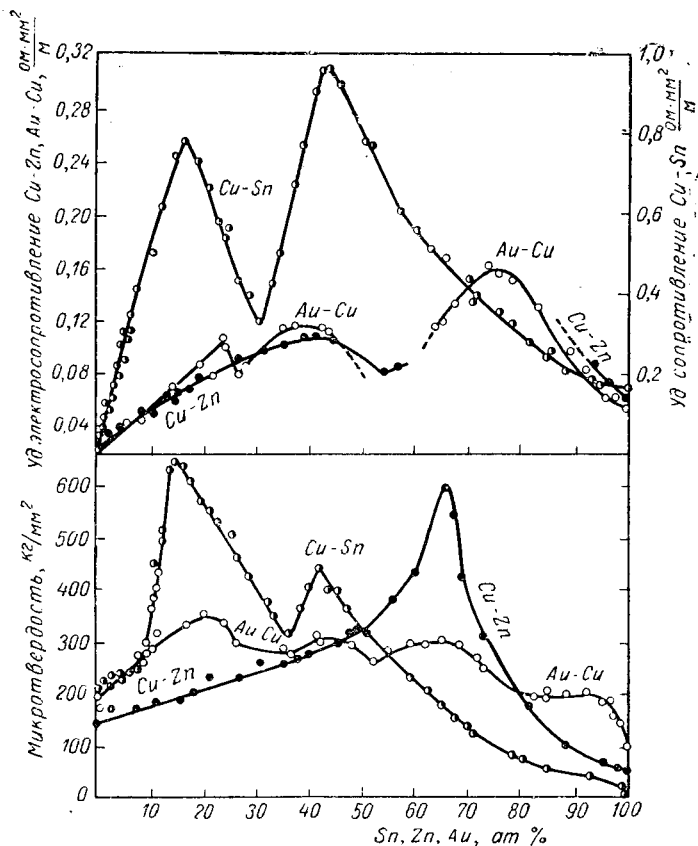


Рис. 24. Диаграмма „состав—свойства“ для электролитических сплавов с промежуточными фазами (Cu—Sn, Cu—Zn, Au—Cu).

соответствующим зависимостям для металлургических сплавов и определяется фазовой структурой осадка. В тех же случаях, когда фазовая структура электролитического сплава не соответствовала структуре, ожидаемой по диаграмме состояния, удельное

сопротивление и микротвердость отклонялись от зависимости, характерной для системы данного типа.

Так, например, образование пересыщенных твердых растворов в системах цинк—кадмий, олово—свинец, серебро—медь, золото—сурьма характеризуется значительным повышением сопротивления и твер-

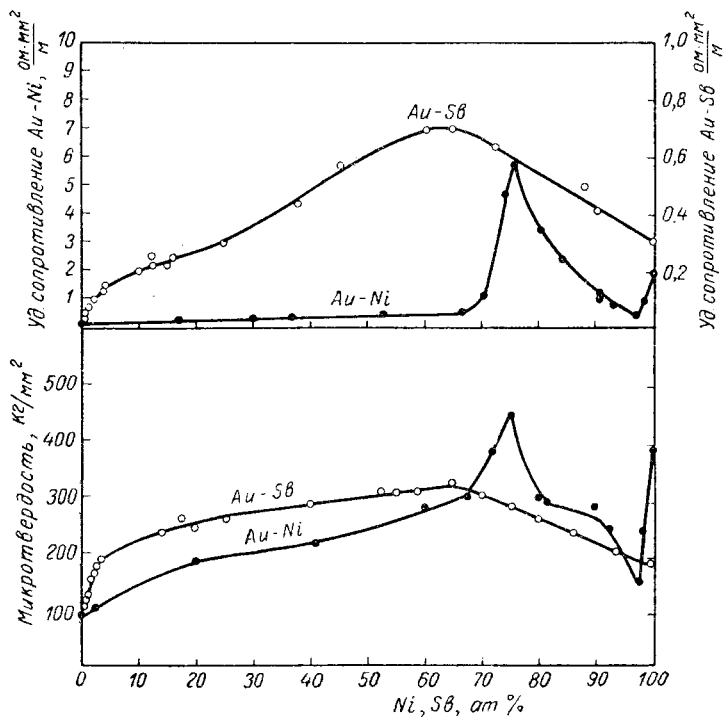


Рис. 25. Диаграмма „состав — свойства“ для электролитических сплавов с промежуточными фазами (Au—Sb, Au—Ni).

дости, а образование интерметаллического соединения Ni_3Au в системе золото—никель отвечает резко выраженному максимуму электросопротивления и микротвердости для этого состава сплава.

Следует отметить, что текстура, существующая в некоторых электролитических сплавах (цинк—кадмий, серебро—палладий), оказывает весьма слабое

влияние на электросопротивление и более заметное влияние на микротвердость.

Появление текстуры в осадках электролитических сплавов, образующих механические смеси, превращает прямолинейную зависимость микротвердости от состава в криволинейную (сплав цинк—кадмий). В сплавах — твердых растворах образование текстуры также приводит к изменению формы кривых (сплавы серебро—палладий, никель—кобальт).

В большинстве рассмотренных примеров величина зерна мало изменялась от состава. Естественно, что в тех случаях, где наблюдается значительное изменение величины зерна, характер зависимости сопротивления и твердости от состава может не подчиняться закономерности Н. С. Курнакова.

Примером сильного влияния величины зерна на микротвердость электролитических сплавов является зависимость твердости от состава в сплавах серебро—кобальт, представляющих собой механическую смесь компонентов [12]. Вместо линейной зависимости наблюдается крутой подъем кривой «микротвердость—состав» на участке от 0 до 50% кобальта в сплаве, а величина зерна соответственно изменяется от 10^{-4} до 10^{-6} см. При изменении состава сплава от 50 до 100% кобальта твердость и величина зерна практически не меняются.

Таким образом, судить о фазовом строении электролитических сплавов по характеру изменения микротвердости от состава следует с учетом влияния текстуры и величины зерна осадка. Если текстура отсутствует, а величина зерна для всех составов данной системы одного и того же порядка, то зависимость микротвердости сплава от состава подчиняется закономерности Н. С. Курнакова [41].

II. СПЛАВЫ МЕДИ

ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

1. Покрытие сплавом медь—цинк (латунирование)

Если раньше сплав Cu—Zn широко использовался в качестве подслоя под никель или серебро, то в настоящее время его применяют для увеличения прочности сцепления между сталью и резиной, в производстве биметалла и для защитно-декоративных целей [9; 15; 17]. Это обстоятельство привело к необходимости разработки новых нецианистых электролитов и к применению кроме желтой латуни белой и красной (томпака).

Совместное осаждение меди и цинка, потенциалы которых разнятся более чем на 1 в, возможно лишь из растворов комплексных солей, где потенциалы меди и цинка сближаются. В 0,1 М растворе $\text{K}_2\text{Cu}(\text{CN})_3$ при 18°С равновесный потенциал меди равен —0,9 в, а в 0,1 М растворе $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ потенциал цинка равен —1,1 в. Кроме того, наблюдается небольшой эффект деполяризации. Таким образом, можно осаждавать сплав Cu—Zn из цианистых электролитов.

Для осаждения латуни, содержащей 70% меди и 30% цинка, рекомендуется следующий состав электролита и режим процесса:

Медь цианистая CuCN	26—40 г/л
Цинк цианистый $\text{Zn}(\text{CN})_2$	9—12 г/л
Калий цианистый общий KCN	45—120 г/л
Калий углекислый K_2CO_3	0—30 г/л
Аммиак 25% -ный	1—3 мл/л
pH	10—11,5
Температура	25—45°С
Катодная плотность тока	0,3—1 а/дм ²
Аноды	Латунь Л62

Наиболее сильное влияние на химический состав латунных покрытий оказывают концентрация свободного цианида и температура. С повышением концентрации цианида в электролите уменьшается содержание меди в катодном сплаве, и наоборот, с увеличе-

нием температуры содержание меди в осадке возрастает.

Введение в электролит небольшого количества аммиака благоприятно влияет на постоянство химического состава осадка. Уже при добавлении 1 мл NH_4OH состав осадка остается постоянным при значительных изменениях плотности тока и при различном соотношении $\text{Cu} : \text{Zn}$ в электролите.

В качестве добавок, повышающих блеск, применяют также карбонат никеля (1—2 г/л), роданистые соли, а также некоторые органические соединения (сульфокрезоловая кислота и ее соли). Сегнетова соль позволяет интенсифицировать процесс. При содержании в электролите 60 г/л сегнетовой соли катодная плотность тока равна 1—2 а/дм².

В настоящее время кроме желтой латуни (60—70% Cu), которая находит широкое применение в качестве подслоя перед обрешиванием стальных деталей, получают белую латунь (5—20% Cu) и красную латунь (88—91% Cu), именуемую иначе томпаком. Белая латунь и томпак как по своим свойствам, так и по применению значительно отличаются от получившей большую известность желтой латуни.

Белая латунь, по зарубежным данным, применяется для замены никеля при защитно-декоративной отделке малоответственных изделий (например, игрушек).

Сплавы типа белой латуни могут быть получены в электролите следующего состава и при режиме процесса:

Медь цианистая CuCN	15—20 г/л
Цинк цианистый $\text{Zn}(\text{CN})_2$	80—85 г/л
Натрий цианистый свободный NaCN	30—35 г/л
Натр едкий NaOH	60 г/л
Сульфит натрия Na_2SO_3	0,4—0,5 г/л
Катодная плотность тока	1—4 а/дм ²
Температура	25—40° С
Выход по току	70—90%
Аноды	Сплав из 75% цинка и 25% меди

Электролитическое осаждение томпака представляет большой интерес в производстве биметалла.

В промышленной практике получение биметалла

сталь—томпак осуществляется механотермическим методом (плакированием). Для этого стальную су-тунку нагревают с двумя томпаковыми карточками, прокатывают, в процессе чего металл может доводиться до требуемой толщины и одновременно обезпечивается надежность сцепления стали с томпаком.

Электролитический способ получения биметалла, разработанный на кафедре технологии электрохимических производств ЛТИ им. Ленсовета, имеет ряд преимуществ перед термическим. Он дает экономию цветного металла, повышает чистоту сплава, облегчает контроль процесса и его автоматизацию, улучшает условия труда.

Сопоставление экономичности электролитического и промышленного методов получения биметалла сталь—томпак методом плакирования показывает, что стоимость 1 т электролитического биметалла обходится примерно в 1,5 раза дешевле, чем плакированного, при одновременном увеличении выхода годной продукции на 25%.

Для электролитического осаждения томпака рекомендуется следующий состав электролита и режим процесса:

Медь	28—42 г/л
Цинк	3—4,5 г/л
Калий цианистый свободный KCN	10—15 г/л
Натр едкий (общий) NaOH	25—35 г/л
Сегнетова соль $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	40—45 г/л
Аммиак 25%-ный	2 мл/л
Катодная плотность тока	2—3 а/дм ²
Анодная плотность тока	3,3—3,5 а/дм ²
Температура	50—55° С
Катодный и анодный выходы по току	77—80%
Аноды	Сплав из 90% меди и 10% цинка

Для улучшения сцепления осадков с основой целесообразна термическая обработка биметалла.

В последние годы сделана попытка заменить токсичные цианистые электролиты нецианистыми. Наиболее перспективными с этой точки зрения следует считать пирофосфатный, этилендиаминовый и виннокислый электролиты.

Для приготовления виннокислого электролита рекомендуется следующий состав и режим процесса:

Медь сернистая $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	55—58 г/л
Цинк сернистый $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	18—22 г/л
Сегневова соль $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	380—420 г/л
Нагр едкий NaOH	67—75 г/л
Анодная и катодная плотность тока	2 а/дм ²
Температура	50° С

Необходимо интенсивное перемешивание. Осадки содержат 9—14% цинка. Для получения блестящих латунных покрытий непосредственно из ванны в цианистый электролит вводят добавки алкилполиаминов [8].

2. Покрытие сплавом медь — олово (бронзирование)

Электролитическое покрытие бронзой — процесс сравнительно новый, получивший промышленное применение только в последние десятилетия. Это покрытие при содержании 2—3% олова напоминает по окраске медь, при 15—20% олова покрытие становится золотисто-желтым, а при содержании олова свыше 35% оно делается серебристо-белым.

В настоящее время практическое использование нашли бронзовые покрытия двух составов: содержащие 10—20 и 40—45% олова. Покрытия с относительно малым содержанием олова успешно применяются для защиты отдельных участков изделий при азотировании стали. Подобные покрытия более эффективны, чем медные и оловянные. Меднооловянные сплавы могут использоваться и в качестве самостоятельных защитно-декоративных и антифрикционных покрытий, а также твердых припоев. Однако чаще они применяются для замены подслоя меди и в особенности никеля при защитно-декоративном хромировании.

Несмотря на то что по отношению к стали бронзовое покрытие, как и никелевое, является катодным, оно значительно лучше защищает металл от коррозии, чем никелевое такой же толщины. Это видно при сравнении пористости бронзовых (малооловянистых) и никелевых покрытий на стали (табл. 3).

Таблица 3

Пористость бронзовых и никелевых покрытий

Толщина покрытия, <i>мкм</i>	Бронза	Никель
	количество пор на 1 дм^2	
1,3	200—600	5 000
2,5	40—80	1 000—5 000
5,0	2—5	500—1 200
10,2	0	50—60

Преимущество бронзы по сравнению с никелем подтверждается прямыми коррозионными испытаниями. Так, при испытании в коррозионной камере путем распыления 3-процентного NaCl стальные образцы с покрытием толщиной 12,5 *мкм* бронзы + 0,5 *мкм* хрома через 72 часа имели единичные точки ржавчины, в то время как на образцах с покрытием толщиной 25 *мкм* никеля + 0,5 *мкм* хрома много очагов коррозии появилось уже через 48 час.

Приведенные выше сведения о коррозионной стойкости бронзовых покрытий относятся к тем случаям, когда они используются в качестве подслоя. Возможности применения этих покрытий для самостоятельной защиты стальных изделий изучались на кафедре электрохимии ЛТИ им. Ленсовета. Были испытаны стальные образцы, покрытые сплавами медь—олово с содержанием 4—40% олова при толщине покрытия 10, 20 и 40 *мкм*. Были проведены 3 серии коррозионных испытаний.

Образцы первой группы испытывались периодическим погружением в 3-процентный раствор хлористого натрия при комнатной температуре в течение 30 суток: 25 мин. образцы находились на воздухе, затем 5 мин. — в растворе. Такой цикл повторялся в течение 8 час. ежедневно. В остальное время суток образцы были в растворе.

Образцы второй группы на 6 месяцев погружались в водопроводную воду.

Образцы третьей группы испытывались в течение 8 час. в кипящей водопроводной воде, а затем 16 час. в той же воде при комнатной температуре. Этот цикл повторялся в течение 30 суток.

При испытаниях в растворе хлористого натрия стойкость образцов с покрытием толщиной 10 мкм (независимо от его состава) оказалась неудовлетворительной. С увеличением толщины покрытия стойкость повышалась. Покрытия, содержащие 4 и 40% олова при толщине 20 мкм, имели меньшую защитную способность, чем другие. При толщине покрытия 40 мкм наилучшие результаты оказались у образцов, покрытых бронзой с содержанием 15—20% олова; через 30 суток на этих образцах не были обнаружены очаги коррозии.

После испытания образцов в водопроводной воде коррозионных поражений обнаружено не было.

Испытания в кипящей воде показали высокую защитную способность покрытий, содержащих 15—20% олова, и очень низкую стойкость покрытий белой бронзой с содержанием 32—40% олова. В последнем случае уже после двух суток испытаний на образцах выявились трещины и крупные очаги коррозии.

Низкооловянистые бронзы, защитная способность которых по отношению к железу более высокая, все-таки подвержены коррозионному разрушению. В растворе хлористого натрия на покрытиях появляется зеленоватый налет. При испытании в воде они темнеют, причем тем больше, чем меньше содержится в них олова. Внешний вид покрытий из белой бронзы при испытании почти не изменяется, однако защитная способность их весьма невысокая.

При испытаниях в условиях тропического режима покрытия из меднооловянных сплавов с содержанием 40, 60 и 80% олова на стальных образцах показали низкую защитную способность, хотя и сохранили хороший внешний вид.

В последние годы в связи с увеличением потребления никеля и его сплавов в покрытиях все чаще никель заменяется бронзой. Бронзовые покрытия очень пластичны при слоях любой толщины и могут быть легко отполированы до зеркального блеска. Они легко наносятся на сталь, чугуны, медь и цинковые сплавы.

Меднооловянистая бронза тверже меди. Наиболее высокой твердостью отличаются бронзы, содержащие 30—35% олова. Одновременно с увеличением твердости возрастают и внутренние напряжения в осадке.

Свойствами оловянных покрытий определяются и области их применения. Покрытия, содержащие 15—20% олова, могут быть использованы не только в качестве подслоя перед хромированием (вместо никеля и меди), но и как самостоятельные покрытия. При толщине 35—40 мкм малооловянистые покрытия очень плотные (почти без пор). При работе стальных деталей в пресной воде с температурой 90—100°С такие покрытия лучше защищают их от коррозии, чем цинковые.

Высокооловянистые покрытия с содержанием более 35% олова ввиду их большой пористости нецелесообразно применять для защиты изделий, работающих в жестких коррозионных условиях.

Белую бронзу благодаря ее красивому внешнему виду можно использовать вместо никеля для декоративной отделки изделий. Покрытия, содержащие 45% олова, можно окрасить в черный цвет путем анодного оксидирования в 20-процентном растворе едкого натра.

Высокооловянистой бронзой заменяют серебро при электрохимическом покрытии некоторых типов контактов. В этом случае следует учитывать электрические свойства покрытия, в особенности его электросопротивление.

Удельное электросопротивление электролитической бронзы, содержащей 25% меди и 75% олова, составляет 0,189 ом·мм²/м, а содержащей 60% меди и 40% олова — 0,248 ом·мм²/м.

Как известно, удельное электросопротивление меди составляет 0,0174 ом·мм²/м, а олова — 0,143 ом·мм²/м. Значительное повышение электросопротивления сплава медь—олово закономерно, так как обычно электросопротивление сплавов, образующих твердые растворы и химические соединения, выше, чем составляющих их чистых металлов. Наибольшее значение электросопротивления сплава почти совпадает с максимумом его твердости и соответствует содержанию в нем примерно 40—45% олова.

Приведенные сведения говорят о том, что электролитическое покрытие белой бронзой по своим электрическим свойствам уступает серебряному и медному покрытиям. Однако при работе в среде, содержащей сернистые соединения, переходное сопротивление

бронзовых покрытий более стабильно, чем серебряных.

Для осаждения бронзовых покрытий было предложено большое число электролитов, однако промышленное применение пока нашли те из них, которые содержат олово в виде станната натрия или калия, медь — в виде медноцианистой соли, свободный (избыточный) едкий натр или едкое кали и цианид натрия или калия. В качестве дополнительного комплексообразователя иногда используют сегнетову соль.

Электролит готовят следующим образом. Отдельно готовят растворы цианистой меднонатриевой соли и станната натрия и затем смешивают их в определенном соотношении в зависимости от заданного состава электролитического сплава.

Исследование катодного процесса при осаждении бронзы показывает, что состав осадка зависит от относительной концентрации медной и оловянной солей в электролите, а также от концентрации свободного цианида и свободной щелочи.

В отличие от латунных электролитов, в которых при определенных условиях относительное содержание меди и цинка в растворе мало влияет на химический состав катодного осадка, в данном случае соотношение медной и оловянной солей в электролите является определяющим. Для увеличения содержания олова в катодном осадке необходимо повысить концентрацию оловянной соли в электролите. Однако повышение содержания олова в сплаве отстает от увеличения его содержания в электролите.

Так, при отношении в электролите $\text{Cu}:\text{Sn}=8:1$ в электроосажденном сплаве содержится всего около 4% олова, а при отношении их 1:1 количество его в сплаве увеличивается до 21%.

Приведенные данные относятся к электролиту с суммарной концентрацией металлов в электролите около 40 г/л, концентрацией KCN — 17 г/л и NaOH — 7,5—8 г/л при катодной плотности тока 3 а/дм² и температуре 65° С [41].

Абсолютная концентрация металлов в электролите существенно не влияет на химический состав катодного осадка, но с увеличением ее несколько повышается выход по току.

Изменение концентрации свободной щелочи очень влияет на состав катодных осадков. При повышении содержания щелочи в электролите уменьшается процент олова в покрытии (рис. 26).

Увеличение концентрации свободного цианида приводит к повышению содержания олова в покры-

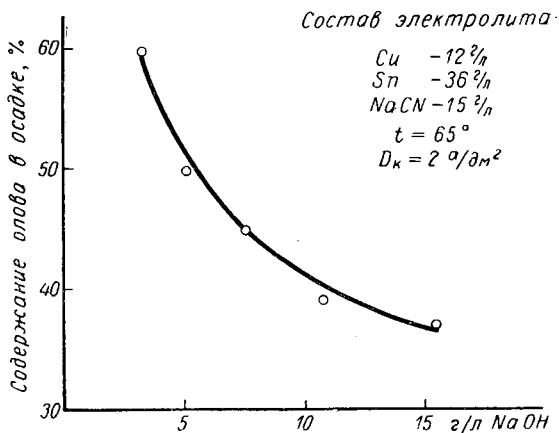


Рис. 26. Влияние концентрации свободного едкого натра на состав катодного осадка.

тии, но это влияние менее ощутимо, чем влияние концентрации свободной щелочи (рис. 27).

Изменяя содержание щелочи и соотношение олова и меди в электролите, можно получать осадки, одинаковые по составу.

Плотность тока в интервале рабочих плотностей в отличие от температуры электролита практически не влияет на состав осадков.

При понижении же температуры электролита уменьшается содержание олова в полученных покрытиях (рис. 28). Катодный выход по току при этом резко падает, поэтому не рекомендуется снижать температуру электролита ниже 60°С.

При изготовлении электролита из хлористого или хлорного олова в электролит попадает ион хлора. Электролит, приготовленный таким способом, имеет в работе некоторые преимущества по сравнению с электролитом, полученным анодным растворением.

Наличие иона хлора позволяет работать при более высоких анодных плотностях тока. Кроме того, такой электролит более устойчив при работе с низкими концентрациями щелочи (6—7 г/л NaOH). В электролите, полученном анодным растворением олова, при этой концентрации щелочи начинается выпадение осадка метаоловянной кислоты.

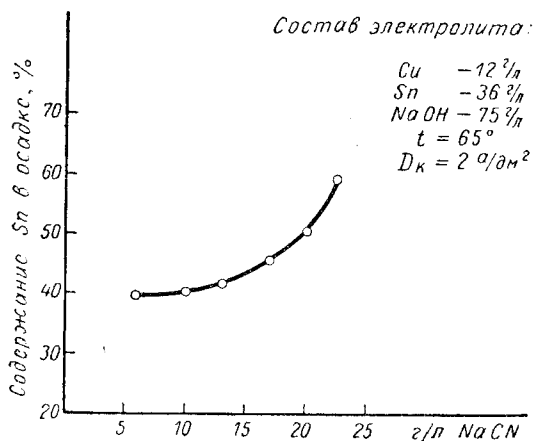


Рис. 27. Влияние концентрации свободных цианидов на состав катодного осадка.

В качестве анодов применяется бронза, содержащая олово и медь в таком же соотношении, как и катодный осадок. Можно использовать и отдельные аноды.

При работе с медными и оловянными анодами должна быть отдельная регулировка силы тока на них, как это показано на схеме (рис. 29).

Плотность тока на медных анодах должна быть не выше 1 а/дм² во избежание их пассивирования, а на оловянных анодах она должна быть такой, чтобы аноды были частично запассивированы. В условиях работы ванн бронзирования плотность тока обычно находится в пределах 2—2,5 а/дм².

Перед началом работы и в перерывах электролиза оловянные аноды формируют так же, как в обычных щелочных ваннах для лужения, иначе олово будет

растворяться в электролите в форме двухвалентных ионов, что понизит качество осадка.

Лишь при определенном соотношении силы тока, проходящего через медные и оловянные аноды, олово и медь будут переходить в раствор в таком же отношении, как и в катодном осадке.

В процессе получения электролитического сплава с высоким содержанием олова (белая бронза) ре-

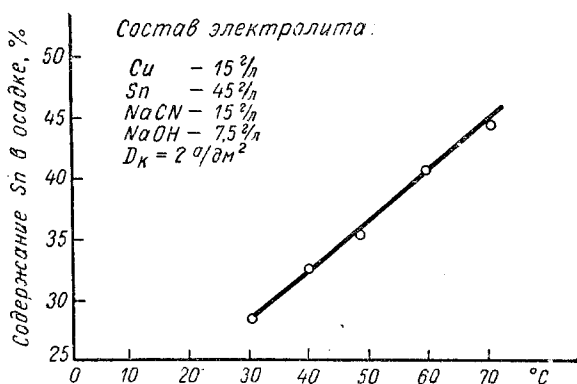


Рис. 23. Влияние температуры на состав катодного осадка.

комендуется [33] завешивать медные и стальные или никелевые аноды, а убыль олова в электролите пополнять периодическими добавками станната натрия. Однако в этом случае удобнее работать только с нерастворимыми анодами (никелевыми), корректируя электролит добавками олова и меди.

Осаждение бронзы, содержащей 15—20% олова. Электролитические бронзовые покрытия, содержащие 15—20% олова, применяются как самостоятельные покрытия только для защиты от коррозии. Особое преимущество их перед цинковыми покрытиями проявляется при работе изделий в пресной воде при высоких температурах. Например, бронзированию подвергают детали водяной помпы дизельного двигателя (пружины, шайбы, втулки), которые работают в горячей воде. Антикоррозионная стойкость покрытия была проверена в условиях эксплуатационных испытаний дизельных двигателей. После 500 час. работы бронзи-

рованные детали водяного насоса не имели признаков коррозии и были пригодны для дальнейшей эксплуатации.

Коррозионные испытания бронзовых покрытий различного состава, выполненные на кафедре электрохимии ЛТИ им. Ленсовета, подтвердили преимущества сплавов, содержащих 15—20% олова.

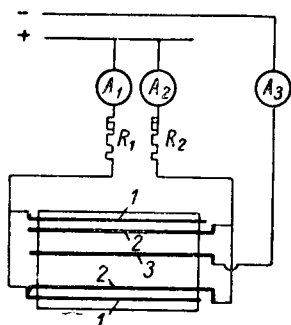


Рис. 29. Электрическая схема ванны с раздельным питанием медных и оловянных анодов:

1—штанги медных анодов;
2—штанги оловянных анодов;
3—катодные штанги; A_1 , A_2 и A_3 —амперметры; R_1 и R_2 —регулирующие сопротивления.

Для получения бронзы, содержащей 15—20% олова, рекомендуется следующий состав электролита и режим процесса:

Медь	15—18 г/л
Олово	23—28 г/л
Калий цианистый (свободный) KCN	26—28 г/л
Натр едкий (свободный) NaOH	9,5—10 г/л
Анодная плотность тока	2,7—3 а/дм ²
Катодная плотность тока	2—3 а/дм ²
Температура	65° С
Катодный и анодный выходы по току	70—75%

Производственная ванна емкостью 900 л может работать без корректирования 70—80 час. Содержание олова в покрытии при этом увеличивается от 10 до 20%, а концентрация KCN и NaOH в электролите уменьшается.

Корректирование электролита заключается в добавлении цианистого калия и едкого натра до первоначальной концентрации.

Корректирование по меди и олову производится примерно через 15—30 суток. О составе бронзового покрытия можно судить по цвету и блеску (табл. 4).

Внешний вид бронзовых покрытий

Количество олова в покрытии, %	Внешний вид покрытия
13	Желтовато-розовое со слабым блеском
14	Желтовато-розовое с большим блеском
16	Золотисто-розовое с такой же степенью блеска
19	Золотистое блестящее
22	Золотистое с зеркальным блеском

Осаждение белой бронзы. Гальваническое покрытие белой бронзой, содержащей 40—45% олова, применяется для защитно-декоративных целей.

Высокооловянистая бронза по цвету напоминает серебро, но обладает более высокой твердостью. Твердость белой бронзы в 5—6 раз выше меди и приближается к твердости хрома.

Белая бронза хорошо полируется и отражает свет. Коэффициент отражения ее составляет 65—66%, т. е. выше, чем у хрома, но ниже, чем у серебра.

Этот сплав хорошо переносит атмосферные воздействия в закрытых и сравнительно сухих отапливаемых помещениях. Он устойчив по отношению к сернистым соединениям (в отличие от серебра) и противостоит воздействию органических кислот, входящих в состав пищевых продуктов.

В наружной атмосфере белая бронза тускнеет под действием промышленных газов. Проверка коррозионной устойчивости белой бронзы в растворе NaCl, а также в горячей воде показала, что защитная способность покрытия в этих условиях очень низкая. Объясняется это большим количеством микроскопических трещин, пересекающих осадок белой бронзы в различных направлениях.

Таким образом, покрытие белой бронзой можно использовать для защитно-декоративной отделки столовых и других бытовых приборов, музыкальных духовых инструментов, при изготовлении металлических зеркал и т. д.

Для покрытия белой бронзой рекомендуется следующий состав электролита и режим процесса:

Медь	8—12 г/л
Олово	40—45 г/л
Натр едкий NaOH	8—20 г/л
Калий цианистый KCN	8—15 г/л
Катодная плотность тока	1,5—3 а/дм ²
Анодная плотность тока	1,5—2 а/дм ²
Температура	60—65° С
Выход по току	65—70 %

Для получения блестящих осадков бронзы непосредственно из ванны в цианистый электролит вводят алифатические или циклические амины [8].

Для осаждения сплавов меди с оловом используются кроме цианистых пирофосфатные электролиты. Они содержат пирофосфаты меди и олова, избыток пирофосфата натрия и оксалат аммония. Осаждать покрытие можно непосредственно на сталь. Пирофосфатный электролит отличается от станнатно-цианистого возможностью применять более высокую плотность тока и низкое напряжение на ванне, большим выходом по току и устойчивостью раствора во времени.

Для осаждения сплава, содержащего 40% олова, рекомендуются следующий состав электролита и режим процесса:

Медь	10 г/л
Олово	25 г/л
Пирофосфат натрия (в пересчете на $P_2O_7^{4-}$)	160—170 г/л
Аммоний щавелевокислый $(NH_4)_2C_2O_4$	20 г/л
Катодная плотность тока	3—5 а/дм ²
Температура	40—50° С

На процесс электролиза существенно влияют плотность тока и температура. С повышением плотности тока содержание олова в сплаве возрастает, а с повышением температуры электролита, наоборот, уменьшается (увеличивается концентрация меди).

Из других нецианистых электролитов значительный интерес представляет сернокислый электролит.

Для получения декоративных золотистых бронзовых покрытий рекомендуется следующий состав электролита и режим процесса:

Сернистая медь $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	30—50 г/л
Сернистое олово SnSO_4	30—50 г/л
Серная кислота H_2SO_4	50—100 г/л
Фенол	5—10 г/л
Желатина	1,5—3 г/л
Тиомочевина	0,005 г/л
Катодная и анодная плотности тока	0,5—1 а/дм ²
Катодный выход по току	100%
Температура	18—25° С
Аноды	Сплав из 90% меди и 10% олова

Для приготовления электролита к 60% расчетного количества воды добавляют всю серную кислоту и растворяют сернистое закисное олово. После декантации раствора от осадка к нему примешивают раствор сернистой меди.

В отдельной порции воды при температуре 50—60° С растворяют фенол и вводят его в основной раствор. Затем при такой же температуре растворяют набухшую желатину и при тщательном перемешивании также вводят в раствор.

В последнюю очередь добавляют растворенную в воде тиомочевину. Раствор для бронзирования можно приготовить также, если ввести в электролит кислотолюбивую сернистую медь и тиомочевину.

Электролит бронзирования, приготовленный любым из указанных методов, не требует проработки и сразу же может использоваться.

Катодный состав сплава сильно зависит от плотности тока. При снижении плотности тока осадки приобретают красноватый оттенок, характерный для меди, а при повышении — светло-серый, так как обогащаются оловом. Это требует надежного контакта всех деталей с подвесками, иначе детали получают разнотонными и могут растрескиваться. Также требуется такая конструкция катодных подвесок, которая обеспечивает равномерное распределение тока на всех деталях. В электрической схеме следует предусмотреть плавную регулировку тока на ванне.

Осадки электролитической бронзы, полученные из кислотолюбивого электролита указанного выше состава, полублестящие и легко поддаются глянецке.

Так как бронзовые покрытия в обычных условиях темнеют, их следует применять в сочетании с прозрач-

ными лаковыми пленками. Лучшими лаками для этого являются мочевиноформальдегидные типов УВЛ-1 и УВЛ-3.

В электролитах кислого бронзирования нельзя поддерживать постоянство концентрации ионов олова и меди только за счет растворения бронзовых анодов. В таких электролитах оттенки бронзовых покрытий зависят от применяемой плотности тока, что при наличии низкой рассеивающей способности ограничивает применение этих электролитов для покрытия деталей сложной конфигурации.

Указанные недостатки не помешали успешному внедрению и эксплуатации электролита кислого бронзирования взамен трудоемкого процесса электрохимического окрашивания некоторых изделий (например, люстр, торшеров).

Перспективными являются фенолсульфоновые электролиты, которые дают осадки хорошего качества, прочно сцепленные со стальной основой.

Бронзовые покрытия, содержащие 3—25% олова, можно осадить из электролита следующего состава:

Медь	0,24 г-экв/л
Олово	0,60 г-экв/л
Фенолсульфоновая кислота	0,46 г-экв/л
Плотность тока без перемешивания	0,3—1 а/дм ²
Плотность тока при перемешивании	3—6 а/дм ²
Температура	18—25° С

3. Покрытие сплавом медь—свинец

Сплавы меди со свинцом отличаются хорошими антифрикционными свойствами.

При подборе электролитов для совместного осаждения меди и свинца необходимо учитывать ограниченную растворимость некоторых свинцовых солей. Поэтому не могут быть использованы серноокислые и хлористые растворы.

Для осаждения этого сплава можно применять цианистые и азотнокислые электролиты. Лучшие по качеству покрытия получаются в цианистотартратных электролитах следующего состава и при режиме процесса:

Медь цианистая CuCN	150 г/л
Свинец уксуснокислый $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	75 г/л
Натрий цианистый NaCN	150 г/л

Натр едкий NaOH	40 г/л
Сегнетова соль $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	200 г/л
Температура	40° С
Катодная плотность тока	3 а/дм ²

В сплаве содержится 28—30% свинца.

Азотнокислый электролит более прост в эксплуатации, но осадки получаются худшего качества.

Рекомендуется следующий состав и режим процесса:

Медь азотнокислая $Cu(NO_3)_2$	10—12 г/л
Свинец азотнокислый $Pb(NO_3)_2$	100—300 г/л
Калий азотнокислый KNO_3	50 г/л
Азотная кислота HNO_3	4—5 г/л
Катодная плотность тока	0,75—1 а/дм ²

4. Покрытие сплавом медь—никель

Гальванические медноникелевые сплавы применяются как защитные и декоративные покрытия. Литейные высоконикелевые сплавы (типа монель-металл) используются в химическом машиностроении, а низконикелевые (типа мельхиор) — в судостроении. Все они отличаются высокой стойкостью против коррозии. Гальванические покрытия такого состава также устойчивы против воздействия влаги. Увеличивая содержание никеля в осадке, можно получать покрытия различного цвета — от розового до светло-серого.

Советские исследователи [29; 35; 41] предложили применять пирофосфатные растворы для получения медноникелевых покрытий.

Для приготовления электролитов использовался пирофосфат калия, который растворяется значительно лучше пирофосфата натрия. Это позволяет готовить более концентрированные растворы комплексных солей.

К насыщенному раствору пирофосфата постепенно добавляют при помешивании теплый раствор серно-кислой соли меди и никеля.

Исследования показали, что состав покрытия зависит в основном от относительной концентрации меди и никеля в электролите.

Медноникелевые сплавы можно осадить, применяя аноды из аналогичного сплава. Однако такие аноды, как и никелевые, пассивируются в пирофосфатном

растворе. Их депассивация достигается введением в раствор сегнетовой соли. При концентрации 25—30 г/л этой соли и соотношении поверхностей электродов 1:1 анодный выход по току составляет 100%. В этом случае аноды изготавливаются из сплава, содержащего 50—70% Ni и 50—30% Cu.

Для получения покрытий медноникелевыми сплавами предложены следующие составы электролитов и режимы электролизов:

для получения сплавов, содержащих 60—70% Ni:

Никель	100 г/л
Медь	6,5 г/л
Калий пиррофосфорнокислый свободный $K_4P_2O_7$	66 г/л
Сегнетова соль $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	25—30 г/л
Катодная плотность тока	0,5—1 а/дм ²
pH	9,2—9,6
Температура	60° С

для получения сплавов, содержащих 20% Ni:

Никель	67 г/л
Медь	35 г/л
Калий пиррофосфорнокислый свободный $K_4P_2O_7$	66 г/л
Сегнетова соль $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	25—30 г/л
Катодная плотность тока	1,5—2 а/дм ²
pH	9,2—9,6
Температура	60° С

Раствор необходимо перемешивать.

5. Покрытие сплавами медь—кадмий, медь—сурьма, медь—висмут, медь—индий

Эти сплавы обладают хорошими антифрикционными свойствами. Они могут быть использованы и в качестве декоративных сплавов (имитация золота).

Для осаждения сплавов, содержащих 75—95% меди и 5—25% кадмия, можно рекомендовать цианистый электролит следующего состава и режим работы:

Медь цианистая $CuCN$	22—30 г/л
Кадмий цианистый $Cd(CN)_2$	3—4 г/л
Натрий цианистый (свободный) $NaCN$	7—8 г/л
Катодная плотность тока	0,2—1 а/дм ²
Температура	25° С

Для осаждения сплава медь—индий также применяют цианистый электролит, а для сплава медь—сурьма — цианистовиноокислый; сплав медь—висмут можно получить из перхлоратной ванны, однако эти сплавы еще не применяются на практике.

6. Покрытие сплавом медь—цинк—олово

Сплав Cu—Zn—Sn может быть получен различного состава и цвета (от серебристо-стального до золотистого). Сплавы этого типа имеют повышенную твердость, хорошо сопротивляются истиранию и в течение длительного времени сохраняют способность к пайке. Они применяются для защиты от коррозии резьбовых и точных деталей.

Серебристый блестящий осадок, содержащий 50—75% меди, 15—30% олова и 5—20% цинка, может быть получен в электролите следующего состава и при режиме процесса:

Медь	1,5—3,7 г/л
Олово	0,4—1,5 г/л
Цинк	0,7—3,7 г/л
Цианистый калий (свободный) KCN	3,7—37,5 г/л
Натр едкий NaOH	15—90 г/л
Блескообразующая добавка (бетаин)	0,1—7 г/л
Катодная плотность тока	2—3 а/д.м ²
Температура	20—30° С

Покрытия золотистого цвета были получены при следующем составе электролита и режиме процесса:

Медь цианистая CuCN	20 г/л
Оксид цинка ZnO	6 г/л
Станнат натрия Na ₂ SnO ₃	2,4 г/л
Натрий цианистый NaCN	50 г/л
Натрий углекислый Na ₂ CO ₃	7,5 г/л
pH	12,7—13,1
Катодная плотность тока	2,5—5 а/д.м ²
Температура	20—25° С

Покрытия золотистого цвета можно применять для имитации золота. Цвет осадка регулируется изменением температуры раствора и плотности тока. Электролит стабилен в работе. В качестве анодов применяется сплав меди с оловом того же состава, что и катодный осадок. Применение пульсирующего или реверсивного тока улучшает качество покрытий.

АНАЛИЗЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ПОКРЫТИИ

1. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава медь—цинк и анализ покрытия

Определение цинка

5 мл электролита помещают в коническую колбу на 250 мл, добавляют 100 мл воды, 1 мл раствора формалина (1:3), 15 мл буферного раствора с pH 9—10 (54 г NH_4Cl и 350 мл 25-процентного NH_4OH растворяют в 1 л воды), щепотку хромогена черного и титруют 0,1 н. раствором трилона Б до перехода окраски из вишневой в синюю.

Содержание цинка подсчитывается по формуле:

$$Z_{\text{п}} = \frac{a \cdot T_{\text{Zn}} \cdot 1000}{n} \text{ г/л,}$$

где a — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование, мл;

n — количество электролита, взятое на титрование, мл;

T_{Zn} — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах (теоретический титр 0,1 н. раствора $T_{\text{Zn}} = 0,003268$).

Определение меди

Содержание меди определяется по разности после титрования трилоном Б суммы цинка и меди.

5 мл электролита переносят в стаканчик на 100 мл, доливают 5 мл H_2SO_4 (1,84), 10—15 капель HNO_3 (1,4) и кипятят до полного разложения сегнетовой соли, полнота которого определяется по исчезновению черной взвеси обугленных частичек. Если после появления паров SO_3 раствор не светлеет, то в пробу, немного охлажденную до 50—70° С, осторожно добавляют HNO_3 и опять кипятят.

После такой обработки пробу упаривают почти досуха для удаления избытка H_2SO_4 , охлаждают, разбавляют водой и переносят в мерную колбу на 250 мл, доводят раствор до метки и перемешивают. Для титрования суммы меди и цинка берут аликвотную

часть раствора (50 мл); нейтрализуют раствор 10-процентным NaOH в присутствии метилоранжа (2 капли), добавляют щепотку мурексида и аммиак до появления желто-зеленого окрашивания и запаха, затем титруют 0,1 н. раствором трилона Б до пере-хода окраски в ярко-фиолетовую.

Содержание меди подсчитывается по формуле:

$$Cu = \frac{a \cdot T_{Cu} \cdot 1000}{n} - 0,972A \text{ г/л,}$$

где a — количество раствора трилона Б, затра-
ченное на титрование суммы меди и цин-
ка, мл;

n — количество электролита, взятое на ти-
трование, мл;

A — содержание цинка в электролите, г/л;

0,972 — коэффициент пересчета с Zn на Cu;

T_{Cu} — титр раствора трилона Б, выраженный
в граммах Cu (теоретический титр 0,1 н.
раствора $T_{Cu} = 0,003177$).

Определение свободного цианида

5 мл электролита в конической колбе на 250 мл
разводят водой до 50 мл, приливают 10 мл 10-про-
центного раствора $K_4Fe(CN)_6$ и титруют 0,1 н. рас-
твором $AgNO_3$ до появления муты.

Содержание цианида подсчитывается по формуле:

$$KCN = \frac{a \cdot n \cdot 130}{n} \text{ г/л,}$$

где a — количество раствора $AgNO_3$, затраченное
на титрование, мл;

n — нормальность раствора $AgNO_3$;

n — количество электролита, взятое на титро-
вание, мл;

130 — коэффициент пересчета на KCN (для
 $NaCN$ равен 98).

Определение свободной щелочи

5 мл электролита в конической колбе на 250 мл
разбавляют водой до 50 мл, приливают 0,1 н. $AgNO_3$
в количестве, равном затраченному на определение
цианида с небольшим избытком, 50 мл 10-процентной

BaCl₂, 5—10 капль тимолфталейна и титруют 0,1 н. раствором HCl до исчезновения синей окраски.

Содержание свободной щелочи определяется по формуле:

$$\text{NaOH}_{\text{своб}} = \frac{a \cdot n \cdot 40}{n} \text{ г/л},$$

где a — количество раствора HCl, идущее на титрование, *мл*;

n — нормальность раствора HCl;

n — количество электролита, взятое на титрование, *мл*;

40 — коэффициент пересчета на NaOH (для KOH равен 56).

Определение карбонатов

К 10 *мл* электролита добавляют около 1 *мл* 25-процентной NH₄OH, разбавляют до 50 *мл*, нагревают до кипения и добавляют избыток 10-процентной BaCl₂ (20—50 *мл*). Осадок отстаивают, отфильтровывают, промывают горячей водой и растворяют в избытке титрованного раствора HCl (0,1 н.). Избыток кислоты обратно оттитровывают щелочью в присутствии метилоранжа.

Содержание карбонатов определяется по формуле:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{(a-l \cdot b) \cdot n \cdot 53}{n} \text{ г/л},$$

где a — количество раствора HCl, прилитое для определения карбонатов, *мл*;

b — количество раствора NaOH, затраченное на обратное титрование, *мл*;

l — соотношение между растворами кислоты и щелочи;

n — нормальность раствора HCl;

53 — коэффициент пересчета на Na₂CO₃;

n — количество электролита, взятое для определения, *мл*.

Определение сегнетовой соли

5 *мл* электролита разбавляют водой до 100 *мл*, добавляют 2 капли фенолфталейна и 1-процентный раствор H₂SO₄ по каплям до исчезновения розовой ок-

раски. Затем по каплям добавляют 10-процентный раствор AgNO_3 до перехода окраски из белой в серую. Смесь разбавляют водой в мерной колбе до 250 мл, перемешивают, отстаивают и фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу.

Затем на титрование берут 50 мл фильтрата, добавляют 5 мл 20-процентной H_2SO_4 , 5 г MnSO_4 и 100 мл воды, нагревают до 70°C и при перемешивании медленно добавляют 20 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 . Через 5 минут смесь охлаждают, добавляют 2 г KJ и титруют 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии крахмала до исчезновения синей окраски.

Содержание сегнетовой соли подсчитывается по формуле:

$$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 47 (a \cdot n_{\text{KMnO}_4} - b \cdot n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}) \text{ г/л},$$

где a — количество KMnO_4 , взятое для определения, мл;

b — количество $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшее на титрование, мл;

n — нормальность растворов KMnO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

47 — коэффициент пересчета на сегнетовую соль.

Анализ покрытия медь—цинк

Навеску покрытия 0,2—0,3 г растворяют в стакане на 100 мл в 1—2 мл HNO_3 (1:1), добавляют 1 мл H_2SO_4 (1,84) и выпаривают почти досуха. Остаток растворяют в воде, переливают в мерную колбу на 250 мл, добавляют воду до метки и перемешивают.

Для определения цинка берут 50 мл полученного раствора, прибавляют NH_4OH до запаха, 10 мл буферного раствора и вводят по каплям 20-процентный раствор KCN до обесцвечивания пробы и еще избыток 2—3 мл. Затем добавляют 5 мл формалина (4-процентный раствор) для разрушения комплекса цинка и титруют цинк 0,02 н. раствором трилона Б в присутствии хромогена черного до перехода вишневого окраски в синюю.

Содержание цинка в покрытии определяется по формуле:

$$\text{Zn} = \frac{a \cdot T_{\text{Zn}} \cdot 100}{b} \%,$$

где a — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование, мл;

b — навеска сплава;
 T_{Zn} — титр трилона Б, выраженный в граммах Zn.

Медь в покрытии определяется по разности после титрования суммы цинка и меди, как описано выше при анализе электролита. Для определения также берут 50 мл раствора из мерной колбы.

Содержание меди подсчитывается по формуле:

$$Cu = \frac{(a-c) \cdot T_{Cu} \cdot 100}{b} \%,$$

где a — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование суммы Cu и Zn, мл;
 c — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование цинка, мл;
 b — навеска сплава, г;
 T_{Cu} — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах Cu.

2. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава медь—олово и анализ покрытия

Определение меди

Медь в электролите бронзирования может быть определена тремя способами: йодометрическим, электролитическим и комплексонометрическим. Во всех случаях требуется предварительное разложение цианидов, которое производится добавлением к 2 мл электролита 3—5 мл серной кислоты (1,84) и 2 мл азотной кислоты (1,4) с последующим выпариванием до появления паров SO_3 . Для йодометрического способа выпаривание производят дважды после обмывания стенок стакана водой для полного удаления азотной кислоты.

Йодометрический метод. Пробу, обработанную, как указано выше, после охлаждения разбавляют небольшим количеством воды, переливают в коническую колбу на 250 мл, добавляют 20 мл 20-процентного раствора пиродифосфата натрия, 20 мл 10-процентного раствора йодистого калия и через 5 мин. титруют выделившийся йод 0,1 н. раствором гипосульфита в присутствии крахмала до исчезновения синей окраски.

Содержание меди подсчитывается по формуле.

$$Cu = \frac{a \cdot n \cdot 63,54}{n} \text{ г/л,}$$

где a — количество раствора гипосульфита, затраченное на титрование, *мл*;
 n — нормальность раствора гипосульфита;
 n — количество электролита, взятое на титрование, *мл*;
63,54 — коэффициент пересчета на медь.

Комплексометрический метод. Пробу электролита (2 *мл*) после разложения цианидов переносят в коническую колбу на 250 *мл*, доводят объем раствора до 50 *мл*, приливают 20 *мл* 5-процентного раствора фтористого натрия, нагревают до кипения и после охлаждения нейтрализуют в присутствии 1—2 капель метилрота 10-процентным раствором едкого натра до появления желтой окраски. Далее приливают аммиак до появления запаха, добавляют щепотку мурексида и титруют 0,1 *н*. раствором трилона Б до перехода желтой окраски в синюю (см. стр. 72).

Электролитический метод. Обработанную для разложения цианидов пробу переносят в стакан на 100 *мл*, добавляют 10—20 капель азотной кислоты и проводят электролиз при температуре не выше 40°С с платиновыми сетчатыми электродами при силе тока 1—2 *а* и перемешивании. В полноте выделения меди убеждаются после добавления некоторого количества воды в стакан, где проводился электролиз.

Содержание меди подсчитывается по формуле:

$$Cu = \frac{a \cdot 1000}{n} \text{ г/л,}$$

где a — привес осадка меди, *г*;
 n — количество электролита, взятое для анализа, *мл*.

Определение олова

Для определения олова используют объемный способ. 5 *мл* электролита помещают в стакан на 150 *мл* и добавляют 5—10 *мл* перекиси водорода. По окончании бурной реакции приливают 10 *мл* H_2SO_4 (1,84) и выпаривают до появления густых белых паров SO_3 .

После охлаждения и небольшого разбавления раствор выливают в коническую колбу на 250 мл и добавляют 100 мл соляной кислоты (1 : 1) и 3—5 кусочков металлического алюминия, при этом происходит быстрое выделение контактной меди и раствор обесцвечивается.

После этого в колбу кладут 15—20 пластинок металлического свинца (перед загрузкой свинец очищают кипячением в HCl пл. 1,19), закрывают воронкой или водяным затвором и умеренно кипятят в течение 1—1,5 часа. Затем раствор охлаждают в течение 5 мин. в токе CO₂ (стеклянная трубка от аппарата Киппа вводится в колбу над жидкостью); дальнейшее охлаждение над током CO₂ производят в проточной воде. После полного охлаждения в раствор кладут кусочек мрамора и быстро титруют 0,1 н. раствором йода в присутствии крахмала до появления синей окраски.

Концентрация олова подсчитывается по формуле:

$$Sn = \frac{a \cdot n \cdot 59,35}{n} \text{ г/л,}$$

где a — количество раствора йода, пошедшее на титрование, мл;

n — количество электролита, взятое для анализа, мл;

n — нормальность раствора йода;

59,35 — коэффициент пересчета на Sn.

Определение свободной щелочи

5 мл электролита переносят в коническую колбу емкостью 250 мл, разбавляют водой до 50 мл, приливают 0,1 н. раствор AgNO₃ в количестве, равном затраченному на определение цианида с небольшим избытком, 50 мл 10-процентного раствора BaCl₂, 5—10 капель тимолфталейна и титруют 0,1 н. раствором HCl до исчезновения синей окраски.

Содержание свободного NaOH подсчитывается по формуле:

$$NaOH_{\text{своб}} = \frac{a \cdot n \cdot 40}{n} \text{ г/л,}$$

где a — количество раствора HCl, идущее на титрование, мл;

n — нормальность раствора HCl;

- 40 — коэффициент пересчета на NaOH;
n — количество электролита, взятое на титрование, мл.

Определение свободного цианида

Для определения свободного цианида используют аргентометрический метод.

Аргентометрический метод. 5 мл электролита в конической колбе на 250 мл разбавляют в 50 мл воды, добавляют 3 мл NH₄OH, приливают 3 мл 10-процентного раствора KJ и титруют 0,1 н. раствором AgNO₃ до появления исчезающей мути.

Содержание цианида подсчитывается по формуле:

$$\text{KCN} = \frac{a \cdot n \cdot 130}{n} \text{ г/л,}$$

- где *a* — количество раствора AgNO₃, затраченное на титрование, мл;
n — нормальность раствора AgNO₃;
n — количество электролита, взятое на титрование, мл;
 130 — коэффициент пересчета на KCN (для NaCN равен 98).

Анализ покрытия медь—олово

Для контроля состава бронзового покрытия производят его осаждение на контрольной стальной хромированной пластинке, при этом покрытие легко снимается с основы.

Навеску покрытия 1—0,5 г растворяют в стаканчике на 150 мл в 2—5 мл HNO₃ (1:1). После окончания бурной реакции раствор кипятят для удаления окислов азота, разбавляют горячей водой и отстаивают в течение 2—3 час. в теплом месте для созревания осадка. Затем осадок отфильтровывают через плотный фильтр, промывают горячей водой и прокаливают в виде SnO₂.

Для пересчета на олово вес прокаленного осадка умножают на коэффициент 0,787:

$$\text{Sn} = \frac{a \cdot 0,787 \cdot 100}{n} \%,$$

- где *a* — вес осадка SnO₂, г;
n — навеска сплава, взятая для анализа, г.

К фильтрату после отделения олова добавляют 5 мл H_2SO_4 (1,84) и производят электроаналитическое определение меди:

$$\text{Cu} = \frac{b \cdot 100}{n} \%,$$

где b — вес осадка меди, г;

n — навеска сплава, взятая для анализа, г. рн

Анализ кислого электролита на олово производится по методике, приведенной для борфтористоводородного электролита для осаждения сплава Sn—Cd (см. стр. 145).

Определение меди производится тремя способами: йодометрическим, комплексометрическим или электролитическим, как описано при анализе цианистого электролита бронзирования, исключая операцию разложения цианидов.

3. Анализ азотнокислого электролита для осаждения сплава медь—свинец и анализ покрытия

Определение меди и свинца

Электролитический метод. 5 мл электролита разбавляют водой до 100 мл в стаканчике емкостью 150 мл, добавляют 5 мл H_2SO_4 (1,84), 1 мл HNO_3 (1,4), нагревают до 60°C и проводят электролиз с платиновыми сетчатыми электродами при силе тока 1—2 а и перемешивании. На катоде осаждается медь, а на аноде — свинец в виде PbO_2 .

Содержание меди и свинца подсчитывается по формулам:

$$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = \frac{a \cdot 2,95 \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

$$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \frac{b \cdot 1,39 \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

где a — привес меди на сетке электрода;

2,95 — коэффициент пересчета на $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$;

n — количество электролита, взятое для анализа, мл;

b — привес PbO_2 на аноде;

1,39 — коэффициент пересчета на $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Объемный трилонометрический метод. Для определения суммы Рb и Cu 2 мл электролита переносят в колбу на 250 мл, добавляют 50 мл воды, 10 мл 20-процентного раствора винной кислоты и по каплям раствор аммиака (1:5) до появления темно-синей окраски раствора и слабого запаха аммиака. Затем добавляют 100 мл воды и титруют в присутствии мурексида сумму свинца и меди 0,1 н. трилоном Б до появления ярко-фиолетовой окраски.

Объемный метод определения свинца. 2 мл электролита в колбе на 250 мл разбавляют водой до 50 мл, прибавляют 10 мл 20-процентного раствора винной кислоты и нейтрализуют раствором аммиака до синего окрашивания. Затем для маскирования меди добавляют по каплям 10-процентный раствор KCN до обесцвечивания, приливают 10 мл буферного раствора и титруют свинец раствором комплексона в присутствии хромогена до перехода окраски в чисто синюю. Подсчет содержания свинца и меди производится по формулам:

$$\text{Pb} = \frac{a \cdot T_{\text{Pb}} \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

где a — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование, мл;

T_{Pb} — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах Рb (титр точно 0,1 н. раствора трилона Б $T_{\text{Pb}}=0,01035$);

n — количество электролита, взятое на титрование, мл;

$$\text{Cu} = \frac{(b-a) \cdot T_{\text{Cu}} \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

где b — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование суммы свинца и меди, мл;

a — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование свинца, мл;

T_{Cu} — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах Cu;

n — количество электролита, взятое на титрование, мл.

Весовой метод определения свинца. 2 мл переносят в стакан на 100 мл, добавляют 3 мл

H_2SO_4 (1,84), выпаривают до выделения паров SO_3 , после охлаждения разбавляют водой, подогревают и отстаивают в течение 1 часа. Затем осадок PbSO_4 отфильтровывают через стеклянный фильтр Шотта № 3, промывают холодной водой и высушивают при 100°C . Фильтрат сохраняется для определения меди, которое производится йодометрическим способом или трилонометрически следующим образом.

Йодометрический метод определения меди. К фильтрату после отделения свинца добавляют 10 мл 20-процентного раствора KI и через 5 мин. титруют 0,05 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии крахмала до исчезновения синего окрашивания.

Содержание меди определяется по формуле:

$$\text{Cu} = \frac{a \cdot n \cdot 63,54}{n} \text{ г/л},$$

где a — количество раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, затраченное на титрование, мл;

n — нормальность раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

n — количество электролита, взятое для анализа;

63,54 — коэффициент пересчета на медь.

Анализ покрытия медь—свинец

Навеску сплава 0,5 г растворяют в HNO_3 (1:1) и далее проводят анализ любым из методов, приведенных для анализа электролита.

Анализ борфтористоводородного электролита производится по методике, приведенной для азотнокислого электролита.

4. Анализ пиррофосфатного электролита для осаждения сплава медь—никель и анализ покрытия

Определение меди

Электроаналитический метод. 5 мл электролита разбавляют водой до 100 мл в стаканчике емкостью 150 мл, добавляют 5 мл H_2SO_4 (1,84) и 1 мл HNO_3 , нагревают до $60\text{—}70^\circ\text{C}$ и проводят элект-

тролиз с платиновыми сетчатыми электродами при силе тока 1—2 *a* и перемешивании.

Содержание меди подсчитывается по формуле:

$$C_{\text{Cu}} = \frac{a \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

где *a* — вес осадка меди, г;

n — количество электролита, взятое для анализа, мл.

Йодометрический метод. 2 мл электролита помещают в коническую колбу на 250 мл, добавляют 100 мл воды, 5 мл H₂SO₄ (1,84) и 20 мл 10-процентного раствора КJ и через 5 мин. титруют выделившийся йод 0,1 н. раствором гипосульфита в присутствии крахмала до исчезновения синей окраски.

Содержание меди определяется по формуле:

$$C_{\text{Cu}} = \frac{a \cdot n \cdot 63,54}{n} \text{ г/л},$$

где *a* — количество раствора гипосульфита, затраченное на титрование, мл;

n — нормальность раствора гипосульфита;

n — количество электролита, взятое на титрование, мл;

63,54 — коэффициент пересчета на медь.

Определение никеля

Трилонометрический метод. Никель определяется после титрования его трилоном Б в сумме с медью. 2 мл электролита помещают в коническую колбу на 250 мл, разбавляют водой до 50 мл, прибавляют щепотку мурексида и аммиака (25%) до появления желтой окраски и титруют пробу трилоном Б (0,1 н.) до перехода окраски в вишнево-фиолетовую.

Подсчет содержания никеля производится по формуле:

$$Ni = \frac{a \cdot T_{\text{Ni}} \cdot 1000}{n} = 0,939 \cdot A \text{ г/л},$$

где *a* — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование, мл;

T_{Ni} — титр трилона Б, выраженный в граммах никеля (для точно 0,1 н. раствора трилона Б $T_{Ni}=0,002935$);

n — количество электролита, взятое для титрования, *мл*;

A — содержание меди в электролите, *г/л*;

0,939 — коэффициент пересчета с Cu на Ni .

Объемный способ с применением дцц. метилглиоксима. Для определения берут 1 *мл* электролита (взятый с разбавлением), доливают водой до 150 *мл*, прибавляют аммиак до слабого запаха и затем избыток последнего (1—2 *мл*). Далее ведут титрование никеля титрованным щелочным раствором диметилглиоксима, как описано в методике анализа электролита для осаждения сплава $Ni-Co$ (см. стр. 175).

Содержание никеля подсчитывается по формуле:

$$Ni' = \frac{a \cdot T_{Ni} \cdot 1000}{n} \text{ г/л,}$$

где a — количество раствора диметилглиоксима, затраченное на титрование, *мл*;

T_{Ni} — титр раствора диметилглиоксима, выраженный в граммах Ni и установленный по стандартному раствору Ni ;

n — количество электролита, взятое на титрование, *мл*.

Определение свободного пирофосфата калия

5 *мл* электролита разбавляют водой до 50 *мл*, добавляют 5—7 капель смешанного индикатора (0,1% метилоранжа + 0,1% метиленовой сини в отношении 10:7) и титруют 0,5 н. HCl до перехода окраски из зеленой в фиолетовую.

Содержание свободного пирофосфата калия определяется по формуле:

$$K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O = \frac{a \cdot n \cdot 192}{n} \text{ г/л,}$$

где a — количество раствора HCl , пошедшее на титрование, *мл*;

n — нормальность раствора HCl ;

192 — коэффициент пересчета на $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$;

n — количество электролита, взятое на титровании, *мл.*

Анализ покрытия медь—никель

Навеска покрытия 0,3—0,5 г растворяется в азотной кислоте (1:1) при нагревании и упаривании до малого объема, затем раствор переносится в мерную колбу на 250 *мл*, добавляется водой до метки и далее аликвотные части раствора берутся для определения никеля и меди.

Никель определяется титрованием щелочным раствором диметилглиоксима или весовым способом осаждением в виде диметилглиоксимата, как описано в методике анализа сплава Ni—Co (см. стр. 175).

Медь определяется или электроаналитическим методом из аликвотной части раствора, или по разности после титрования суммы никеля и меди трилоном Б, как описано при анализе электролита (определение никеля трилонометрическим способом).

Подсчет содержания никеля и меди при различных способах их определения производится по формулам:

$$\text{Ni} = \frac{a \cdot T_{\text{Ni}} \cdot 100}{n} \%,$$

где a — количество раствора диметилглиоксима, затраченное при титровании, *мл*;

T_{Ni} — титр раствора диметилглиоксима, выраженный в граммах Ni;

n — навеска сплава, взятая на титрование, *г*;

$$\text{Ni} = \frac{m \cdot 0,2032 \cdot 100}{n} \%,$$

где m — вес осадка диметилглиоксимата Ni, *г*;

0,2032 — коэффициент пересчета на Ni;

n — навеска сплава, взятая для анализа, *г*.

При титровании суммы никеля и меди трилоном Б, если никель определен одним из описанных выше методов, содержание меди может быть подсчитано по формуле:

$$\text{Cu} = \frac{b \cdot T_{\text{Cu}} \cdot 100}{n} - 1,08 \cdot A \%,$$

где b — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование суммы меди и никеля;
 T_{Cu} — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах Cu;
 n — навеска сплава, взятая на титрование, г;
 A — содержание никеля в сплаве, %;
 1,08 — коэффициент пересчета с никеля на медь.

5. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава медь—цинк—олово и анализ покрытия

Определение олова

Определение олова производится по методике, приведенной для анализа электролита бронзирования.

Определение меди и цинка

К 10 мл электролита добавляют 3—5 мл H_2SO_4 (1,84) и 2 мл HNO_3 (1,4) и выпаривают до появления паров SO_3 . После охлаждения пробу разбавляют водой, переливают в мерную колбу на 250 мл и доливают водой до метки. Полученный раствор используют для определения меди и цинка.

Определение меди

50 мл раствора из мерной колбы переливают в коническую колбу на 250 мл, добавляют 20 мл 10-процентного раствора KJ и через 5 мин. титруют выделившийся йод 0,1 н. раствором гипосульфита в присутствии крахмала до исчезновения синей окраски.

Подсчет содержания меди производится по формуле:

$$Cu = \frac{a \cdot n \cdot 63,54}{n} \text{ г/л,}$$

где a — количество раствора гипосульфита, затраченное на титрование, мл;
 n — нормальность раствора гипосульфита;
 n — количество электролита, взятое на титрование, мл;
 63,54 — коэффициент пересчета на медь.

Определение цинка

Цинк определяют по разности после титрования суммы меди и цинка трилоном Б. Для этого 50 мл раствора из мерной колбы переливают в коническую колбу на 250 мл, приливают 20 мл 5-процентного раствора фтористого натрия, нагревают до кипения и после охлаждения нейтрализуют в присутствии 1—2 капли метилрога 10-процентным раствором едкого натра до появления желтой окраски. Далее добавляют аммиак до синего окрашивания и появления слабого запаха и титруют трилоном Б (0,1 н.) в присутствии мурексида до перехода окраски от грязно-зеленой до вишневой.

Подсчет содержания цинка ведется по формуле:

$$Z_{\text{п}} = \frac{b \cdot T_{\text{Zn}} \cdot 1000}{n} - 1,028 \cdot A \text{ г/л,}$$

где b — количество трилона Б, затраченное на титрование суммы меди и цинка, мл;
 n — количество электролита, взятое для анализа, мл;

T_{Zn} — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах $Z_{\text{п}}$ (для точно 0,1 н. раствора трилона Б $T_{\text{Zn}} = 0,003268$);

A — содержание меди в электролите, г/л;
1,028 — коэффициент пересчета с меди на цинк.

Определение свободного цианида

5 мл электролита в конической колбе на 250 мл разводят водой до 50 мл, приливают 10 мл 10-процентного раствора $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ и титруют 0,1 н. раствором AgNO_3 до появления исчезающей мути.

Содержание свободного цианида подсчитывается по формуле:

$$\text{KCN}_{\text{своб}} = \frac{a \cdot n \cdot 130}{n} \text{ г/л,}$$

где a — количество раствора AgNO_3 , затраченное на титрование, мл;

n — нормальность раствора AgNO_3 ;

n — количество электролита, взятое на титрование, мл;

130 — коэффициент пересчета на KCN (для NaCN равен 98).

Определение свободной щелочи

2 мл электролита в конической колбе на 250 мл разбавляют 50 мл воды. приливают 0,1 н. раствор AgNO_3 в количестве, равном затраченному на определение KCN , 2-процентный раствор $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (10—15 мл) для связывания цинка, 20 мл 20-процентного раствора BaCl_2 , 2—3 капли фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором HCl до исчезновения розовой окраски.

Содержание свободной щелочи подсчитывается по формуле:

$$\text{NaOH}_{\text{своб}} = \frac{a \cdot n \cdot 40}{n} \text{ г/л},$$

где a — количество раствора HCl , пошедшее на титрование, мл;

n — нормальность раствора HCl ;

40 — коэффициент пересчета на NaOH ;

n — количество электролита, взятое на титрование, мл.

Анализ покрытия медь—цинк—олово

Для анализа покрытий сплавом осаждение производится на пластинку из нержавеющей стали, с которой осадок легко снимается. Навеску сплава 0,5 г в стаканчике на 100 мл растворяют в HNO_3 (1:1) и выпаривают почти досуха. Остаток обрабатывают в горячей HNO_3 (1:4), доводят до кипения и затем отстаивают в течение 2 час. для лучшего коагулирования метаоловянной кислоты.

Затем осадок с раствором фильтруют через плотный фильтр с добавкой кашицы в мерную колбу на 500 мл, тщательно промывают горячей водой и затем после подсушивания прокаливают и взвешивают в виде SnO_2 . Фильтрат доводится до метки водой и сохраняется для определения меди и цинка.

Содержание олова в покрытии подсчитывается по формуле:

$$\text{Sn} = \frac{a \cdot 0,787 \cdot 100}{n} \%,$$

где a — вес осадка SnO_2 , г;

0,787 — коэффициент пересчета на Sn ;

n — навеска сплава, взятая для анализа, г.

Для определения цинка 50 мл фильтрата после отделения метаоловянной кислоты помещается в коническую колбу на 250 мл, добавляется 10 мл буферной смеси (54 г NH_4Cl + 350 мл 25-процентной NH_4OH в 1 л воды) и вводится по каплям 20-процентный раствор KCN до обесцвечивания пробы и избыток его 2—3 мл. Затем добавляют 2 мл 4-процентного раствора формалина для разрушения цианистого комплекса цинка и после добавления 50—60 мл воды титруют выделившийся цинк трилоном Б в присутствии 0,5 г хромогена черного до перехода вишневой окраски в синюю.

Содержание цинка в сплаве подсчитывается по формуле:

$$Z_{\text{п}} = \frac{a \cdot T_{Z_{\text{п}}} \cdot 100}{n} \%,$$

где a — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование, мл;

$T_{Z_{\text{п}}}$ — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах (для точно 0,1 н. раствора трилона Б $T_{Z_{\text{п}}} = 0,003268$);

n — навеска, взятая на титрование, г.

Медь в покрытии определяется по разности после титрования суммы меди и цинка трилоном Б. Для этого 50 мл фильтрата в конической колбе на 250 мл нейтрализуют в присутствии 1—2 капель метилрога 10-процентным раствором NaOH , добавляют аммиак до синей окраски и титруют с индикатором мурексидом трилоном Б (0,1 н.) до перехода грязно-зеленой окраски в вишневую.

Содержание меди в осадке подсчитывается по формуле:

$$C_{\text{и}} = \frac{(b-a) \cdot T_{C_{\text{и}}} \cdot 100}{n} \%,$$

где b — количество раствора трилона Б, пошедшее на титрование суммы цинка и меди, мл;

a — количество трилона Б, затраченное на титрование цинка;

$T_{C_{\text{и}}}$ — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах $T_{C_{\text{и}}}$ (для точно 0,1 н. раствора трилона Б $T_{C_{\text{и}}} = 0,003177$);

n — навеска сплава, взятая на титрование, г.

III. СПЛАВЫ СВИНЦА

ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

1. Покрытие сплавом свинец—олово

Способ электролитического осаждения сплава Pb—Sn давно применяется в промышленности. Этот сплав используется для защиты от коррозии, как антифрикционное покрытие и в качестве покрытия, облегчающего пайку деталей или обеспечивающего их спекание. Химическая стойкость этих сплавов позволяет применять их для защиты изделий от коррозионного воздействия ряда агрессивных агентов. Так, например, установлено, что покрытия из свинцовооловянных сплавов, содержащие лишь 5% олова, значительно лучше защищают от коррозии в морской воде, чем свинцовые покрытия. Для антифрикционных целей рекомендуется наносить покрытия, содержащие 5—11% олова.

Свинцовооловянные сплавы, содержащие 18—60% олова, широко применяются для пайки изделий, так как оловянные покрытия паяются хуже. Особенно широко они используются для пайки мелких изделий, так как в этом случае горячее лужение их малопроизводительно и связано с большим расходом олова.

Свинцовооловянные покрытия могут быть получены из фторборатных, перхлоратных, пирофосфатных и фенолсульфоновых электролитов. В этих электролитах равновесные потенциалы свинца и олова достаточно близки, и совместное выделение этих металлов на катоде не связано с какими-либо затруднениями. Наиболее широко применяют фторборатные и фенолсульфоновые электролиты. Состав катодного осадка сплава свинец—олово определяется главным образом соотношением олова и свинца в электролите, а также условиями ведения процесса и в первую очередь катодной плотностью тока. На рис. 30 показано влияние плотности тока на состав сплава при различном содержании ионов свинца и олова во фторборатном электролите.

Изменение концентрации свободных HBF_4 и H_3BO_3 , по-видимому, мало влияет на состав катодного покрытия. Увеличение содержания клея в электролите повышает содержание олова (рис. 31).

Перемешивание электролита и повышение его температуры оказывают менее существенное влияние на

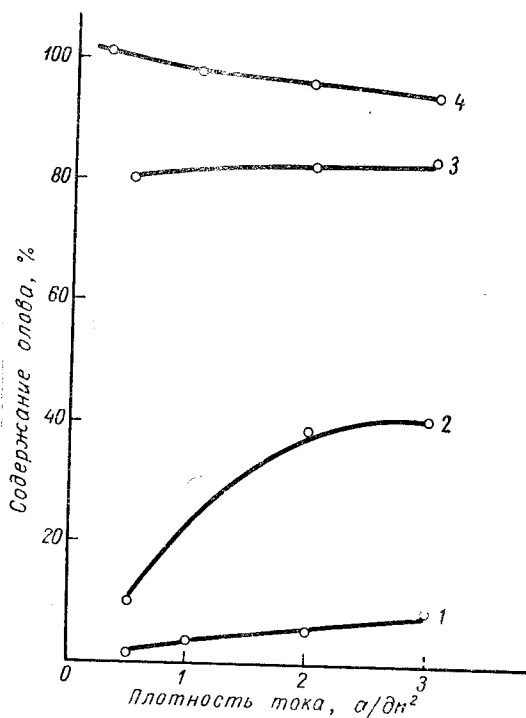


Рис. 30. Влияние плотности тока на состав осадков Pb—Sn при различном содержании свинца и олова в электролите:

1—90 г/л Pb, 10 г/л Sn; 2—90 г/л Pb, 80 г/л Sn; 3—20 г/л Pb, 80 г/л Sn; 4—10 г/л Pb, 80 г/л Sn.

состав катодного осадка. Более подробные сведения о влиянии различных факторов на процесс электроосаждения сплава из фторборатного электролита приведены в литературе [33; 41; 49].

Меняя относительную концентрацию солей осаждающихся металлов в электролите и режим электро-

лиза, можно получать сплавы любого состава почти со 100-процентным выходом по току. Следует, однако, отметить, что рассеивающая способность этих электролитов невелика. С этим приходится считаться при покрытии свинцовооловянными сплавами сложнопрофилированных изделий.

Для приготовления фенолсульфонового электролита требуются следующие исходные растворы: пара-

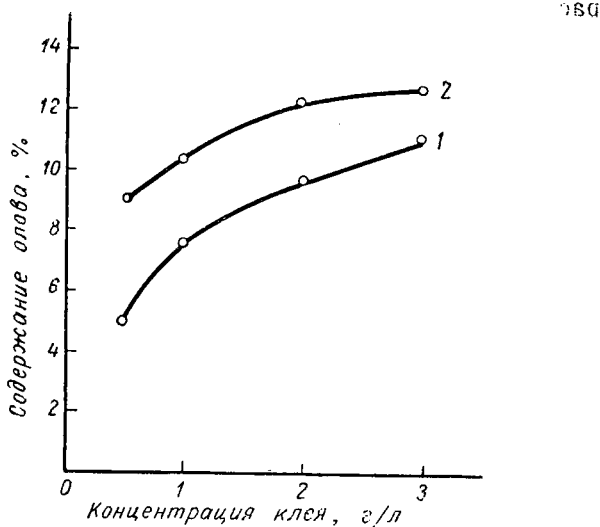


Рис. 31. Влияние концентрации клея в электролите на содержание олова в катодном осадке:

1—0,5 адм²; 2—1,0 адм².

фенолсульфовая кислота и фенолсульфовые соли свинца и олова. В случае, если отсутствует готовая парафенолсульфовая кислота, она может быть приготовлена путем сульфирования фенола концентрированной серной кислотой. Для этого кристаллический фенол нагревается в эмалированной емкости до расплавления ($t_{пл} = 41^{\circ}\text{C}$). Затем к нему приливается через делительную воронку небольшими порциями H_2SO_4 (пл. 1,84) из расчета 110 г серной кислоты на 100 г фенола.

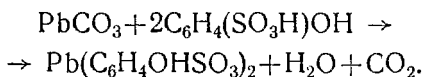
После введения всей кислоты сульфирование продолжают при температуре около 100°C в течение 6—

8 час. при непрерывном перемешивании. Затем сульфированная масса охлаждается до 75—80° С и к ней добавляется дистиллированная вода до получения раствора с пл. 1,3—1,4 для предупреждения затвердевания массы при дальнейшем охлаждении.

Полученная таким образом парафенолсульфонокислота содержит избыток непрореагировавшей серной кислоты. Для удаления ее к разбавленному вдвое раствору сульфированной массы добавляется углекислый кальций в порошке из расчета 1,03 кг на 1 кг избыточной серной кислоты, количество которой в растворе определяется химическим анализом. После суточного отстаивания раствор освобождается от осадка декантированием и анализируется на содержание парафенолсульфоновой кислоты.

Для получения свинцовой соли парафенолсульфоновой кислоты $(C_6H_4OHSO_3)_2Pb$ последняя разбавляется дистиллированной водой до концентрации, равной 1,5 н. раствора, и нагревается до температуры 70° С. После этого к раствору добавляется небольшими порциями при перемешивании углекислый свинец. Количество углекислого свинца, потребного для получения 1 г-экв парафенолсульфонового свинца, составляет 133,6 г $PbCO_3$ или 129,3 г $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$.

Реакция протекает по уравнению:



Оловянная соль фенолсульфоновой кислоты готовится двумя способами: электрохимическим или химическим.

При электрохимическом способе насыщение парафенолсульфоновой кислоты оловом производится путем анодного растворения металлического олова с разделением католита и анолита при помощи керамической пористой диафрагмы. В качестве анолита применяется раствор парафенолсульфонокислоты требуемой концентрации, а католитом служит тот же раствор фенолсульфоновой кислоты или фенолсульфонокислого калия. Катодом служит железный стержень диаметром 2 мм.

Растворение олова производится при комнатной температуре и анодной плотности тока 2 а/дм². Тео-

ретически за 1 *а-час* должно раствориться около 2 г олова; практически для насыщения раствора оловом требуется большее количество электричества вследствие потерь металла при выделении его на катоде в виде губки.

При химическом способе получения оловянного электролита применяется чистое хлористое олово, из которого сначала получают гидроокись олова. Свежеосажденную гидроокись олова отфильтровывают и тщательно промывают до полного удаления ионов хлора. Промытый осадок растворяют в 1,5 н. растворе фенолсульфоновой кислоты.

Для приготовления 1 л нормального раствора фенолсульфонокислого олова требуется 76,5 г гидроокиси олова или 94,5 г хлористого олова и 40 г едкого натра. Осаждение сплава может вестись как с раздельными анодами, так и с анодами из сплавов. Однако в ваннах большой производительности предпочтительнее работать с раздельными анодами, так как в этом случае удается уравнивать катодный и анодный выходы по току и, следовательно, сохранить постоянным требуемый состав электролита.

В качестве материалов для изготовления промежуточных емкостей и электролизных ванн может быть применен винипласт и некоторые другие пластические массы. Широко используется также гуммированные ванны.

Рассмотрим некоторые частные случаи осаждения сплава свинец—олово.

Для покрытия вкладышей подшипников из свинцовой бронзы свинцовооловянным сплавом, содержащим 5—11% Sn, применяется следующий электролит и режим:

Свинец борфтористоводородный $Pb(BF_4)_2$. . .	50—60 г/л
Олово борфтористоводородное $Sn(BF_4)_2$. . .	4,5—11 г/л
Желатина	1 г/л
Кислота борфтористоводородная HBF_4	100—140 г/л
Катодная плотность тока	2 а/д.м. ²
Анодная плотность тока	1—2 а/д.м. ²
Температура	18—25° С

Аноды используются свинцовые. Корректирование ванны оловом производится периодической проработкой электролита с оловянными анодами. Катодами

при этом служат стальные прутки, помещаемые в бязевые чехлы.

Покрытие поверхности скольжения коренных вкладышей двигателя М-50 сплавом ПОС-5-11 показывает, что нанесение свинцовооловянного гальванического сплава взамен свинцовистой бронзы улучшает работу вкладыша в условиях сухого или полусухого трения (исключается растрескивание и отслаивание сплава).

Но следует иметь в виду, что при покрытии сплавом баббита и бронз, имеющих в своем составе олово, трудно обеспечить хорошую сцепляемость покрытия с основой из-за контактного вытеснения оловом свинца из раствора.

В этом случае рекомендуется следующий состав и режим работы:

Фенолсульфоновый свинец $Pb(C_6H_4OH SO_3)_2$	100—130 г/л
Фенолсульфоновое олово $Sn(C_6H_4OH SO_3)_2$	25 г/л
Фенолсульфоновая кислота $C_6H_4(SO_3H)OH$	60—90 г/л
Желатина	2 г/л
Плотность тока на катоде и на аноде	1—2 а/дм ²
Температура	20—40° С
Аноды	Сплав свинец—олово (10% Sn)

Катодный осадок содержит от 8 до 12% олова, остальное — свинец.

Для покрытия радиаторных трубок двигателей внутреннего сгорания свинцовооловянным сплавом, содержащим 18—25% Sn, для последующего спекания трубок с пластинами применяется следующий электролит и режим процесса:

Свинец борфтористоводородный $Pb(BF_4)_2$	50—60 г/л
Олово борфтористоводородное $Sn(BF_4)_2$	20—25 г/л
Кислота борфтористоводородная HBF_4	100—150 г/л
Клей столярный	1 г/л
Катодная плотность тока	4,5 а/дм ²
Температура	18—45° С
Время покрытия трубок	3—5 мин.
Выходы по току на катоде и на аноде	100%

Свинцовые и оловянные аноды завешиваются раздельно.

Токовые нагрузки распределены так, что на оловянные аноды приходится 30%, а на свинцовые — 70% от суммарного тока на ванну.

Применяемая схема электролиза с отдельными анодами позволяет двойным образом корректировать и регулировать процесс: изменением общей анодной плотности тока, что достигается уменьшением количества анодов (свинцовых или оловянных), или изменением анодных плотностей тока отдельных свинцовых и оловянных анодов, что достигается путем изменения токовых нагрузок на аноды.

Осаждение свинцовооловянных сплавов с высоким содержанием олова (30—60%) получило распространение для улучшения пайки стальных деталей и деталей из медных сплавов в радиотехнической и электро-технической промышленности.

В качестве примера приведем состав фторборатного электролита, применяемого для осаждения сплава ПОС-40, и режим работы:

Свинец	40—50 г/л
Олово	40—50 г/л
Борфтористоводородная кислота HBF_4	40—75 г/л
Борная кислота H_3BO_3	25—35 г/л
Клей	3—5 г/л
Температура	18—25°С
Катодная плотность тока	0,8—1 а/дм ²
Анодная плотность тока	1 а/дм ²
Аноды	Сплав из олова со свинцом

Из других электролитов для осаждения сплава свинец—олово весьма перспективным является пирофосфатный электролит. Из него могут быть получены мелкокристаллические осадки свинцовооловянного сплава с хорошим сцеплением с основой. По сравнению с фторборатным электролитом рассеивающая способность его выше. Кроме того, пирофосфатный электролит неагрессивен и прост в приготовлении [1].

Состав электролита и режим процесса для осаждения сплава следующие:

Пирофосфат олова $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	20 г/л
Свинец азотнокислый $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	15—20 г/л
Пирофосфат натрия $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	120 г/л
pH	9 г/л
Катодная плотность тока	0,5—4 а/дм ²
Анодная плотность тока	0,1—1 а/дм ²
Катодный выход по току	95—100%

Процесс ведут при нагреве электролита до 60°С и сильном перемешивании.

Содержание олова в сплаве увеличивается с повышением плотности тока и температуры.

Для приведенного состава электролита и условий электролиза при плотности тока 2 а/дм² содержание олова в сплаве составляет 10%.

Анодный процесс протекает без затруднений.

2. Покрытие сплавом свинец—олово—цинк

Введение третьего компонента в свинцовооловянный сплав позволяет улучшить защитные, антифрикционные и другие свойства покрытий. В качестве третьего компонента применяют цинк, сурьму, медь. Сплавы Pb—Sn—Zn, Pb—Sn—Sb и Pb—Sn—Cu используются в отечественной и зарубежной промышленности.

В поисках более надежных покрытий, а также для снижения расхода олова для деталей двигателей предложено покрытие тройным сплавом: 91—93,5% Pb, 6—8% Sn и 0,5—1% Zn.

Большое количество деталей двигателей внутреннего сгорания работает в условиях воздействия нагретых до температуры 100°С дизельного топлива и масла. Применение свинцовых и цинковых покрытий для таких деталей неэффективно вследствие их низкой коррозионной стойкости по отношению к органическим кислотам дизельного топлива при повышенной температуре. Оловянные и кадмиевые покрытия в этих условиях более надежно защищают стальные детали от коррозии. Однако олово и кадмий относятся к числу дефицитных и дорогостоящих металлов.

Покрытие сплавом Pb—Sn—Zn имеет наиболее высокую коррозионную стойкость при содержании цинка не свыше 1%. В этом случае защитные свойства покрытия в условиях эксплуатации дизелей выше, чем у оловянных и свинцовых покрытий, а коррозионная стойкость их выше, чем у цинковых и кадмиевых.

Покрытие сплавом Pb—Sn—Zn производится во фторборатном электролите, содержащем борфтористоводородные свинец, олово и цинк, свободную борфтористоводородную кислоту и добавку столярного клея. Концентрация свинца и олова в электро-

лите выбирается близкой к принятой в электролитах при осаждении свинцовооловянных сплавов, содержащих около 6% олова.

Для осаждения тройного сплава Pb—Sn—Zn рекомендуется следующий состав электролита и режим процесса:

Свинец	30—50 г/л
Олово	5—7 г/л
Цинк	0,3—0,6 г/л
Кислота борфтористоводородная HBF_4	45—180 г/л
Катодная плотность тока	1—1,5 а/д.м ²
Температура	18—25° С
Аноды	Сплав из 93,25% Pb, 6% Sn и 0,75% Zn
Скорость наращивания покрытия	3—5 мкм в течение 6—9 мин.

3. Покрытие сплавом свинец—олово—медь

Для покрытия вкладышей подшипников рекомендуется тройной сплав свинец—олово—медь, обеспечивающий хорошую их прирабатываемость.

Для покрытия подшипников рекомендуется следующий фторборатный электролит и режим работы:

Свинец	40 г/л
Олово	6 г/л
Медь	0,4 г/л
Кислота борфтористоводородная HBF_4	До 200 г/л
Клей столярный	1 г/л
рН	0,4—0,7
Катодная плотность тока	1—1,5 а/д.м ²
Температура	18—25° С
Аноды	Сплав из 92,5% Pb и 7,5% Sn

Осажденный сплав содержит 90—93% Pb, 6—9% Sn и 0,75—1% Cu.

В зарубежной практике находит применение тройной сплав, содержащий 90% Pb, 8% Sn и 2% Cu. Осаждение сплава ведется также во фторборатном электролите с анодами из свинцовооловянного сплава. Концентрация меди в электролите поддерживается введением борфтористоводородной меди. В электролит вводится также желатина.

4. Покрытие сплавом свинец—олово—сурьма

Сурьма вводится в свинцовооловянный сплав для того же, что и медь, т. е. для улучшения антифрикционных свойств покрытия. Добавление к сплаву 5—7% Sb делает его более стойким против эрозии и истирания, чем сплав Pb—Sn.

Осаждение тройного сплава Pb—Sn—Sb производится во фторборатных электролитах. Для осаждения сплава, содержащего 82% Pb, 11% Sn и 7% Sb, применяется следующий электролит и режим работы:

Свинец борфтористоводородный $Pb(BF_4)_2$	100 г/л
Олово борфтористоводородное $Sn(BF_4)_2$	30 г/л
Сурьма борфтористоводородная $Sb(BF_4)_2$	6 г/л
Кислота борфтористоводородная HBF_4	80 г/л
Кислота борная H_3BO_3	25 г/л
Гидрохинон	0,5 г/л
Пептон	15 г/л
Температура	25°С
Катодная плотность тока	4 а/д.м ²
Аноды	Сплав из 88% Pb и 12% Sn

Рекомендуется слабое перемешивание электролита.

Сурьма в электролит может вводиться химическим или электрохимическим способом.

Покрытие, содержащее 93—94,5% Pb, 0,5—1% Sn и 5—6% Sb, целесообразно применять для улучшения антифрикционных свойств вкладышей подшипников, имеющих пористое хромовое покрытие. Покрытие сплавом указанного состава толщиной 20—30 мкм улучшает прирабатываемость хромированных вкладышей и повышает их коррозионную стойкость.

5. Покрытие сплавом свинец—индий

Улучшение антифрикционных свойств вкладышей подшипников, работающих в условиях повышенных удельных давлений и скоростей скольжения, успешно достигается применением покрытия из двухкомпонентного сплава Pb—In.

Покрытие сплавом Pb—In получило промышленное применение в машиностроении как за границей, так и у нас в стране.

Покрытие вкладышей подшипников сплавом Pb—In может осуществляться электрохимическим или гальванотермическим способом. Электрохимический способ, обеспечивая постоянство состава покрытия по всей его толщине, имеет преимущество по сравнению с гальванотермическим.

При гальванотермическом способе на свинцовый подслоя осаждается индиевое покрытие в количестве 4% от веса подслоя. Полученное покрытие подвергается термообработке в масляной ванне при температуре 150—200°С. В результате взаимной диффузии индия и свинца образуется сплав.

Поверхностные слои гальванотермического покрытия имеют более высокое содержание индия, достигающее приблизительно до 15%. Слои покрытия, прилегающие к поверхности металла вкладыша, имеют пониженное содержание индия и по своим свойствам приближаются к свойствам чистого свинца. Поэтому, когда при приработке вкладыша подшипника слой сплава с высоким содержанием индия изнашивается, возможно дальнейшее коррозионное разрушение в смазочных маслах нижних слоев покрытия.

Электролитическое покрытие сплавом Pb—In в силу своей однородности по всей толщине слоя исключает возможность избирательного коррозионного разрушения.

Покрытие сплавом Pb—In электрохимическим способом рекомендуется производить во фторборатном электролите.

Рекомендован следующий технологический процесс осаждения сплава Pb—In, содержащего 10—12% In. Состав электролита и режим процесса при этом следующие:

Свинец	80—100 г/л
Индий	20—25 г/л
Кислота борфтористоводородная HBF_4	10—20 г/л
Плотность тока	1—3 а/д.м ²
Температура	18—25°С

Фторборатный электролит для покрытия свинцово-индиевым сплавом получают химическим растворением в растворе HBF_4 углекислого свинца или свинцового глета. Индий в электролит вводится химическим или электрохимическим способом. .он

При химическом способе на 1 г индия, подлежащего растворению, в раствор борфтористоводородной кислоты с целью ускорения реакции растворения индия добавляют 1—2 мл 30-процентной H_2O_2 . Химическое растворение индия ведется при подогреве раствора для ускорения процесса и удаления избытка H_2O_2 , оказывающей вредное влияние на дальнейшую работу электролита.

Электрохимическое насыщение электролита индием до требуемой концентрации осуществляется анодным растворением индия при плотности тока 5 a/dm^2 .

6. Покрытие сплавом свинец—таллий

В настоящее время ведутся работы по замене дефицитного и дорогого индия более дешевым таллием. Кроме того, при замене сплава Pb—In сплавом Pb—Tl повышается теплостойкость подшипников.

Для покрытий Pb—Tl рекомендован следующий перхлоратный электролит и режим электролиза:

Свинец	24 г/л
Таллий	35 г/л
Хлорная кислота (свободная) $HClO_4$	10 г/л
Пептон	10 г/л
Клей столярный	10 г/л
Выход по току	100%
Температура	18—25° С
Аноды	Сплав из Pb—Tl с 15% таллия

Состав осаждающегося сплава сильно зависит от применяемой плотности тока.

При катодной плотности тока 0,1 a/dm^2 осаждаются покрытия, содержащие 12,5% Tl, при плотности тока 0,45 a/dm^2 — сплав с 25% Tl и при плотности тока 1 a/dm^2 — сплав с 40% Tl. Растворы перхлората свинца и таллия готовятся растворением углекислых солей этих металлов в хлорной кислоте.

Раствор перхлората таллия можно готовить и анодным растворением металлического таллия в хлорной кислоте.

АНАЛИЗЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ПОКРЫТИЙ

1. Анализ фторборатного электролита для осаждения сплава свинец—олово и анализ покрытия

Определение свободной HBF_4

5 мл электролита помещают в коническую колбу на 100 мл, добавляют воду до 50 мл, 10 капель тропеолина 00 (0,1-процентный раствор) и титруют 1 н. раствором NaOH до перехода розовой окраски в желтую или до появления белой мути.

Содержание HBF_4 подсчитывается по формуле:

$$\text{HBF}_4 = \frac{a \cdot n \cdot 87,8}{n} \text{ г/л},$$

где a — количество раствора NaOH, затраченное на титрование, мл;

n — нормальность раствора NaOH;

n — количество электролита, взятое для титрования, мл;

87,8 — коэффициент пересчета на HBF_4 .

Определение свободной H_3BO_3

5 мл электролита в конической колбе на 250 мл разбавляют водой до 50 мл, добавляют 4 капли фенолфталеина и 5-процентный раствор NaOH до появления исчезающей красной окраски. Затем раствор с осадком гидратов переносят в мерную колбу на 250 мл, доливают водой до метки, взбалтывают и фильтруют в сухую колбу через складчатый фильтр с кашицей (осадок на фильтре не промывают). После этого 50 мл фильтрата (1 мл электролита) в конической колбе на 250 мл нейтрализуют, предварительно добавив еще 3 капли фенолфталеина, 0,1 н. раствором HCl до обесцвечивания, приливают 15 мл глицерина и титруют 0,1 н. раствором NaOH до розовой окраски.

Подсчет содержания борной кислоты производится по формуле:

$$\text{H}_3\text{BO}_3 = \frac{a \cdot n \cdot 61,84}{n} \text{ г/л},$$

где a — количество раствора NaOH, затраченное на титрование, мл;

- н. — нормальность раствора NaOH;
 n — количество электролита, взятое на титрование, мл;
 61,84 — коэффициент пересчета на H₃BO₃.

Определение двухвалентного олова

5 мл электролита помещают в коническую колбу на 250 мл, туда же добавляют 20 мл 10-процентного раствора H₂SO₄ (для осаждения свинца), 20 мл воды и 10 мл насыщенного раствора NaHCO₃. Раствор быстро титруют 0,1 н. раствором йода в присутствии крахмала до появления синей окраски.

Формула подсчета содержания олова следующая:

$$Sp = \frac{a \cdot n \cdot 59,35}{n} \text{ г/л,}$$

где a — количество раствора йода, пошедшее на титрование, мл;

n — количество электролита, взятое для анализа, мл;

н. — нормальность раствора йода;

59,35 — коэффициент пересчета на Sn.

Определение общего количества олова

Определение суммарного количества олова производится по той же методике, что и при анализе электролита бронзирования кипячением с металлическим свинцом для восстановления четырехвалентного олова.

Определение свинца

Для определения свинца применяют весовой, объемный или потенциометрический метод.

Весовой метод. 5 мл электролита помещают в стаканчик на 100 мл, добавляют 30 мл воды, 10 мл H₂SO₄ (5-процентный раствор) и 30 мл спирта. Выпавший осадок после отстаивания в течение 2 час. отфильтровывают через стеклянный фильтр Шотта (№ 3), 3—5 раз промывают холодной водой, затем спиртом и высушивают при 110° С.

Содержание свинца подсчитывается по формуле:

$$Pb = \frac{a \cdot 0,6832 \cdot 1000}{n} \text{ г/л,}$$

где a — привес осадка $PbSO_4$, г;
 n — количество электролита, взятое для анализа, мл;

0,6832 — коэффициент пересчета на Pb.

Объемный метод. Осадок $PbSO_4$, полученный осаждением серной кислотой, как описано в предыдущем случае, переносят в стакан и при нагревании растворяют в 5 мл смеси винной кислоты с КОН (100 г винной кислоты растворяют в 50 мл воды, затем добавляют 200 г КОН и после охлаждения доводят водой до 1 л). Затем добавляют 10 мл воды, нагревают еще 5—10 мин., после чего разбавляют водой до 75 мл, добавляют индикатор метилтимол синий и по каплям HCl (1 : 1) до перехода окраски раствора из фиолетовой в голубую (рН 6—7).

Гидроокись свинца, которая может при этом выпасть, не мешает определению. Затем добавляют 1 г уротропина и титруют 0,05 н. раствором трилона Б. Вблизи эквивалентной точки гидроокись свинца растворяется, и раствор приобретает фиолетовую окраску, после чего титруют уже медленно до неизменяющегося лимонно-желтого цвета.

Подсчет содержания свинца производится по формуле:

$$Pb = \frac{a \cdot T_{Pb} \cdot 1000}{n} \text{ г/л,}$$

где a — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование, мл;

T_{Pb} — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах Pb;

n — количество электролита, взятое для анализа, мл.

Титр раствора трилона Б определяется по стандартному раствору азотнокислого свинца.

Потенциометрический метод. 5 мл электролита помещают в стаканчик на 100 мл, добавляют 10 мл HNO_3 (1,4) и кипятят для выделения метаоловянной кислоты. Затем приливают 30 мл воды и переносят раствор с осадком в стакан для титрования.

Титрование производится с амальгамным индикаторным электродом, который готовится растворением 30 вес. % свинцовой стружки в ртути. 1 мл электролита разбавляется водой до 50 мл и переносится в стаканчик на 100 мл, в который налито 10 мл ртутно-свинцовой амальгамы. В амальгаму вводится электрический контакт в виде стеклянной трубки с впаянной платиновой проволокой. Контакт соединяется с минусом потенциометра. В качестве электрода сравнения берется каломелевый полуэлемент, соединяющийся через электролитический ключ с исследуемым раствором. Электролитический ключ готовится на основе азотнокислого аммония с агар-агаром.

Вывод каломелевого полуэлемента соединяется с плюсом потенциометра. Титрование ведется раствором Na_2SO_4 (100 г/л), титр которого устанавливается любым способом, например по барю. После каждого добавления раствора Na_2SO_4 фиксируется э. д. с. ячейки. Конец титрования определяется по скачку потенциала.

Подсчет содержания свинца производится по формуле:

$$\text{Pb} = \frac{c \cdot a \cdot 1,458}{n} \text{ г/л},$$

где c — концентрация Na_2SO_4 , г/л;
 a — количество Na_2SO_4 , соответствующее скачку потенциала, мл;
 n — количество электролита, взятое на титрование, мл;
 1,458 — коэффициент пересчета на Pb.

Анализ покрытия свинец—олово

При анализе состава покрытий на свинец пользуются потенциометрическим или весовым методом, как описано при анализе электролита.

Потенциометрический метод. Для анализа сплав осаждают на хромированную стальную пластинку или пластинку из нержавеющей стали. Осадок отделяют от пластинки и около 0,5 г его в стаканчике на 150 мл растворяют при нагревании в 20—25 мл HNO_3 (1:1) до прекращения выделения бурых паров окислов азота.

Затем добавляют 30 мл дистиллированной воды. Четырехвалентное олово в виде осадка метаоловянной кислоты определению не мешает. Раствор переносят в стаканчик для титрования емкостью 100 мл, в который налито 10 мл ртутносвинцовой амальгамы. Далее титрование ведут, как описано при анализе электролита для свинцевания.

Содержание свинца в сплаве подсчитывается по формуле:

$$Pb = 0,1458 \frac{c \cdot a}{n} \%,$$

где c — концентрация раствора Na_2SO_4 , г/л;
 a — количество Na_2SO_4 , соответствующее скачку потенциала, мл;
 n — навеска сплава, г;
 0,1458 — коэффициент пересчета на Pb.

Определение олова

Весовой метод. Навеску сплава около 0,5 г растворяют 5 мл HNO_3 (1,4), кипятят для удаления окислов азота, затем прибавляют 20 мл HNO_3 (1:4). Осадок метаоловянной кислоты отстаивают в течение 2—3 час., затем фильтруют через плотный фильтр с кашицей из бумажной массы и 5—6 раз промывают горячей водой. Фильтр с осадком подсушивают и прокаливают при температуре 500—600° С до постоянного веса.

Содержание олова подсчитывается по формуле:

$$Sn = \frac{a \cdot 0,787 \cdot 100}{C} \%,$$

где a — вес осадка SnO_2 , г;
 C — навеска сплава, г;
 0,787 — коэффициент пересчета на Sn.

2. Анализ фторборатного электролита для осаждения сплава свинец—олово—цинк и анализ покрытия

Определение свинца

Весовой метод. Определение свинца производится по методике, приведенной при анализе фторборатного электролита для осаждения сплава Pb—Sn

и может быть закончено объемным способом — титрованием трилоном Б после растворения осадка $PbSO_4$.

Потенциометрический метод. Титрование с амальгамным индикаторным электродом раствором Na_2SO_4 , по методике, приведенной при анализе фторборатного электролита для осаждения сплава $Pb-Sn$.

Определение олова

Определение двухвалентного и общего количества олова производится по методике, приведенной при анализе борфтористоводородного электролита для осаждения сплава $Pb-Sn$.

Определение цинка

5 мл электролита помещают в стаканчик на 100 мл, добавляют 5 мл H_2SO_4 (1,84) и выпаривают почти досуха при выделении густых паров SO_3 . Затем остаток растворяют в холодной воде, нагревают раствор с осадком $PbSO_4$ и отстаивают в течение 1 часа, после чего отфильтровывают через плотный фильтр, промывая последний холодной водой. Фильтрат после отделения $PbSO_4$ и промывные воды собирают в коническую колбу на 250 мл, добавляют 20 мл 5-процентного раствора NaF и кипятят 2—3 мин.

После охлаждения приливают точно отмеренный 0,02 н. раствор трилона Б в количестве, необходимом для связывания всего цинка с избытком 3—5 мл. Затем пробу нейтрализуют 10-процентным раствором $NaOH$ в присутствии 1—2 капель метилоранжа до появления желтой окраски, добавляют 10 мл буферной смеси (54 г NH_4Cl + 350 мл 25-процентной NH_4OH в 1 л), 0,5 мл индикатора хромогена черного, воду до 200 мл и титруют избыток трилона Б 0,02 н. раствором $ZnSO_4$ до перехода синей окраски в фиолетовую.

Содержание цинка рассчитывается по формуле:

$$Zn = \frac{(a-l \cdot b) \cdot T_{Zn} \cdot 1000}{n} \text{ г/л,}$$

где a — количество прилитого раствора трилона Б, мл;

- b — количество раствора $ZnSO_4$, пошедшего на обратное титрование, *мл*;
 l — соотношение между растворами $ZnSO_4$ и трилона Б;
 T_{Zn} — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах Zn;
 n — количество электролита, взятое для анализа, *мл*.

Определение свободной HBF_4 и H_3BO_3

Анализ производится по методике, приведенной при анализе борфтористоводородного электролита для осаждения сплава Pb—Sn.

Анализ покрытия свинец—олово—цинк

Навеску сплава 0,5 г растворяют в азотной кислоте (1:1), упаривают до малого объема и затем добавляют 20 мл HNO_3 (1:4). Осадок метаоловянной кислоты отстаивают в течение 1—2 час., затем фильтруют через плотный фильтр с кашицей из бумажной массы и промывают горячей водой. Фильтрат сохраняют для определения свинца и цинка. Фильтр с осадком подсушивают и прокаливают при 500—600° С.

Содержание олова подсчитывается по формуле:

$$Sn = \frac{a \cdot 0,787 \cdot 100}{n} \%,$$

где a — вес осадка SnO_2 , г;
 0,787 — коэффициент пересчета на Sn;
 n — навеска сплава, г.

Определение свинца и цинка в покрытии производится из фильтрата после отделения олова по методике, приведенной выше при анализе электролита (см. стр. 106).

Содержание свинца и цинка подсчитывается по формулам:

$$Pb = \frac{m \cdot 0,6832 \cdot 100}{n} \%,$$

где m — вес осадка $PbSO_4$, г;
 0,6832 — коэффициент пересчета на Pb;
 n — навеска сплава, взятая для анализа, г.

$$Z_{\text{п}} = \frac{(a-l \cdot b) \cdot T_{\text{Zn}} \cdot 100}{n} \%,$$

где a — количество прилитого раствора трилона Б, *мл*;

b — количество раствора ZnSO_4 , пошедшее на обратное титрование, *мл*;

l — соотношение между растворами ZnSO_4 и трилона Б;

T_{Zn} — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах Zn ;

n — навеска сплава, взятая для анализа, *г*.

3. Анализ фторборатного электролита для осаждения сплава свинец—олово—медь и анализ покрытия

Определение свинца

Анализ производится по методике, приведенной при анализе борфтористоводородного электролита для осаждения сплава Pb—Sn (потенциометрический и трилонометрический методы после растворения осадка PbSO_4).

Определение олова

Анализ производится по той же методике.

Определение меди

Электроаналитический метод с одновременным определением свинца. 5 *мл* электролита помещают в стаканчик на 150 *мл*, добавляют 5 *мл* H_2SO_4 (1,84) и нагревают до выделения паров SO_3 . После охлаждения разбавляют водой до 100 *мл*, добавляют 1—2 *мл* HNO_3 (1,4), нагревают до 60°С и проводят электролиз с платиновыми сетчатыми электродами при силе тока 1,5—2 *а* до полного выделения меди после прибавления к пробе 15—20 *мл* воды. На катоде при этом выделяется медь, а на аноде — свинец в виде PbO_2 .

Подсчет содержания меди и свинца производится по формулам:

$$\text{Cu} = \frac{a \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

где a — вес осадка меди на катоде, г;
 n — количество электролита, взятое для анализа, мл;

$$\text{Pb} = \frac{b \cdot 0,866 \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

где b — вес осадка PbO_2 на аноде, г;
0,866 — коэффициент пересчета на Pb;
 n — количество электролита, взятое для анализа, мл.

Иодометрический метод. Фильтрат после отделения свинца в виде PbSO_4 (см. определение цинка в борфтористоводородном электролите для осаждения сплава Pb—Sn—Zn) помещается в коническую колбу на 250 мл, добавляется 10 мл 10-процентного раствора KI и через 5 мин. титруют выделившийся йод 0,02 н. раствором гипосульфита в присутствии крахмала до обесцвечивания.

Содержание меди определяется по формуле:

$$\text{Cu} = \frac{a \cdot n \cdot 63,54}{n} \text{ г/л},$$

где a — количество раствора гипосульфита, затраченное на титрование, мл;
 n — нормальность раствора гипосульфита;
63,54 — коэффициент пересчета на Cu;
 n — количество электролита, взятое для анализа, мл.

Трилонометрический метод. Фильтрат после отделения свинца в виде PbSO_4 переносят в коническую колбу на 250 мл, приливают 20 мл 5-процентного раствора NaF, нагревают до кипения и после охлаждения нейтрализуют в присутствии 1—2 капель метилрота 10-процентным раствором NaOH до появления желтой окраски. Далее добавляют щепотку мурексида и аммиак до желто-зеленого окрашивания, после чего титруют 0,02 н. раствором трилопа Б до перехода окраски в вишнево-фиолетовую (см. стр. 72).

Определение свободной HBF_4

Производится по методике, приведенной при анализе борфтористоводородного электролита для осаждения сплава Pb—Sn .

Анализ покрытия свинец—олово—медь

Определение олова и свинца в покрытиях сплавом Pb—Sn—Cu производят по методике, приведенной для покрытий сплавом Pb—Sn—Zn .

Кроме того, медь и свинец могут быть определены одновременно электроаналитическим способом в фильтрате после отделения олова в виде метаоловянной кислоты. Для этого в фильтрат добавляют 5 мл H_2SO_4 (1,84) и проводят электролиз, как описано выше в методике при анализе электролита на Pb и Cu электроаналитическим методом.

Медь может быть определена трилометрическим способом. Навеску сплава 0,5 г растворяют в HNO_3 (1 : 1), упаривают до малого объема, добавляют 5 мл H_2SO_4 и выпаривают до густых паров SO_3 , почти до суха. Остаток растворяют в холодной воде, подогревают до кипения и отстаивают в течение 1 часа. Затем осадок PbSO_4 отфильтровывают через плотный фильтр и промывают холодной водой.

Фильтрат после отделения свинца переносят в коническую колбу на 250 мл и дальше ведут определение, как описано при анализе электролита на медь (трилометрический метод).

4. Анализ фторборатного электролита для осаждения сплава свинец—олово—сурьма и анализ покрытия

Определение свинца

Объемный способ. 5 мл электролита переносят в коническую колбу на 250 мл, разбавляют водой до 50 мл и добавляют для окисления олова и сурьмы по каплям 0,05 н. раствор KMnO_4 до появления розовой окраски раствора. Затем раствор нейтрализуют до появления мути, которую растворяют добавлением по каплям HNO_3 (1 : 10), и, перелив в

мерную колбу на 200 мл, осаждают свинец раствором хромата калия (0,1 н.), добавляя последний в избытке (50 мл). Раствор с осадком хромата свинца доливают водой до метки, тщательно перемешивают и после отстаивания осадка фильтруют через плотный фильтр в сухую мерную колбу на 100 мл.

100 мл фильтрата переносят в коническую колбу на 250 мл, прибавляют 10 мл H_2SO_4 (1:2), 1—2 капли индикатора ортофенантролина и титруют 0,1 н. раствором $FeSO_4$ до перехода зеленой окраски раствора в красную.

Содержание свинца подсчитывается по формуле:

$$Pb = \frac{(a-2b \cdot l) \cdot T_{Pb} \cdot 1000}{n} \text{ г/л,}$$

где a — общее количество хромата калия, добавляемое к пробе, мл;

b — количество раствора $FeSO_4$, израсходованное на титрование избытка хромата, мл;

l — соотношение между растворами хромата калия и сульфата закисного железа;

T_{Pb} — титр раствора хромата калия, выраженный в граммах Pb;

n — количество электролита, взятое для анализа, мл.

Весовой и трилометрический методы. Определение производится по методике, приведенной при анализе борфтористоводородного электролита для осаждения сплава Pb—Sn, и может быть закончено объемным способом — титрованием трилоном Б после растворения осадка $PbSO_4$.

Определение сурьмы и двухвалентного олова

Производится методом потенциометрического титрования трехвалентной сурьмы раствором бромата калия, при этом в присутствии двухвалентного олова получают два скачка потенциала, соответствующие окислению олова (первый скачок) и окислению трехвалентной сурьмы (второй скачок).

10 мл электролита переносят в стакан для титрования, прибавляют 40 мл HCl (1,19) и 20 мл воды. Полученный раствор потенциометрически титруют броматом калия, применяя платиновый индикаторный

электрод и насыщенный каломелевый электрод сравнения.

Содержание сурьмы подсчитывается по формуле:

$$\text{Sb} = \frac{(a-b) \cdot T_{\text{Sb}} \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

где a — количество раствора KBrO_3 , затраченное на титрование до второго скачка потенциала, *мл*;

b — количество раствора KBrO_3 , затраченное на титрование до первого скачка потенциала, *мл*;

T_{Sb} — титр раствора KBrO_3 (0,05 н.), выраженный в граммах Sb ; при навеске KBrO_3 1,3915 г в 1 л получается точно 0,05 н. раствор, соответствующий 0,003044 г Sb ;

n — количество электролита, взятое для анализа, *мл*.

Содержание двухвалентного олова подсчитывается по формуле:

$$\text{Sn}^{2+} = \frac{b \cdot T_{\text{Sn}} \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

где b — количество KBrO_3 , затраченное на титрование до первого скачка потенциала, *мл*;

T_{Sn} — титр раствора KBrO_3 , выраженный в граммах Sn (для точно 0,05 н. раствора KBrO_3 $T_{\text{Sn}}=0,002967$);

n — количество электролита, взятое для анализа, *мл*.

Определение свободной HBF_4

Анализ производится по методике, приведенной для определения HBF_4 свобод в электролите для осаждения сплава Pb—Sn .

Анализ покрытия свинец—олово—сурьма

Навеску покрытия 0,5 г растворяют в HNO_3 (1 : 1), выпаривают до малого объема, затем разбавляют раствор с осадком HNO_3 (1 : 4) и доводят его до кипения. Осадок метаоловянной кислоты отстаивают в течение 1—2 час., затем фильтруют через плотный

фильтр с кашицей и промывают горячей водой. Фильтрат сохраняют для определения свинца. Фильтр с осадком подсушивают и прокаливают в виде SnO_2 (см. анализ покрытий Pb—Sn—Zn).

Для определения свинца фильтрат после отделения метаоловянной кислоты упаривают до малого объема, добавляют 5 мл H_2SO_4 (1,84) и выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 100 мл воды, добавляют 30 мл спирта, отстаивают осадок PbSO_4 в течение 1 часа, затем отфильтровывают через плотный фильтр или фильтр Шотта № 3 и промывают 1-процентной H_2SO_4 с добавлением спирта (1:1). Осадок PbSO_4 высушивают при 110°C (в случае применения фильтра Шотта) или прокаливают бумажный фильтр с осадком.

Содержание олова и свинца в покрытии подсчитывается по формулам:

$$\text{Sn} = \frac{a \cdot 0,787 \cdot 100}{n} \%,$$

где a — вес осадка SnO_2 , г;
 n — навеска сплава, г;
0,787 — коэффициент пересчета на Sn;

$$\text{Pb} = \frac{m \cdot 0,6832 \cdot 100}{n} \%,$$

где m — вес осадка PbSO_4 , г;
 n — навеска сплава, г;
0,6832 — коэффициент пересчета на Pb.

5. Анализ фторборатного электролита для осаждения сплава свинец—индий и анализ покрытия

Определение свинца

2 мл электролита переносят в стаканчик на 150 мл прибавляют 20 мл воды, 5 мл H_2SO_4 (1,84) и выпаривают до появления паров SO_3 . Охлажденную пробу разбавляют водой до 50 мл, добавляют 20 мл спирта и нагревают для растворения солей. Осадок PbSO_4 отстаивают в течение 2 час. и далее определяют свинец весовым или трилонометрическим способом, как указано при анализе сплава Pb—Sn.

Определение индия

Фильтрат после отделения свинца упаривают до малого объема, добавляют 1 мл HNO_3 (1,4) и затем продолжают упаривание до паров SO_3 . Охлажденную пробу разбавляют водой и затем определяют индий весовым (в виде гидрата) или амперометрическим методом.

Весовой метод. Разбавленную водой пробу нагревают до кипения и медленно добавляют аммиак (1:1), не допуская большого избытка последнего, кипятят в течение 1 мин., охлаждают до 50°C и фильтруют после добавления бумажной кашицы. Осадок промывают горячим 1-процентным раствором NH_4NO_3 с добавлением NH_4OH до слабого запаха и прокаливают при 900°C .

Содержание индия определяется по формуле:

$$I_{\text{п}} = \frac{a \cdot 0,8277 \cdot 1000}{n} \text{ г/л,}$$

где a — вес осадка In_2O_3 ;
0,8277 — коэффициент пересчета на индий;
 n — количество электролита, взятое для определения, мл.

Амперометрический метод. Титрование производится $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ с применением платинового электрода с каломелевым электродом сравнения. При титровании индий дает комплексное соединение состава $\text{In}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ в слабокислом растворе ($\text{pH}=5$).

Пробу, подготовленную, как описано при весовом методе, переносят в стаканчик на 150 мл и нейтрализуют 5-процентным раствором NaOH в присутствии метилоранжа до перехода красного окрашивания в желтое. Затем добавляют каплю HCl (1:1) до покраснения раствора и 1 г KCl . Пробу титруют 0,05 н. раствором $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ при перемешивании, установив движок реохорда на $-0,8$ в.

Содержание индия определяется по формуле:

$$I_{\text{п}} = \frac{a \cdot T_{\text{In}} \cdot 1000}{n} \text{ г/л,}$$

где a — количество раствора $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, затраченное на титрование, мл;
 n — количество электролита, взятое на титрование, мл;

T_{In} — титр раствора $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, выраженный в граммах In (он определяется по стандартному раствору металлического индия).

Определение свободного HBF_4

Определение борфтористоводородной кислоты производится по методике, приведенной при анализе электролита для осаждения сплава Pb—Sn.

Анализ покрытия свинец—индий

Навеску покрытия 0,1—0,2 г растворяют в HNO_3 (1:1) при нагревании, добавляют 3 мл H_2SO_4 (1,84), выпаривают до появления паров SO_3 и далее анализ на свинец и индий проводят так, как описано в анализе электролита.

IV. СПЛАВЫ ОЛОВА

ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

1. Покрытие сплавом олово—цинк

Сплав Sn—Zn отличается более высокими защитными свойствами в условиях атмосферной коррозии по сравнению с цинком. Его можно применять при высокой влажности и значительных колебаниях температуры. Известно, что цинковое покрытие при работе в тяжелых атмосферных условиях интенсивно растворяется, образуя основные соли. Оловянное покрытие противостоит атмосферным воздействиям, но является довольно пористым при толщине менее 25 мкм. А так как оно по отношению к стали является катодным покрытием, то эффективность защиты от коррозии будет зависеть от пористости покрытия. Применение сплава Sn—Zn позволяет реализовать положительные качества обоих металлов: снизить пористость и уменьшить скорость коррозии.

Наилучшей коррозионной устойчивостью обладает сплав, содержащий 20—25% цинка. Этот сплав электрохимически является слабо анодным по отношению к стали, а пористость его по сравнению с чистым оловом значительно ниже. Сплавы с большим содержанием цинка обладают меньшей коррозионной стойкостью, а при содержании в сплаве свыше 50% Zn по коррозионной стойкости они приближаются к чистому цинку.

При содержании в сплаве 10% цинка и меньше покрытие не имеет преимуществ перед оловянным, так как оно не защищает железо электрохимически от коррозии.

Сплав Sn—Zn с содержанием 20% цинка легко паяется и пригоден к пайке дольше, чем чистый цинк. Осадок может быть отполирован до высокой степени блеска, который он сохраняет продолжительное время.

Из растворов простых солей совместное осаждение олова и цинка практически затруднительно из-за большой разности потенциалов. Поэтому осаждение ведут из щелочно-цианистого электролита, где потенциалы этих металлов сближаются. Основными компонентами электролита являются станнат натрия, цианистый цинк, едкий натр и цианистый калий или натрий.

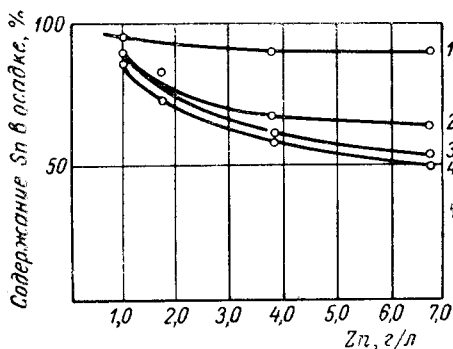


Рис. 32. Влияние различных факторов электролиза на состав катодного осадка олово—цинк:

катодная плотность тока: 1 — 1 а/дм²; 2 — 2 а/дм²; 3 — 3 а/дм²; 4 — 5 а/дм².

На химический состав осадка оказывают сильное влияние изменение концентрации цинка в электролите, концентрация едкого натра и цианистой щелочи, а также режим процесса (плотность тока и температура электролита). Зависимость состава осадков от концентрации цинка в электролите при различных плотностях тока дана на рис. 32 (содержание олова 35 г/л, NaOH — 10 г/л, KCN — 20 г/л). При плотности тока 2 а/дм² увеличение концентрации цинка в электролите с 1 до 2 г/л приводит к уменьшению содержания олова в покрытии на 5%. Это влияние еще сильнее проявляется с увеличением плотности тока.

Изменение содержания олова в электролите оказывает сравнительно небольшое влияние на состав осадков. При увеличении концентрации олова в электролите на 20 г/л (от 30 до 50 г/л) содержание этого металла в осадке увеличивается на 5%.

Влияние NaOH и KCN на осадок противоположно. С повышением концентрации едкого натра содержание цинка в осадке растет почти линейно, а с повышением свободного цианистого калия оно уменьшается.

На состав осадка и выход по току большое влияние оказывает температура. С понижением температуры электролита содержание олова в покрытии увеличивается, а выход по току падает.

Для осаждения сплава, содержащего 20—30% цинка, рекомендуется следующий электролит и режим работы:

Олово	26—36 г/л
Цинк	1,5—3 г/л
Едкий натр NaOH	10—12 г/л
Калий цианистый KCN	20—22 г/л
Катодная плотность тока	2—3 а/д.м ²
Анодная плотность тока	1—2 а/д.м ²
Температура	65—70° С
Выход по току	60—70%

В качестве анодов применяется сплав олово—цинк с содержанием последнего 20—30%. Аноды должны работать в запассивированном состоянии, поэтому перед началом электролиза их необходимо формировать при повышенной плотности тока. Возможно применение отдельных анодов при количественном отношении поверхностей $S_{Sn} : S_{Zn} = 5 : 1$.

Рекомендуется применять покрытия толщиной от 12 до 25 мкм. Для увеличения коррозионной стойкости осадки Sn—Zn пассивируют. Для этого можно применять 2-процентный раствор хромовой кислоты (20 г/л CrO_3 + 0,25 г/л H_2SO_4) при температуре раствора 60—70° С и продолжительности обработки 15—30 сек. или щелочной раствор хромата натрия (Na_2CrO_4 — 3 г/л, NaOH — 10 г/л, поверхностно-активная добавка ОП-7 — 5 г/л) при температуре 90° С и длительности пассивирования 5—10 сек.

Коррозионные испытания, выполненные в лаборатории электрохимии ЛТИ им. Ленсовета, показали, что при пассивировании в растворе бихромата аммония разница в коррозионной стойкости между пассивированными образцами и непассивированными практически мало ощутима. Влияние пассивной пленки

начинает сказываться лишь при содержании цинка более 25—30%.

В последние годы разработан новый нецианистый электролит для осаждения сплава олово—цинк на основе пирофосфата калия или натрия.

Электролит состоит из пирофосфатов олова и цинка, растворенных в избытке пирофосфата калия. Процесс ведут обычно при температуре 60°С и интенсивном перемешивании. Катодная плотность тока 0,5—4 а/дм².

2. Покрытие сплавом олово—никель

Покрытие сплавом, содержащим 50—65% олова и 35—50% никеля, имеет определенные преимущества перед хромовыми покрытиями, особенно там, где предъявляются повышенные требования в отношении декоративных свойств. Декоративное хромирование с подслоем меди и никеля может быть заменено сплавом Sn—Ni с одним медным подслоем без промежуточного никелирования.

Покрытие Sn—Ni при определенных условиях электролиза получается блестящим непосредственно из ванны без последующей полировки поверхности. По внешнему виду это покрытие в отличие от синеватого оттенка хрома и желтоватого оттенка никеля имеет бледно-розовый оттенок.

Сплав Sn—Ni может применяться взамен лужения, когда к покрытию предъявляются требования более высоких механических свойств, чем у оловянного покрытия.

Осадки Sn—Ni можно получать при электролизе растворов простых хлористых солей, однако для получения удовлетворительных по структуре покрытий нужно добавлять фториды.

Электролиты готовят путем растворения в воде хлористого никеля и последующего добавления к этому раствору фторидов натрия, аммония и хлористого олова. После введения примерно половинного количества фторидов раствор мутнеет (выпадают никелевые соли). При добавлении хлористого олова раствор вновь становится прозрачным, и при дальнейшем добавлении фторидов муть больше не появляется.

ЭТО

Условия электролитического осаждения сплава Sn—Ni детально изучены Н. Т. Кудрявцевым и К. М. Тютиной [33]. По данным этих исследователей, на качество осадка фторида натрия и аммония оказывают различное влияние. В присутствии фторида натрия осадки получаются матовыми и эластичными, а в присутствии фторида аммония — блестящими и хрупкими. Поверхность осадка из электролита с добавлением фторида аммония имеет слабовыраженные мелкие трещины. Количество трещин увеличивается с повышением концентрации NH_4F . В осадках, полученных в отсутствие NH_4F , таких трещин не обнаружено. При одновременном нахождении в электролите фторидов натрия и аммония осадки получаются блестящими и без видимых трещин.

Таким образом, кроме хлористого никеля и олова в состав электролита входят фтористый натрий и аммоний. По мере увеличения концентрации фтористых солей в электролите содержание олова в сплаве немного уменьшается, при этом изменение соотношения между фторидом натрия и фторидом аммония мало влияет на состав осадка.

Состав катодного осадка мало зависит от концентрации олова и никеля в электролите и сохраняется постоянным при изменении плотности тока от 0,5 до 4 а/дм^2 и при температуре 45—70° С.

Перемешивание электролита увеличивает допустимую плотность тока до 6 а/дм^2 без какого-либо изменения внешнего вида осадка. Кислотность электролита оказывает заметное влияние на внешний вид осадков сплава.

Наиболее широкий интервал плотности тока (1—4 а/дм^2), обеспечивающий получение блестящих осадков, соответствует рН 2—2,5 при температуре 50—70° С. При рН 4,5 блестящие осадки в тех же пределах плотностей тока могут быть получены при температуре 45—50° С, однако при указанном значении рН раствор обладает хорошими буферными свойствами. Дальнейшие испытания этого электролита показали, что при длительной работе из раствора выпадает осадок, который ухудшает качество покрытия. Поэтому более целесообразно все необходимое количество фторидов вводить в электролит в виде фтористого аммония или бифторида аммония.

Кроме того, в электролит для снижения внутренних напряжений вводится хлористый аммоний.

Для получения сплава, содержащего 65% олова и 35% никеля, наиболее пригодным является следующий раствор и режим осаждения:

Никель хлористый $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	250—300 г/л
Олово хлористое SnCl_2	40—50 г/л
Аммоний хлористый NH_4Cl	100 г/л
Аммоний фтористый NH_4F	60 г/л
pH	3,5—4,5
Температура	50—60° С
Катодная плотность тока	1 а/д.м ²
Выход по току	96—98%

В качестве анодов следует применять пластины из олова и никеля при соотношении их поверхностей 1:5 (поверхность оловянных анодов должна быть в 5 раз меньше поверхности никелевых анодов). Еще лучше применять аноды из сплава состава 30% Ni + 70% Sn, полученные термическим методом. Средняя анодная плотность тока 0,5—1 а/д.м².

Установлено, что рассеивающая способность оловоникелевого электролита несколько выше, чем электролита для блестящего никелирования. Испытания на пористость показали, что образцы, покрытые сплавом Sn—Ni толщиной 15 мкм на стали с подслоем меди толщиной 20 мкм, практически не имеют пор. Коррозионные испытания проводились в тумане 3-процентного раствора поваренной соли и в гидростате с переменным нагреванием и охлаждением при 100-процентной влажности.

Наибольшей стойкостью против коррозии обладают образцы полированной стали, покрытые сплавом толщиной от 15 мкм и выше с подслоем меди около 30 мкм. Изделия из меди и латуни можно покрывать сплавом толщиной 5—15 мкм в зависимости от условий эксплуатации.

Микротвердость осадков сплава Sn—Ni лежит в пределах 400—500 кг/мм². Износостойкость сплава в несколько раз выше износостойкости чистого никеля.

При определении спаиваемости покрытия было установлено, что свеженанесенное и выдержанное несколько месяцев покрытие паяется одинаково хорошо (припой ПОС-40 и ПОС-60; флюсы ЛТИ-1 и глицериновый).

После двухлетнего хранения прочность спая у покрытия олово—никель уменьшилась на 20%, а у оплавленного олова — на 60%. Опыт эксплуатации на одном из московских заводов производственной ванны объемом на 500 л в течение 2½ лет показал, что электролит устойчив в работе, а технологический процесс весьма прост [47].

Особенно целесообразным оказалось применение сплава олово—никель для покрытия арматуры различных неразъемных контактов, запрессовываемых в пластмассы.

Аналогично могут быть получены сплавы Sn—Co и Sn—Ni—Co. Возможно осаждение этих сплавов из пирофосфатных электролитов [1].

3. Покрытие сплавом олово—сурьма

Оловянные покрытия при пониженных температурах переходят из белой модификации в серую, или подвержены «оловянной чуме». Склонность оловянных покрытий к таким аллотропическим превращениям может быть понижена их оплавлением. Однако это не предотвращает полностью переход белой модификации олова в серую.

Известно, что термические сплавы олова с сурьмой с содержанием последней до 0,5% не подвержены «оловянной чуме». Поэтому применение оловянно-сурьмяных покрытий с небольшим содержанием сурьмы представляет значительный интерес. Н. Т. Кудрявцев рекомендует применять покрытие оловянносурьмяным сплавом, содержащим 5% Sb [33; 47].

Для нанесения оловянносурьмяного покрытия, содержащего приблизительно 5% сурьмы, рекомендуется следующий состав электролита и режим работы:

Олово сернокислое SnSO_4	45—55 г/л
Сурьма хлористая SbCl_3	0,3—0,4 г/л
Кислота серная H_2SO_4	100 г/л
Аммоний фтористый NH_4F	4—5 г/л
Клей столярный	0,5 г/л
Технический фенол	5 г/л
Катодная плотность тока	0,5—3 а/д.м ²
Температура	20—25° С
Выход по току	92—100%

Аноды применяются оловянные, их надо загружать в ванну перед началом работы. Убыль в элект-

ролите сурьмы восполняется введением в электролит раствора соли сурьмы.

Светло-серые осадки получаются при плотности тока в интервале $0,1—3 \text{ а/дм}^2$. Увеличение плотности тока в указанном интервале снижает содержание сурьмы в осадке с 7 до 2%. Повышение концентрации сурьмы в электролите от 0,2 до 2 г/л увеличивает содержание сурьмы в сплаве от 0,5 до 10—12%.

4. Покрытие сплавом олово—висмут

Предотвращение перехода белой модификации оловянного покрытия в серую достигается также легированием олова висмутом в количестве до 0,5—2%. Такое покрытие сохраняет способность к пайке после длительного хранения.

Соосаждение олова и висмута из сернокислых растворов осуществляется без комплексообразователей.

Электролит для покрытия оловянновисмутовым сплавом готовят из сернокислого оловянного электролита, добавляя к нему небольшое количество сернокислого висмута.

Наиболее плотные оловянновисмутовые покрытия светло-серого цвета выделяются при концентрации висмута 0,8 г/л в интервале плотностей тока. Увеличение концентрации сернокислого висмута вызывает повышение содержания висмута в покрытии; повышение плотности тока снижает содержание висмута в осадке.

Для осаждения покрытия, содержащего 1—2% Вi, рекомендуется следующий состав электролита и режим процесса:

Олово сернокислое SnSO_4	45—50 г/л
Висмут сернокислый $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$	1,5—2 г/л
Серная кислота H_2SO_4	100 г/л
Натрий хлористый NaCl	0,1—1 г/л
Формалин	5—10 мл/л
Смачивающая добавка ОП-10	10—15 г/л
Блескообразующая добавка *	5 мл/л
Катодная плотность тока	1—3 а/дм ²
Температура	25° С
Выход по току	95—100%

* Блескообразующая добавка представляет собой продукт конденсации в щелочной среде уксусного альдегида и ацетона.

Аноды применяются оловянные, их надо загружать в ванну перед началом процесса. Электролит интенсивно перемешивается.

АНАЛИЗЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ПОКРЫТИИ

1. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава олово—цинк и анализ покрытия

Определение олова

Олово определяется с помощью двух методов: весового и объемного.

Весовой метод. К 5 мл электролита добавляют 10 мл H_2SO_4 (1,84) и выпаривают для удаления хлора до появления паров SO_3 . Затем разбавляют водой до 50 мл, подщелачивают NH_4OH (до появления запаха аммиака) и, подогрев до кипения, добавляют 10 г NH_4NO_3 . После отстаивания в теченше 2—3 час. фильтруют через фильтр с кашицей, промывают горячим 2-процентным раствором NH_4NO_3 , подсушивают и прокаливают при температуре 500—600° С.

Подсчет общего содержания олова производится по формуле:

$$Sn = \frac{a \cdot 0,787 \cdot 1000}{n} \text{ г/л,}$$

где a — вес осадка SnO_2 , г;

n — количество электролита, взятое для анализа, мл;

0,787 — коэффициент пересчета на Sn.

Объемный метод. 5 мл электролита помещают в стаканчик на 150 мл, добавляют 5 мл 30-процентной H_2O_2 , 10 мл H_2SO_4 (1,84) и выпаривают до появления паров SO_3 . После охлаждения раствор немного разбавляют и переливают в коническую колбу на 250 мл. Затем приливают 100 мл HCl (1:1), опускают в раствор 10—15 очищенных пластинок свинца и далее определение ведут, как при анализе электролита бронзирования.

Определение цинка

Объемный способ с применением трилона Б. 5 мл электролита помещают в стаканчик на 100 мл, приливают 10 мл HCl (1,19) и 10 мин. кипятят для разложения цианидов. Затем пробу переливают в коническую колбу на 250 мл, добавляют 20 мл воды и 20 мл 5-процентного раствора NaF и кипятят 2—3 мин.

После охлаждения приливают точно отмеренный 0,1 н. раствор трилона Б в количестве, необходимом для связывания всего цинка, с избытком в 3—5 мл. Затем пробу нейтрализуют 10-процентным раствором NaOH в присутствии одной капли метилоранжа до появления желтой окраски, добавляют 10 мл буферной смеси (54 г NH₄Cl + 350 мл 25-процентного раствора NH₄OH + H₂O до 1 л), 0,5 г индикатора хромогена черного, воды до 200 мл и титруют избыток трилона Б 0,1 н. раствором ZnSO₄ до перехода синей окраски в фиолетовую.

Подсчет содержания цинка производится по формуле:

$$Zn = \frac{(a-l \cdot b) \cdot T \cdot 1000}{n} \text{ г/л,}$$

где a — количество прилитого раствора трилона Б, мл;

b — количество раствора ZnSO₄, необходимое для обратного титрования, мл;

l — соотношение между растворами ZnSO₄ и трилона Б;

T — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах Zn;

n — количество электролита, взятое на титрование, мл.

Титр раствора трилона Б устанавливается по стандартному раствору ZnSO₄.

Определение содержания общего цианида

Аргентометрический способ. 5 мл электролита в конической колбе на 250 мл разбавляют 50 мл воды, добавляют 3 мл NH₄OH (25-процентный раствор), 3 мл 10-процентного раствора KJ и титруют

0,1 н. раствором AgNO_3 до появления исчезающей мути.

Содержание цианида подсчитывается по формуле:

$$\text{KCN}_{\text{общ}} = \frac{a \cdot n \cdot 130}{n} \text{ г/л,}$$

где a — количество раствора AgNO_3 , затраченное на титрование, *мл*;
 n — нормальность раствора AgNO_3 ;
 n — количество электролита, взятое на титрование, *мл*;
130 — коэффициент пересчета на KCN (для NaCN равен 98).

Определение содержания свободного цианида

Анализ производят по методике, приведенной для цианистого электролита (см. осаждение сплава $\text{Cu}—\text{Zn}—\text{Sn}$). Свободную щелочь определяют по той же методике.

Анализ покрытия олово—цинк

Сплав осаждают на стальную хромированную пластинку. Содержание олова в сплаве определяют по методу, приведенному при анализе бронзовых покрытий.

Определение цинка производится в фильтрате после отделения в виде метаоловянной кислоты. Фильтрат выпаривается почти досуха, разбавляется водой до 50 *мл* и затем после добавления 10 *мл* буферной смеси титруется цинк трилоном Б в присутствии индикатора хромогена черного до перехода вишневой окраски в синюю.

Содержание цинка в покрытии подсчитывается по формуле:

$$\text{Zn} = \frac{a \cdot T_{\text{Zn}} \cdot 100}{n} \%,$$

где a — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование, *мл*;
 n — навеска сплава, *г*;
 T_{Zn} — титр трилона Б, выраженный в граммах Zn.

2. Анализ хлоридно-фторидного электролита для осаждения сплава олово—никель и анализ покрытия

Определение никеля трилоном Б

Для окисления олова, которое мешает определению, к 2 мл электролита при кипячении добавляют несколько капель перекиси водорода, затем 5 мл винной кислоты (300 г/л), нейтрализуют аммиаком (по лакмусу), вводят 15 мл буферного раствора (54 г NH_4Cl + 350 мл 25-процентного аммиака + H_2O до 1 л) и разбавляют раствор дистиллированной водой до 300 мл. После этого добавляют индикатор мурексид до желтого окрашивания и титруют 0,1 н. раствором трилона Б до фиолетового окрашивания.

Содержание никеля вычисляют по формуле:

$$\text{Ni} = \frac{a \cdot T \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

где a — количество трилона Б, пошедшее на титрование, мл;

T — титр трилона Б, установленный по стандартному раствору никеля, выраженный в граммах Ni;

n — количество электролита, взятое для анализа, мл.

Определение олова в электролите производится йодометрическим методом (см. стр. 103).

Определение фторидов

Для определения соотношения между раствором CaCl_2 и раствором трилона Б отбирают пипеткой 20 мл первого, добавляют 10 мл буферного раствора (54 г NH_4Cl растворяют в 1 л воды) и титруют раствором трилона Б в присутствии индикатора хрома темно-синего.

1 мл электролита помещают в стаканчик емкостью 200 мл, добавляют 25 мл дистиллированной воды, 5 мл раствора винной кислоты (300 г/л), 5 капель индикатора метилового красного, нейтрализуют аммиаком до желтого окрашивания, затем добавляют 5 мл 2 н. раствора уксусной кислоты.

Для связывания фтора прибавляют 20 мл 0,2 н. раствора хлористого кальция, затем, добавив немного бумажной массы, раствор нагревают до кипения, охлаждают и отфильтровывают через фильтр с белой лентой. После этого промывают 5—6 раз 10-процентным раствором NH_4NO_3 и 2—3 раза — дистиллированной водой. К фильтрату с промывными водами добавляют 10 мл буферного раствора, 10 мл 20-процентного раствора NaCN , 10 капель индикатора хрома темно-синего и титруют 0,1 н. раствором трилона Б до перехода окраски от малиново-красной до фиолетово-синей.

Содержание фторида определяют по формуле:

$$F = 0,002 (v_1 - v_2) 0,95 \text{ г/л,}$$

где v_1 — количество миллилитров раствора трилона Б, идущего на титрование 20 мл раствора CaCl_2 ;

v_2 — количество миллилитров раствора трилона Б, идущего на титрование избытка CaCl_2 ;

0,002 — титр 0,1 н. раствора трилона Б по Са;

0,95 — коэффициент пересчета на фтор.

Анализ покрытия олово—никель

Для определения содержания никеля в сплаве покрытие осаждается на катод из титана или нержавеющей стали, осадок сдирается с основы, а точная навеска осадка растворяется при нагревании в концентрированной соляной кислоте, и далее анализ производится по описанному методу.

3. Анализ сернокислого электролита для осаждения сплава олово—сурьма и анализ покрытия

Определение сурьмы

50 мл электролита переносят в коническую колбу на 250 мл, добавляют соляную кислоту (1 : 1), нагревают до 90—100°С и вводят стружку чистой медной фольги, нагревая пробу 20—30 мин. до полного выделения контактной сурьмы на меди. После этого медную фольгу с осадком сурьмы отделяют от раствора декантацией, сохраняя последний для опреде-

ления олова, и обрабатывают при нагревании концентрированной H_2SO_4 до полного растворения сурьмы.

Затем пробу после охлаждения осторожно разбавляют водой до 100 мл в конической колбе на 250 мл, приливают 20 мл HCl (1,19), нагревают до кипения, добавляют 2 капли метилоранжа и титруют 0,02 н. раствором $KBrO_3$ до обесцвечивания.

Содержание сурьмы подсчитывается по формуле:

$$Sb = \frac{T_{Sb} \cdot a \cdot 1000}{n} \text{ г/л,}$$

где T_{Sb} — титр раствора $KBrO_3$, выраженный в сурьме;
 a — количество раствора $KBrO_3$, затраченное на титрование, мл;
 n — количество электролита, взятое для определения, мл.

Титр раствора $KBrO_3$ по сурьме определяется по металлической сурьме титрованием навески сурьмы, растворенной в концентрированной H_2SO_4 .

Определение олова

Фильтрат после отделения сурьмы переносят в мерную колбу на 200 мл и доливают водой до метки. На определение олова берут 20 мл раствора, а определение ведут по методике определения общего содержания олова в электролите бронзирования кипячением с металлическим алюминием.

Определение серной кислоты

1 мл электролита переносят в коническую колбу на 250 мл, добавляют 50 мл воды, 5 капель индикатора тропеолина 00 и титруют 0,5 н. раствором $NaOH$ до перехода красного окрашивания в желтое.

Содержание серной кислоты определяется по формуле:

$$H_2SO_4 = \frac{a \cdot 49 \text{ н.}}{n} \text{ г/л,}$$

где a — количество раствора $NaOH$, затраченное на титрование, мл;
49 — коэффициент пересчета на H_2SO_4 ;
н. — нормальность раствора $NaOH$;
 n — количество электролита, взятое на титрование, мл.

Анализ покрытия олово—сурьма

Навеску сплава 0,2—0,3 г растворяют в концентрированной серной кислоте при нагревании до температуры 70—80°С. Далее отделение и определение олова и сурьмы производят контактным способом, как описано при анализе электролита.

4. Анализ сернокислого электролита для осаждения сплава олово—висмут и анализ покрытия

Определение свободной H₂SO₄

1 мл электролита переносят в коническую колбу на 250 мл, добавляют 50 мл воды, 10 капель тропеолина 00 и титруют 0,5 н. раствором NaOH до перехода окраски раствора в желтый цвет.

Содержание свободной серной кислоты определяется по формуле:

$$\text{H}_2\text{SO}_{4\text{своб}} = \frac{a \cdot 49 \text{ н.}}{n} \text{ г/л,}$$

где a — количество раствора NaOH, затраченное на титрование, мл;

n — нормальность раствора NaOH;

49 — коэффициент пересчета на H₂SO₄;

n — количество электролита, взятое на титрование.

Определение олова

5 мл электролита в конической колбе на 250 мл разбавляют водой до 50 мл, приливают 5 мл H₂SO₄ (1,84), кладут кусочек мрамора и титруют 0,1 н. раствором йода в присутствии крахмала до появления синего окрашивания.

Содержание олова определяется по формуле:

$$\text{Sn}^{2+} = \frac{a \cdot 59,35 \text{ н.}}{n} \text{ г/л,}$$

где a — количество раствора йода, затраченное на титрование, мл;

59,35 — коэффициент пересчета на Sn;

n — нормальность раствора йода;

n — количество электролита, взятое на титрование, мл.

Определение висмута

К пробе электролита (20—50 мл) осторожно по каплям приливают концентрированную HNO_3 (1,4) в количестве, примерно равном объему пробы. Смесь в течение 1 часа упаривают до полного отделения олова в виде метаоловянной кислоты. Охлажденный раствор, содержащий висмут, фильтруют, тщательно промывая осадок водой. Раствор нейтрализуют едким натром по фенолфталеину и осаждают висмут сернистым натрием в виде Bi_2S_3 . Осадок промывают, переносят в тигель, прокаливают в течение часа при 800—900°С и взвешивают в виде Bi_2O_3 .

Содержание висмута определяется по формуле:

$$\text{Bi} = \frac{b \cdot 0,897 \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

где b — вес осадка Bi_2O_3 , г;
 n — количество электролита, взятое для анализа, мл;
0,897 — коэффициент пересчета на Bi.

Анализ покрытия олово—висмут

Содержание висмута в осадке определяют весовым или фотоколориметрическим способом.

Для этого навеску сплава растворяют в HNO_3 (1,4) и раствор в течение 1 часа нагревают до 100°С для осаждения метаоловянной кислоты. Затем метаоловянную кислоту отфильтровывают и в фильтрате определяют висмут весовым или фотоколориметрическим способом.

Весовой способ. Фильтрат обрабатывают сернистым натрием, а выпавший осадок Bi_2S_3 отфильтровывают и прокаливают в виде Bi_2O_3 .

Фотоколориметрический способ. Для фотоколориметрического определения фильтрат после отделения метаоловянной кислоты упаривают досуха. Остаток растворяют в воде, подкисленной серной кислотой, и добавляют 10 мл 20-процентного КЖ. Затем раствор разбавляют до 100 мл и определяют висмут фотоколориметрически со светофильтром № 5 и кюветой на 50 мл.

V. СПЛАВЫ ЦИНКА И КАДМИЯ

ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

89

1. Покрытие сплавом кадмий—цинк

Цинковые покрытия получили широкое промышленное применение для защиты от коррозии стальных деталей.

Стационарный потенциал цинка, например, в 3-процентном растворе NaCl равен $-0,78$ в, а железа в тех же условиях $-0,3$ в. Следовательно, цинк является по отношению к железу протектором, электрохимически защищаящим основной металл. Разность между указанными величинами стационарных потенциалов цинка и железа, равная приблизительно 0,5 в, часто является чрезмерно большой для надежной электрохимической защиты стали. Большая электроотрицательность цинка делает его весьма активным в ряде агрессивных сред, снижая его собственную коррозионную стойкость.

Кадмиевое покрытие в большинстве агрессивных сред является также анодным по отношению к стали. Стационарный же потенциал кадмия в 3-процентном растворе NaCl лишь на 0,2 в электроотрицательнее стационарного потенциала железа. Пониженная электроотрицательность кадмия делает его более коррозионностойким в ряде жидких агрессивных сред, например в разбавленных кислотах и щелочах.

Получение покрытия, которое обладало бы достаточной электроотрицательностью для надежной электрохимической защиты стали от коррозии и вместе с тем повышенной по сравнению с цинком коррозионной стойкостью, представляет значительный практический интерес. Таким является покрытие сплавом Cd—Zn. Это покрытие обладает не только защитными свойствами и коррозионной стойкостью, не уступающей кадмиевым покрытиям, но и является более дешевым.

Покрyтия сплавами Cd—Zn подвергались многочисленным коррозионным испытаниям.

Коррозионная стойкость покрытий на основе цинка с незначительным содержащим кадмия в указанных условиях оказалась невелика. При доведении содержания кадмия в покрытии до 60% его сопротивляемость коррозии становится равной коррозионной стойкости кадмиевого покрытия. При дальнейшем увеличении содержания кадмия (до 80% и более) стойкость против коррозии покрытий становится большей, чем кадмиевых [38].

Н. Т. Кудрявцев и Ю. Л. Державина [31] произвели коррозионные испытания цинковых и кадмиевых покрытий и покрытий сплавами Cd—Zn в различных условиях. Испытания проводились в тумане раствора NaCl различной концентрации, в атмосфере влажного воздуха с переменной температурой и с периодическим орошением образцов в атмосфере влажного воздуха с примесью SO₂.

Было установлено, что наиболее высокой коррозионной стойкостью обладают покрытия, содержащие 83% кадмия и 17% цинка. Покрытия, имеющие более высокое содержание цинка, в тех же условиях меньше сопротивляются коррозии.

Большинство рекомендаций относится к осаждению кадмиевоцинковых покрытий в цианистых электролитах.

Для осаждения сплава, содержащего 77—82% кадмия и 18—23% цинка, Г. К. Буркат и М. К. Косарева [47] рекомендуют следующий состав электролита и режим работы:

Кадмий	4—6 г/л
Цинк	26—24 г/л
Калий цианистый своб. KCN	18—20 г/л
Кали едкое КОН	60—70 г/л
Клей столярный	1—2 г/л
Катодная плотность тока	2 а/дм ²
Температура	18—20° С
Аноды	Сплав из 80% кадмия и 20% цинка

Имются также рекомендации о применении для осаждения сплавов фторборатных, пирофосфатных и аммиакатных электролитов.

Коррозионная стойкость кадмиевоцинковых по-

крытий может быть повышена пассивированием их в растворе бихромата аммония.

Для пассивирования указанных покрытий рекомендуется следующий состав раствора и режим работы:

Аммоний двухромовокислый $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. . .	150 г/л
Серная кислота H_2SO_4	10 г/л
Температура	60—70° С
Продолжительность обработки	15—30 сек.

2. Покрытие сплавом кадмий—олово

Кадмиевооловянные покрытия, содержащие 25% олова, имеют высокие защитные свойства при испытании в камере солевого тумана. Покрытия, содержащие 40—60% кадмия и запассивированные в хромовокислом растворе, обладают высокой стойкостью против коррозии. Такие покрытия в условиях камеры солевого тумана показывают более высокую стойкость, чем кадмиевые покрытия, покрытия сплавом Sn—Zn и покрытия сплавом Cd—Zn (80% Cd и 20% Zn).

При испытании в камере тепла и влаги, имитирующем тропический климат, кадмиевооловянные пассивированные покрытия указанного состава не уступали по коррозионной стойкости покрытиям сплавом Cd—Zn (80% Cd и 20% Zn) и покрытиям сплавом Sn—Zn (80% Sn и 20% Zn). На указанных покрытиях в условиях, имитирующих тропический климат, образуются плотные нестирающиеся пленки продуктов коррозии, повышающие их коррозионную устойчивость [41]. Для нанесения покрытия сплавами Cd—Sn рекомендованы фторборатные, цианистые, хлоридфторидные и сернокислые электролиты.

Приведем данные о влиянии концентрации компонентов фторборатного электролита и режимов работы на состав катодного осадка.

Концентрация олова и кадмия в электролите оказывает различное влияние на состав катодного осадка. Увеличение концентрации олова значительно повышает его содержание в покрытии (рис. 33). Изменение концентрации кадмия в меньшей степени влияет на состав катодного осадка. Установлено, что увеличение концентрации кадмия в электролите на 10 г/л

повышает его содержание в осадке приблизительно на 10%.

С увеличением концентрации борфтористоводородного аммония в электролите происходит снижение содержания олова в осадке. Концентрация свободной борфтористоводородной кислоты и борной кислоты мало отражается на составе катодного осадка.



Рис. 33. Зависимость содержания олова в катодном осадке от концентрации олова в электролите ($t = 18^\circ \text{C}$, $D_k = 1,5 \text{ а/дм}^2$, $[\text{Cd}] = 100 \text{ г/л}$).

Катодная плотность тока существенно влияет на состав катодного осадка: увеличение плотности тока на 1 а/дм^2 снижает содержание олова в катодном сплаве на 20—25% (рис. 34). Перемешивание электролита способствует обогащению катодного сплава оловом. Температура электролита изменяет содержание олова в покрытии. При повышении температуры содержание олова падает, и качество покрытий ухудшается.

Для нанесения покрытий сплавами Cd—Sn (40—60% Cd) рекомендуется следующий состав электролита и режим процесса:

Кадмий борфтористоводородный $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2$. . .	240—250 г/л
Олово борфтористоводородное $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$. . .	24—30 г/л
Аммоний борфтористоводородный NH_4BF_4 . . .	50—60 г/л

Кислота борфтористоводородная HBF_4	50—70 г/л
Кислота борная H_3BO_3	18—20 г/л
Клей столярный	0,5—1 г/л
Катодная плотность тока	1,5—2 а/дм ²
Температура	18—25° С

Аноды изготавливаются из сплава кадмия и олова, по составу отвечающего составу катодного покрытия.

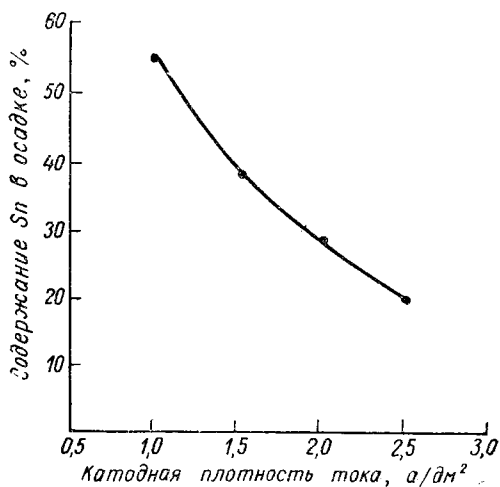


Рис. 34. Зависимость содержания олова в катодном осадке от плотности тока, $[\text{Sn}] = 10$ г/л.

Покрытие сплавами Cd—Sn производится также из цианистых электролитов, содержащих цианид кадмия, станнат натрия, цианистый натрий и едкий натр. Натриевые соли могут быть заменены калиевыми, что увеличивает катодный выход металлов по току.

Содержание олова в покрытии возрастает с повышением концентрации цианистого натрия и температуры электролита, но падает с увеличением концентрации щелочи. Состав катодного осадка практически не зависит от катодной плотности тока.

Для осаждения сплава, содержащего 25% Sn, рекомендуется следующий состав электролита и режим работы:

Кадмий	5 г/л
Олово	30 г/л
Натрий цианистый NaCN	50 г/л
Натр едкий NaOH	14 г/л
Катодная плотность тока	2 а/дм ²
Катодный выход по току	80%
Температура электролита	65° С

Для осаждения сплава, содержащего 50% кадмия и 50% олова, концентрацию кадмия в электролите снижают до 2 г/л, а концентрацию цианистого натрия — до 25 г/л.

Очень прост по составу хлоридфторидный электролит:

Аммоний фтористый NH ₄ F	45 г/л
Кадмий хлористый CdCl ₂	45 г/л
Олово хлористое SnCl ₂	35 г/л
Клей	1 г/л
Фенол	10 г/л
pH	4
Катодная плотность тока	0,5—2 а/дм ²
Температура	20° С

Содержание олова в катодном осадке составляет 25% и не зависит от плотности тока в указанных пределах. Аноды применяются из сплава, который по составу соответствует составу катодных осадков.

Допустимая анодная плотность тока — до 5 а/дм².

3. Покрытие сплавом цинк—никель

Повышение коррозионной стойкости покрытия на основе цинка с одновременным сохранением его электроотрицательности по отношению к защищаемому металлу (стали) может быть достигнуто легированием цинка на катоде металлами, образующими с цинком интерметаллические соединения. К числу таких легирующих добавок можно отнести никель, кобальт и железо.

Однако для повышения коррозионной стойкости цинкового покрытия наиболее перспективным является применение никеля. Кобальт же более дорогостоящий и дефицитный металл, а покрытия сплавов Zn—Fe обладают повышенной хрупкостью и не имеют преимуществ по коррозионной стойкости в сравнении с чистыми цинковыми покрытиями.

И. Т. Кудрявцев [33] исследовал коррозионную стойкость цинковоникелевых осадков, содержащих 2% никеля и 13—28% никеля. Испытания проводились во влажной атмосфере с переменной температурой, в атмосфере с постоянной влажностью при комнатной температуре и в тумане 3-процентного раствора NaCl при температуре 30° С.

Было установлено, что цинковоникелевые покрытия с 2% никеля в атмосфере с постоянной влажностью при комнатной температуре и в атмосфере с повышенной влажностью при переменной температуре остаются светлыми более продолжительное время, чем цинковые покрытия. Пассивирование цинковоникелевых покрытий в хроматном растворе не дает заметных преимуществ.

Наиболее коррозионностойкими оказались покрытия, содержащие 25—28% никеля. За время испытания на их поверхности не было обнаружено продуктов коррозии сплава. Однако на стальных образцах с такими покрытиями выявились очаги продуктов коррозии основного металла. Следовательно, такие покрытия на стали являются катодными.

Результаты измерения стационарных потенциалов, а также результаты коррозионных испытаний указывают, что покрытия с малым содержанием никеля (2%) являются анодными, а с высоким содержанием никеля (25%) — катодными по отношению к стали.

Твердость цинковоникелевых покрытий выше цинковых. Измерением микротвердости покрытий на приборе ПМТ-3 при нагрузке 50 г было установлено, что твердость покрытий сплавами Zn—Ni выше твердости цинка. Так, например, твердость сплава Zn—Ni с содержанием 2% никеля примерно в 2 раза выше твердости цинка.

Для получения светлых блестящих покрытий, содержащих 2% никеля, рекомендуется следующий состав электролита и режим работы:

Цинк	32 г/л
Никель	0,15—0,75 г/л
Натрий цианистый NaCN	85—100 г/л
Натр едкий NaOH	68 г/л
Катодная плотность тока	1—3 а/д.м ²
Выход по току	96—80%
Температура	18—25° С

После приготовления электролит рекомендуется проработать током плотностью 2—3 a/dm^2 в течение 3—5 час. (3—10 a -час/л).

Цинковоникелевое покрытие с малым содержанием никеля пассивируется в следующем растворе:

Ангидрид хромовый CrO_3	150 г/л
Кислота серная H_2SO_4 (1,84)	4 мл/л
Температура	25° С
Продолжительность обработки	10 сек.

После обработки в растворе цинковоникелевые покрытия приобретают интенсивный блеск, становясь более светлыми с серебристым оттенком.

Для осаждения цинковоникелевого сплава с повышенным содержанием никеля (15—23%) применяется следующий аммиачный цинковый электролит и режим работы:

Оксид цинка ZnO	15 г/л
Хлористый никель $NiCl_2$	35—90 г/л
Хлористый аммоний NH_4Cl	250 г/л
Борная кислота H_3BO_3	20 г/л
pH	6,5—6,8
Катодная плотность тока	0,5—2 a/dm^2
Температура	40° С

4. Покрытие сплавом цинк—кобальт

Подробные исследования условий осаждения этого сплава были выполнены Н. Т. Кудрявцевым, Т. Г. Смирновой и В. М. Цесарским [28]. Плотные компактные осадки были получены из пирофосфатного электролита.

Исследование внешнего вида и структуры показало, что покрытия, содержащие 5—13% кобальта, получают блестящими непосредственно из ванн. При дальнейшем увеличении содержания кобальта они становятся полублестящими. Осадки имеют мелкозернистое строение и при содержании 20% кобальта не имеют трещин.

Сплавы, богатые кобальтом (50% и выше), могут растрескиваться.

Микротвердость покрытия $Zn-Co$ с содержанием 10—14% кобальта составляет 330—400 $кг/мм^2$ и превосходит не только микротвердость чистого цинка (90 $кг/мм^2$), но и покрытия кобальтом (300 $кг/мм^2$).

Сравнительные коррозионные испытания стальных образцов, покрытых цинком и сплавом Zn—Co, показали, что наибольшей коррозионной стойкостью при анодном характере защиты обладают покрытия, содержащие 10—14% кобальта. Наилучшие по качеству покрытия с содержанием кобальта 60—18% и выходом по току 5—41% были получены из пирофосфатного электролита с суммарной концентрацией металлов 1 г-экв/л при соотношении концентрации цинка к кобальту, равному 3:1, и pH ~ 10.

Для покрытия сплавами с пониженным содержанием кобальта к пирофосфатному электролиту добавляется трилон Б, связывающий кобальт в более прочный комплекс.

В качестве анодов рекомендуется цинк, обработанный при температуре 40°С в течение 15 мин. в растворе состава $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (50 г/л) и NH_4Cl (250 г/л) до образования на поверхности темно-серой пленки кобальта.

5. Покрытие сплавом кадмий—никель

Заслуживает внимания кадмиевоникелевый сплав, разработанный на кафедре электрохимии МХТИ им. Менделеева.

Наилучшими защитными и механическими свойствами обладают покрытия сплавом, содержащим 9—23% никеля. Такое покрытие можно применить для защиты от коррозии изделий, работающих в жестких условиях: в атмосфере с повышенной влажностью при высокой температуре, а также в атмосфере продуктов сгорания органического топлива.

Для осаждения этого сплава рекомендуется следующий электролит и режим процесса:

Сульфат кадмия	0,1 н.
Сульфат никеля	1 н.
Гликоколь	60 г/л
Желатина	2 г/л
Нафталенидисульфокислота	2 г/л
pH	3,2—4
Катодная плотность тока	0,75—1,5 а/д.м ²
Температура	40—45° С
Аноды	Комбинированные с отдельной под- водкой тока

Анодная плотность тока D_a для кадмия
 0,7 a/dm^2 , D_a для
 никеля 0,4 a/dm^2

Соотношение анодной поверхности
 $S_{Cd}:S_{Ni}$ 1:3
 Катодный выход по току 55—73%

Коррозионные испытания во влажной камере показали, что сплав, содержащий 9—17% Ni, может защищать электрохимически стальные изделия.

6. Покрытие сплавом цинк—индий

Цинковондиевый сплав обладает высокой коррозионной стойкостью в смазочных маслах и продуктах их окисления, а также хорошими антифрикционными свойствами. Сплав Zn—In с содержанием 2—3% индия рекомендуется осаждать из тартратно-аммиачного электролита.

Состав и режим работы следующие:

Цинк	30 г/л
Индий	0,5 г/л
Натрий сернокислый Na_2SO_4	50 г/л
Натрий хлористый NaCl	60 г/л
Аммоний сернокислый $(NH_4)_2SO_4$	35 г/л
Битартрат натрия	20 г/л
Аммиак (25%-ный раствор)	250 мл/л
pH	10,5
Катодная плотность тока	0,5—1 a/dm^2
Температура	18—25° С
Аноды	Цинк — индиевый сплав с содержанием 2—3% индия

АНАЛИЗЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ПОКРЫТИИ

1. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава цинк—кадмий и анализ покрытия

Определение кадмия и цинка

Кадмий и цинк определяются различными объемными методами.

Объемный метод с титрованием трилоном Б. 5 мл электролита после добавления 5 мл

H_2SO_4 (1,84) и 1—2 мл HNO_3 (1,4) для разложения цианидов нагревают до появления белых паров SO_3 .

Охлажденный раствор разбавляют небольшим количеством воды и выливают небольшими порциями при помешивании в мерную колбу на 200 мл, содержащую 50 мл 40-процентного раствора NaOH и 10 мл 20-процентного раствора NH_4Cl . После выпадения осадка $\text{Cd}(\text{OH})_2$ раствор доливают водой до метки, перемешивают и отфильтровывают через сухой фильтр в сухую колбу.

Фильтрат сохраняют для определения цинка. Осадок $\text{Cd}(\text{OH})_2$ после промывания в горячей HCl (1:3) упаривают до объема 2—3 мл, разбавляют водой до 50 мл, нейтрализуют аммиаком в присутствии метилоранжа, приливают 10 мл аммиачного буферного раствора (54 г NH_4Cl + 350 мл 25-процентной NH_4OH в 1 л), 0,5 г хромогена черного и титруют трилоном Б до перехода вишневой окраски в синюю.

Для определения цинка 100 мл фильтрата (2,5 мл электролита), полученного после отделения $\text{Cd}(\text{OH})_2$, подкисляют серной кислотой (1:3) в присутствии метилоранжа, затем добавляют 10 мл того же аммиачного буферного раствора, 0,5 г хромогена черного и титруют трилоном Б (см. стр. 72).

Объемный метод с применением трилона Б без разделения цинка и кадмия. 2 мл электролита, взятого с разбавлением, переносят в стаканчик на 100 мл, добавляют 5 мл H_2SO_4 (1,84) и 1 мл HNO_3 (1,4) и выпаривают почти досуха. После охлаждения остаток разбавляют небольшим количеством воды, переносят в коническую колбу на 250 мл и добавляют 5 мл HCl (1:5). Полученный раствор нейтрализуют аммиаком до слабощелочной реакции по лакмусовой бумаге, прибавляют 10 мл аммиачного буферного раствора (350 мл 25-процентного аммиака и 54 г NH_4Cl в 1 л) и охлаждают.

Затем прибавляют индикатор хромоген черный и титруют 0,1 н. раствором трилона Б до перехода фиолетовой окраски раствора в синюю. Далее к пробе прибавляют 50 мл 5-процентного раствора диэтилдитиокарбамината натрия, перемешивают, прибавляют еще некоторое количество индикатора и титруют в присутствии выпавшего осадка 0,1 н. рас-

твором хлористого магния до появления фиолетовой окраски.

Расчет содержания кадмия и цинка производится по формулам:

$$\text{Cd} = \frac{a \cdot l \cdot T_{\text{Cd}} \cdot 1000}{n} \text{ г/л}$$

$$\text{Zn} = \frac{(b - a \cdot l) \cdot T_{\text{Zn}} \cdot 1000}{n} \text{ г/л}$$

где a — количество раствора MgCl_2 , пошедшее на титрование, *мл*;

b — количество раствора трилона Б, пошедшее на титрование суммы кадмия и цинка, *мл*;

l — соотношение между растворами хлористого магния и трилона Б;

T_{Cd} — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах Cd;

T_{Zn} — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах Zn;

n — количество электролита, взятое на титрование, *мл*.

Определение свободной щелочи, свободного цианида и общего содержания цианидов

Определение производится по методике, описанной при анализе цианистого оловоцинкового электролита.

Анализ покрытия цинк—кадмий

Для анализа на состав сплав осаждают на хромированную пластинку или пластинку из нержавеющей стали.

Навеску сплава 0,5 г растворяют в азотной кислоте (1 : 1), добавляют 3—5 *мл* H_2SO_4 (1,84) и упаривают до появления паров SO_3 . Затем определение ведут одним из методов, описанных при анализе этого электролита.

Анализ цианистого электролита для осаждения сплавов олово—кадмий производят аналогично анализу цианистого электролита для осаждения сплавов олово—цинк.

2. Анализ фторборатного электролита для осаждения сплава кадмий—олово и анализ покрытия

Определение двухвалентного олова

5 мл электролита помещают в коническую колбу на 250 мл, туда же добавляют 30 мл воды, 20 мл 10-процентного раствора H_2SO_4 и 10 мл насыщенного раствора $NaHCO_3$. Раствор быстро титруется 0,1 н. раствором йода в присутствии крахмала до появления синего окрашивания.

Расчет содержания олова производится по формуле:

$$Sn = \frac{a \cdot n \cdot 59,35}{n},$$

где a — количество раствора йода, затраченное на титрование, мл;

n — нормальность раствора йода;

n — количество электролита, взятое для анализа, мл;

59,35 — коэффициент пересчета на олово.

Определение общего содержания олова

Производится объемным методом кипячения со свинцовыми пластинками, как при анализе на олово в электролите бронзирования.

Определение кадмия

1 мл электролита, взятого с разбавлением, переносят в колбу на 250 мл, прибавляют 5—6 капель H_2O_2 (30%), 25 мл 4-процентного раствора NaF , 50 мл воды и кипятят в течение 15 мин. Затем к охлажденному раствору добавляют точно отмеренное количество 0,1 н. раствора трилона Б (10—20 мл), индикатора хромогена черного и 10—15 мл буферного раствора до синего окрашивания и оттитровывают избыток трилона Б 0,1 н. раствором $ZnSO_4$.

Содержание кадмия подсчитывают по формуле:

$$Cd = \frac{(a-b \cdot l) \cdot T_{Cd} \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

где a — количество раствора трилона Б, добавленное при определении, мл;

- b — количество раствора $ZnSO_4$, пошедшее на обратное титрование, *мл*;
 T_{Cd} — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах Cd;
 l — соотношение между растворами трилона Б и $ZnSO_4$;
 n — количество электролита, взятое на титрование, *мл*.

Определение свободной HBF_4

Производится титрованием раствором едкого натра с тропеолином, как описано при анализе электролита для осаждения сплава Pb—Sn.

Определение свободной борной кислоты

10 *мл* электролита помещают в коническую колбу на 250 *мл*, добавляют 50 *мл* воды и осаждают кадмий и олово 1 н. раствором NaOH в виде гидроокисей в присутствии фенолфталеина до перехода в розовую окраску. Затем осадок вместе с раствором переносится в мерную колбу на 250 *мл* и объем доводится до метки, после этого раствор отфильтровывают. К 100 *мл* фильтрата добавляется глицерин (15 *мл*) и титруется 0,1 н. раствором NaOH до розовой окраски в присутствии фенолфталеина.

Расчет содержания борной кислоты производится по формуле:

$$H_3BO_3 = \frac{a \cdot n \cdot 61,84}{n} \text{ г/л,}$$

где a — количество NaOH, пошедшее на титрование, *мл*;

n — нормальность раствора NaOH;

n — количество электролита, взятое на титрование, *мл*;

61,84 — коэффициент пересчета на H_3BO_3 .

Анализ покрытия кадмий—олово

Сплав осаждают на стальную хромированную пластинку, с которой покрытие легко снимается.

Определение состава покрытия производится таким же способом, как при анализе осадков оловянно-цинкового сплава. Кадмий титруется, как и цинк, трилоном Б после отделения олова.

3. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава цинк—никель и анализ покрытия

Определение никеля

Никель определяется тремя методами: колориметрическим, объемным с применением трилона Б или же объемным методом с применением диметилглиоксима.

Колориметрический метод. 5 мл электролита переносят в стаканчик емкостью 100 мл, добавляют (под тягой) 5 мл H_2SO_4 (1,84) и 3 мл HNO_3 (1,4) и выпаривают для разложения цианидов до появления паров SO_3 . Охлажденный остаток осторожно разбавляют водой, переливают в мерную колбу емкостью 200 мл, добавляют до метки воду и перемешивают.

Для колориметрирования берут 20 мл разбавленного раствора (0,5 мл электролита), переливают в мерную колбу на 100 мл и добавляют 3 капли азотной кислоты. Затем при помешивании приливают 5 мл 20-процентного раствора сегнетовой соли, 10 мл 10-процентного раствора едкого натра, 10 мл 10-процентного раствора персульфата аммония, вливают 5 мл 1-процентного раствора диметилглиоксима, приготовленного на 5-процентном растворе щелочи, и снова перемешивают. Через 5 мин. добавляют до метки воду, перемешивают и колориметрируют на фотоколориметре с синим светофильтром в кювете с толщиной слоя раствора 50 мм.

Параллельно проводят холостой опыт, показания которого вычитаются. Для холостого опыта берут то же количество электролита и всех реактивов, кроме диметилглиоксима. Калибровочная кривая строится по стандартному раствору металлического никеля в азотной кислоте, содержащему 0,00002 г никеля в 1 мл.

Объемный метод с применением трилона Б. В мерную колбу на 200 мл наливают 50 мл воды, 20 мл 30-процентного раствора NaOH и 5 мл 20-процентного раствора персульфата аммония, нагревают до кипения и в нагретую смесь при помешивании выливают 20 мл электролита, разложенного предварительно серной и азотной кислотами и разбавленного водой. Осадок отфильтровывают и промывают горячей водой с добавкой щелочи (1% NaOH).

Фильтрат и промывные воды сохраняют для определения цинка. Осадок Ni(OH)₂ растворяют на фильтре в горячей HCl (1 : 1) и затем никель титруют трилоном Б следующим образом. Раствор кипятят для удаления хлора, разбавляют водой до 50 мл, нейтрализуют аммиаком в присутствии метилоранжа, добавляют 5 мл аммиака (1 : 1), 0,3 г мурексида и титруют 0,05 н. раствором трилона Б.

Содержание никеля подсчитывается по формуле:

$$\text{Ni} = \frac{a \cdot T_{\text{Ni}} \cdot 1000}{n} \text{ г/л,}$$

где T_{Ni} — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах Ni;

a — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование, мл;

n — количество электролита, взятое для анализа.

Определение цинка

Объемный способ с применением трилона Б. 2 мл электролита, взятого с разбавлением, помещают в колбу на 250 мл, добавляют 50 мл воды, 1 мл раствора формалина (1 : 3), 15 мл буферного раствора с pH=9—10 (54 г хлористого аммония + 350 мл 25-процентного аммиака, растворенных в 1 л воды) и 0,5 мл раствора индикатора кислотного хрома темно-синего или 0,5—0,7 мл индикатора хромогена черного и затем титруют 0,1 н. раствором трилона Б до перехода окраски из вишневой в синюю.

Содержание цинка подсчитывается по формуле:

$$\text{Zn} = \frac{a \cdot T_{\text{Zn}} \cdot 1000}{n} \text{ г/л,}$$

где T_{Zn} — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах Zn;

a — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование, *мл*;

n — количество электролита, взятое для анализа.

Анализ покрытия цинк—никель

Навеску сплава 0,5 г растворяют в азотной кислоте (1:1), упаривают до малого объема (1—2 мл) и после разбавления переносят в мерную колбу на 250 мл и доливают водой до метки. На титрование цинка и никеля берут аликвотную часть этого раствора (50 мл).

Определение цинка

50 мл раствора переносят в коническую колбу на 250 мл, приливают 10 мл буферной смеси и 2—3 мл раствора KCN (10%) до перехода синей окраски раствора в желтоватую, при этом цинк и никель связываются в цианистые комплексы. Затем цианистый комплекс цинка разрушается добавлением 5 мл 4-процентного раствора формалина, а выделившийся цинк титруется 0,05 н. раствором трилона Б в присутствии хромогена черного до перехода вишнево-красной окраски в синюю.

Содержание цинка определяется по формуле:

$$Zn = \frac{a \cdot T_{Zn} \cdot 100}{n} \text{ ‰}$$

где a — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование, *мл*;

n — навеска сплава, взятая на титрование, *г*;

T_{Zn} — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах Zn.

Определение никеля

50 мл раствора переносят в коническую колбу на 250 мл, добавляют щепотку мурексида и аммиака до перехода окраски в желтую и титруют 0,05 н. раствором трилона Б до перехода желтой окраски раствора

в вишнево-фиолетовую, при этом титруется сумма цинка и никеля.

Содержание никеля подсчитывается по формуле:

$$\text{Ni} = \frac{(b-a) \cdot T_{\text{Ni}} \cdot 100}{n} \%,$$

где b — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование суммы Zn и Ni , *мл*;

a — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование Zn , *мл*;

n — навеска сплава, взятая на титрование, *г*;

T_{Ni} — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах Ni .

4. Анализ аммиакатно-тарtratного электролита для осаждения сплава цинк—индий и анализ покрытия

Для определения цинка и индия электролит разлагают серной кислотой (1,84) с добавлением HNO_3 (1,4) до полного разрушения органики, что обнаруживается по исчезновению продуктов обугливания электролита. Затем пробу разбавляют водой и осаждают индий в виде гидрата добавлением NH_4OH (1 : 1) с небольшим избытком. Цинк при этом остается в растворе. После этого осадок отфильтровывают, промывают, как описано в методике анализа электролита для осаждения сплава Pb—Sn , прокаливают и взвешивают в виде In_2O_3 .

Определение цинка

Фильтрат после отделения индия переносят в мерную колбу на 200 *мл*, доливают водой до метки и берут на титрование 20 *мл* полученного раствора, добавляют воду до 50 *мл*, индикатора эриохрома черного или хромогена синего и аммиак (1 : 5) до получения интенсивной фиолетовой окраски и титруют 0,1 н. раствором трилона Б до синего окрашивания.

Содержание цинка определяется по формуле:

$$Zn = \frac{a \cdot T_{Zn} \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

где a — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование, *мл*;
 n — количество электролита, взятое на титрование, *мл*;
 T_{Zn} — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах Zn.

Анализ покрытий цинк — индий

Навеску сплава 0,2 г растворяют в HNO_3 (1:1), добавляют 2 *мл* H_2SO_4 (1,84) и выпаривают до выделения паров SO_3 . Далее определение индия и цинка проводят, как указано при анализе этого электролита.

VI. СПЛАВЫ НИКЕЛЯ, ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА

ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

1. Покрытие сплавом никель—кобальт

Потенциалы осаждения никеля и кобальта в растворах простых солей незначительно отличаются друг от друга, поэтому с электрохимической точки зрения вполне возможно совместное выделение на катоде никеля и кобальта. Осаждение этого сплава производится из сернокислого, хлористого, смешанного, фторборатного и сульфаматного электролитов.

Кобальт-никелевые покрытия применяются в основном в качестве магнитотвердых покрытий и с целью получения твердых матриц для литья и прессования изделий из пластмасс.

Магнитные покрытия могут использоваться для записи информации в элементах памяти счетно-решающих систем, записи звука, в целях защиты от внешних магнитных полей и изготовления магнитопроводов. Поэтому требования, предъявляемые к магнитным покрытиям, различны.

Магнитотвердые покрытия сплавом кобальт—никель по величине максимальной коэрцитивной силы H_c располагаются в следующем порядке. Из сульфаматных электролитов получают покрытия с коэрцитивной силой до 500 э, из сернокислых — до 300 э, из хлористых — до 220 э, из фторборатных — до 200 э.

Состав сплава оказывает значительное влияние на величину коэрцитивной силы и остаточную индукцию.

Сплавы, полученные из сернокислых, хлористых и сульфаматных электролитов, обладают наибольшими H_c и отношением остаточной индукции к индукции насыщения B_r/B_m (0,65—0,75) при содержании никеля 30%.

В качестве примера на рис. 35 приведена зависимость магнитных характеристик сплава кобальт—никель, полученного из сульфаматного электролита, от его состава.

Остаточная индукция таких сплавов увеличивается от 7000 до 11 000 гс при возрастании содержания кобальта в сплаве от 20 до 80%.

Наличие максимальной H_c при 30% никеля в сплаве Ю. М. Полукаров [22] объясняет тем, что на катоде возникает двухфазная система, так как именно вблизи концентрации никеля 30% происходит пере-

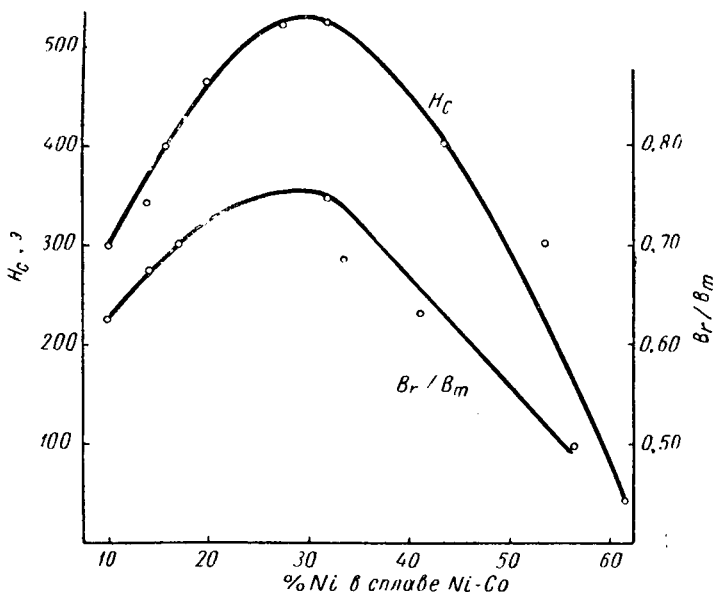


Рис. 35. Влияние содержания никеля в сплаве кобальт — никель на его магнитные характеристики.

ход от сплавов с гексагональной кристаллической решеткой, характерной для кобальта, к сплавам с кубической гранецентрированной решеткой.

Оптимальной температурой электролита является 40—50°С, так как при этой температуре H_c и остаточная индукция проходят через небольшой максимум (H_c составляет 200—250 э, а $B_r \approx 6500$ гс). При повышении температуры H_c осадков падает, а B_r/B_m резко ухудшается. Это влияние температуры можно объяснить изменением состава сплава: при повышении температуры электролита от 20 до 80°С содержание никеля в сплаве увеличивается от 10 до 28%.

Плотность тока оказывает сравнительно небольшое влияние на магнитные характеристики осадка сплава. Оптимальная D_K составляет 1—10 a/dm^2 , в зависимости от температуры. При увеличении D_K от 1 до 20 a/dm^2 H_c и остаточная индукция сплава почти не меняются (200 э и 6000 гс) и только при D_K 25—30 a/dm^2 H_c падает до 100 э.

pH электролита оказывает наибольшее влияние на магнитные характеристики и состав сплавов (рис. 36).

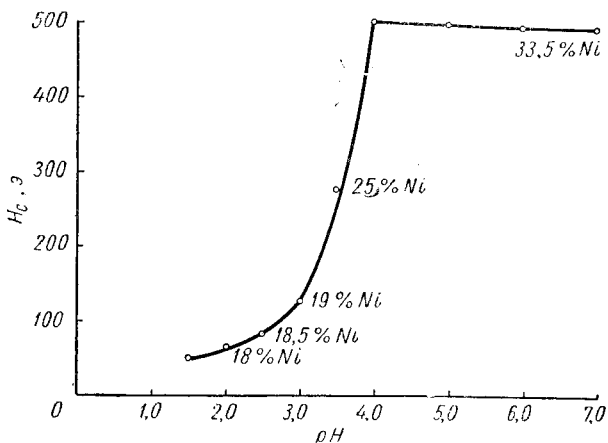


Рис. 36. Влияние pH электролита на состав и магнитные характеристики сплавов кобальт — никель.

Такое же влияние pH на состав сплава и H_c наблюдается в хлористом электролите. Влияние pH электролита в этом случае объясняется изменением состава сплава.

В сернистом электролите зависимость H_c от pH выражена менее резко; увеличение pH от 1 до 4 приводит к возрастанию H_c от 100 до 200 э. С дальнейшим ростом pH изменения H_c почти не наблюдается. Остаточная индукция в интервале pH 1—4 остается в пределах 6000 гс и практически не зависит от pH электролита.

Состав электролита в значительной степени определяет состав сплава и, следовательно, его магнитные характеристики. С увеличением Ni^{2+}/Co^{2+} в электро-

лите от 1:1 до 5:1 содержание никеля в сплаве кобальт—никель увеличивается от 5 до 40%.

Из менее концентрированных электролитов получают осадки сплава с более высокими значениями H_c , чем из более концентрированных.

При исследовании влияния добавок органических веществ с функциональной группой $C=S$ (тиомочевина и ее производные, сероуглерод, тиосемикарбазид и т. д.) на магнитные свойства сплавов установлено, что увеличение концентрации этих добавок до 100 мг/л (в расчете на $C=S$) приводит к увеличению содержания никеля в сплаве до 30% и соответствующему увеличению H_c . Это имеет место как в сульфатных, так и в хлористых электролитах.

Из неорганических добавок для улучшения магнитных свойств применяют главным образом $KCNs$.

Детальных сведений о влиянии различных добавок на магнитные характеристики сплавов кобальт—никель в литературе не имеется.

При электроосаждении сплава кобальт—никель из хлористого электролита наложение переменного тока на постоянный приводит к уменьшению H_c и увеличению остаточной индукции. При этом отмечалось, что наблюдается изменение состава сплавов (увеличение содержания никеля в осадках на несколько процентов).

Таблица 5

Зависимость состава и магнитных характеристик сплава $Co-Ni$ от условий электролиза

Характеристика сплава	I	II	III	IV
Содержание никеля в сплаве, %	3,6	8,3	11,6	21,0
Индукция насыщения, гс	13 250	5 200	1 320	12 700
Остаточная индукция, гс	8 600	1 000	4 200	8 400
B_r/B_m	0,65	0,19	0,32	0,66
Коэрцитивная сила, э .	140	140	95	200

В табл. 5 приведены составы и характеристики сплавов кобальт—никель, полученных как при электро-

лизе постоянным током (I и III), так и при наложении переменного тока на постоянный (II и IV). I и II — электролиты с добавкой H_3BO_3 , III и IV — с добавкой KCNS. Сплавы получались при температуре $30^\circ C$, $D_k = 4 \text{ а/дм}^2$ и низком рН электролитов (более детальных сведений не приведено).

Имеются также указания, что для улучшения магнитных характеристик сплавов кобальт—никель применяют реверсированный ток.

Механизм действия переменного тока, т. е. увеличение H_c осадков, можно объяснить возникновением внутренних напряжений сжатия в осадке.

Суммируя все изложенное, можно сказать, что магнитные характеристики сплавов кобальт—никель определяются главным образом составом сплавов и их структурой. Влияние различных параметров электролиза (D_k , рН, температуры и т. д.) сводится в основном к изменению состава сплава и, следовательно, к изменению магнитных характеристик.

Для осаждения магнитного сплава Ni—Co из смешанного электролита рекомендуется следующий состав электролита и режим работы:

Никель сернокислый $NiSO_4 \cdot 7H_2O$	130—140 г/л
Кобальт сернокислый $CoSO_4 \cdot 7H_2O$	110—120 г/л
Борная кислота H_3BO_3	20—30 г/л
Калий хлористый KCl	10—15 г/л
рН	4—5
Плотность тока	1—2 а/дм ²
Температура	40—50° C
Сплав	86—65% Co и 14—35% Ni

Может быть применен и хлористый электролит:

Кобальт хлористый $CoCl_2 \cdot 6H_2O$	150 г/л
Никель хлористый $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	150 г/л
Борная кислота H_3BO_3	50 г/л
рН	5
Плотность тока	10 а/дм ²
Температура	60° C
Сплав	90—82% Co и 10—18% Ni

В этом случае применяется наложение переменного тока на постоянный.

Состав фторборатного электролита и режим процесса следующие:

Никель	50 г/л
Кобальт	10 г/л
Никель хлористый $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10 г/л
Плотность тока	1—3 а/д.м ²
pH	3—4
Температура	20° С
Сплав	47% Со и 53% Ni

Состав сульфатного электролита и режим электролиза следующие:

Сульфат никеля $\text{Ni}(\text{H}_2\text{NSO}_3)_2$	225 г/л
Сульфат кобальта $\text{Co}(\text{H}_2\text{NSO}_3)_2$	225 г/л
Борная кислота H_3BO_3	30 г/л
Магний хлористый MgCl_2	15 г/л
pH	2—4
Плотность тока	1—3 а/д.м ²
Температура	20° С
Сплав	80% Со и 20% Ni

Применение никелькобальтовых осадков для литья и прессования пластмассовых изделий основывается на том, что эти сплавы могут при определенных условиях получаться с минимальными напряжениями и в то же время иметь высокую твердость.

Наращивание никелькобальтового осадка осуществляется после химического серебрения и затяжки токопроводящего слоя никелем, а затем медью из сернокислых электролитов.

Рекомендуются следующий состав электролита и режим работы:

Никель сернокислый $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	200 г/л
Кобальт сернокислый $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	20 г/л
Борная кислота H_3BO_3	30 г/л
Хлористый натрий NaCl	15 г/л
pH	5—5,6
Катодная плотность тока	1 а/д.м ²
Температура	20° С

Максимальная твердость получена у сплавов с 40—50% кобальта. Микротвердость этих сплавов составляет 450 кг/мм².

Вместо сернокислого электролита может быть применен фторборатный или сульфатный электролит.

При электроосаждении толстых слоев сплава (3—4 мм) особое внимание необходимо уделять постоянству состава электролита с тем, чтобы получать сплав одинакового состава по всему сечению.

Постоянство состава электролита, а тем самым и состава никелькобальтового осадка, осуществляется применением отдельных анодов из никеля и кобальта и индивидуальным питанием их током.

Аноды помещаются в чехлы из хлориновой ткани. Сила тока, проходящего через никелевые и кобальтовые аноды, устанавливается с учетом состава получаемого сплава. Так, для того чтобы получить сплав с 30% кобальта, необходимо через кобальтовые аноды пропускать 30% всей силы тока, так как электрохимические эквиваленты никеля и кобальта очень близки.

После отделения модели от формы рабочую часть формы из никелькобальтового сплава для придания ей блеска подвергают электрополированию в серной кислоте (пл. 1,6) при комнатной температуре. Катодами служат свинцовые пластинки. Плотность тока должна быть 20—40 a/dm^2 , температура 30—35° С.

2. Покрытие сплавом железо—никель

В качестве магнитомягкого материала используется сплав никель—железо [22; 33].

Для получения железоникелевых покрытий применяются сульфатные, хлористые, смешанные и сульфаматные электролиты. В последнее время был предложен пирофосфатный электролит, но сведений о его производственном применении нет.

Рассмотрим влияние состава сплавов и условий электролиза на магнитные свойства сплавов.

Состав сплава оказывает определяющее влияние на его магнитные свойства, особенно в случае электроосаждения очень тонких пленок. Имеется много указаний на то, что H_c минимальна при содержании 80—81% никеля в сплаве, а B_r/B_m максимален [22]. В качестве примера на рис. 37 приведена зависимость H_c и B_r/B_m сплава железо—никель от его состава.

H_c минимальна при 80% никеля в сплаве, а B_r/B_m максимален в пленках с высоким содержанием ни-

келя и уменьшается с уменьшением содержания никеля.

Особенно важную роль играет равномерность состава сплава по толщине покрытия, поскольку в данном случае речь идет об электроосаждении тонких пленок.

Установлено, что содержание железа в сплаве никель—железо не зависит от толщины осадка (20%

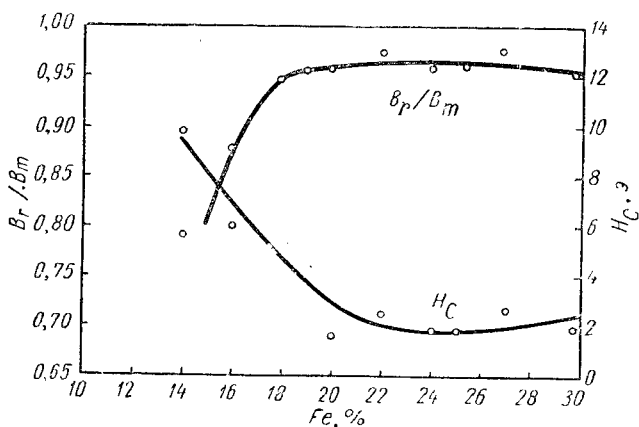


Рис. 37. Влияние состава сплава никель — железо на его магнитные характеристики.

железа при толщинах до 30 000 Å), если электролиз ведется при постоянном потенциале. Если электролиз ведется при заданном токе, то содержание железа в сплаве проходит через максимум (40% при 5 мин.) и далее постепенно снижается до 35% через 30 мин. С увеличением потенциала электрода содержание железа в сплаве проходит через максимум, соответствующий потенциалу электрода $-0,84$ в.

Температура электролитов для осаждения сплавов никель—железо колеблется в пределах $20-90^{\circ}\text{C}$, причем магнитные характеристики сплавов в пределах этих температур зависят от изменения состава сплавов. В большинстве случаев рекомендуются повышенные температуры ($50-60^{\circ}\text{C}$), так как это улучшает механические свойства осадков, делает их менее напряженными.

Оптимальными D_k , в зависимости от температуры, являются D_k в пределах 0,25—2 a/dm^2 ; при бóльших D_k трудно добиться равномерного состава сплава по толщине покрытия, а это приводит к изменению магнитных свойств. Влияние D_k на магнитные свойства осадков сплавов можно объяснить тем, что от D_k зависят состав и структура сплавов, его внутренние напряжения, размер и ориентация кристаллов.

Установлено, что с увеличением D_k и уменьшением температуры H_c остаточная индукция и коэффициент прямоугольности электроосажденных сплавов никель—железо возрастают.

pH электролита в значительной степени зависит от его состава. В простых электролитах pH составляет 2—2,5, а в случае использования лигандов (например, лимонной кислоты) pH увеличивается до 10. При электроосаждении сплавов с высоким содержанием железа (до 97%) рекомендуется более низкое pH (0,4—2). Установлено, что при возрастании pH электролита от 1 до 4 H_c осадков падает от 20 до 3 э, причем в интервале pH 2—3,5 H_c почти не меняется. Это объясняется тем, что при pH 2—3,5 состав сплава почти постоянен, а H_c в значительной степени определяется составом сплава.

Влияние состава электролита на магнитные свойства осадков объясняется главным образом составом получающихся сплавов. Как правило, во всех случаях, когда состав образующихся сплавов близок к 80% никеля и 20% железа, наблюдается уменьшение H_c сплавов. Органические добавки широко применяются при электроосаждении магнитомягких сплавов. Внутренние напряжения осадков наиболее значительно снижают только те добавки, которые содержат сульфогруппу, причем степень воздействия добавки зависит от строения молекул.

Установлено, что при введении сахараина (до 4 г/л) в электролиты для осаждения сплавов никель—железо наблюдается уменьшение H_c (от 5 до 1 э). Это объясняется тем, что уменьшается размер кристаллитов осадка от 650 до 300 Å, одновременно уменьшаются также количество водорода, включенного в осадок, и шероховатость осадка.

Для получения сплава с содержанием 80% Ni и 20% Fe можно использовать следующий электролит:

Никель сернокислый $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	60 г/л
Железо сернокислое $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2 г/л
Борная кислота H_3BO_3	25 г/л
Сахарин	0,8 г/л
Лаурилсульфат натрия	0,4 г/л
pH	1,8—2

Кроме сплавов никель—железо в качестве магнитомягких сплавов используют также сплавы никель—железо—кобальт, никель—железо—фосфор, никель—железо—молибден.

3. Покрытие сплавами никель—фосфор, кобальт—фосфор, никель—кобальт—фосфор и кобальт—марганец—фосфор

Никельфосфорные покрытия относятся к катодным защитным покрытиям, поэтому надежная защита от коррозии достигается только при условии их беспористости.

Сплавы никеля с фосфором обладают высокой твердостью, причем твердость сплавов возрастает с увеличением содержания фосфора. Последующая термообработка при температуре 400—600°С позволяет повысить твердость в 2—2,5 раза.

Основным преимуществом электрохимического осаждения сплава никель—фосфор является возможность скоростного наращивания сплава в отличие от химического осаждения, где скорость процесса весьма невелика (6—10 мкм/час).

Электрохимическое осаждение сплава никель—фосфор может производиться из нескольких электролитов.

За рубежом [49] применяют электролиты, приготовленные на основе фосфорной и фосфористой кислот.

Так, для осаждения сплава никеля с высоким содержанием фосфора (12—15%) рекомендуется следующий состав электролита и режим работы:

Никель сернокислый $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	150 г/л
Никель хлористый $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	45 г/л
Ортофосфорная кислота H_3PO_4 (100%-ная)	50 г/л
Фосфористая кислота H_3PO_3 (100%-ная)	40 г/л
pH	0,5—1
Плотность тока	5—40 а/д.м ²

Температура	75—95° С
Выход по току	50%

В зависимости от состава электролита и режима процесса могут быть получены осадки никеля с различным содержанием фосфора. Так, при изменении концентрации фосфористой кислоты с 1 до 40 г/л содержание фосфора в осадке изменяется от 2 до 15%, при этом выход по току уменьшается от 75 до 50%.

Большое значение для получения блестящих осадков имеет поддержание соответствующей величины рН, которая должна быть около 1. При понижении рН выход по току падает; при более высоких значениях рН трудно получить однородные блестящие осадки.

Ортофосфорная кислота способствует стабилизации рН в требуемых пределах.

Температура электролита является одним из наиболее важных факторов при осаждении никельфосфорного покрытия. Осадки, полученные при комнатной температуре, обладают большими напряжениями и самопроизвольно растрескиваются. Выход по току с понижением температуры резко падает. Оптимальная температура должна быть 75° С.

При осаждении покрытий из этого электролита могут быть применены высокие плотности тока (от 5 до 40 а/дм²). Повышение плотности тока почти не влияет на выход по току, но заметно сказывается на содержании фосфора в осадке.

Так, если при плотности тока 5 а/дм² содержание фосфора в осадке составляет 15%, то в тех же условиях при плотности тока 40 а/дм² содержание фосфора уменьшается до 8,5%.

Никельфосфорные покрытия получают блестящими и обладают весьма большой твердостью, которая возрастает с увеличением содержания фосфора в осадках. К недостаткам предложенной рецептуры следует отнести дефицитность применяемой фосфоритной кислоты. Вместо электролита с дефицитной фосфоритной кислотой автором предложен для осаждения сплава обычный никелевый электролит с добавкой гипофосфита натрия [41].

В этом электролите наиболее сильное влияние на содержание фосфора в осадке, а следовательно, и на

твердость покрытия оказывают концентрация гипофосфита натрия, кислотность электролита и плотность тока.

Содержание фосфора в осадке заметно уменьшается с повышением кислотности и плотности тока, а также при снижении концентрации гипофосфита натрия в электролите ниже 10 г/л.

Осадки, полученные при низких температурах, растрескиваются и шелушатся уже в процессе электролиза. Поэтому рекомендуется вести осаждение при температуре не ниже 70 °С.

Для осаждения сплава, содержащего 10—15% фосфора, можно рекомендовать следующий состав электролита и режим процесса:

Никель сернокислый $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	150—200 г/л
Натрий хлористый NaCl	20 г/л
Борная кислота H_3BO_3	20 г/л
Гипофосфит натрия $\text{NaH}_2\text{PO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	20—30 г/л
Ортофосфорная кислота H_3PO_4	40—50 г/л
pH	2—2,5
Катодная плотность тока	10—15 а/д.м ²
Температура	70—80° С
Выход по току	60—80%

Микротвердость покрытия, полученного в этих условиях, составляет 500—550 кг/мм². Термообработка при температуре 600° С в течение 30 мин. повышает микротвердость до 1200—1300 кг/мм².

Никельфосфорное покрытие, подвергнутое термообработке, практически не меняет своей твердости при работе в условиях высоких температур, в отличие от хромового покрытия, твердость которого заметно снижается при температурах более 400° С.

После пропускания электричества в количестве 25 а-час/л концентрация гипофосфита натрия в электролите снижается с 30 до 8 г/л. Содержание фосфора в осадке соответственно уменьшается с 17 до 5%. Поэтому важно периодически корректировать электролит гипофосфитом натрия.

Покрытие, содержащие 10% фосфора и больше, имеют яркий устойчивый блеск и гладкую поверхность даже при толщине 0,2—0,3 мм. При содержании фосфора меньше 5% покрытие теряет свой блеск и становится матовым.

Сопоставление процесса осаждения сплава Ni—P и процесса хромирования показывает, что

1) твердость никельфосфорных покрытий не уступает твердости хромовых покрытий и не изменяется с повышением температуры (после термообработки);

2) скорость осаждения никельфосфорных покрытий составляет 0,07—0,1 мм/час, в то время как для хромовых покрытий она равна 0,02—0,03 мм/час, а при химическом никелировании — 0,015 мм/час;

3) рассеивающая способность электролита для твердого никелирования значительно выше рассеивающей способности хромового электролита;

4) катодный выход по току в электролите для твердого никелирования составляет 60—80%, в то время как при хромировании он колеблется в пределах 12—15%;

Таким образом, никельфосфорные покрытия могут быть использованы взамен хромовых, и прежде всего для покрытия деталей, работающих при высоких температурах.

Магнитотвердыми сплавами являются сплавы Co—P и Fe—P. Они могут быть получены аналогично сплавам из хлористых или сернокислых электролитов, содержащих гипофосфит натрия или аммония.

Сплавы кобальт—фосфор с наивысшей коэрцитивной силой содержат 3—4% фосфора. Содержание фосфора в сплаве увеличивается при повышении температуры и понижении pH электролита и падает с ростом плотности тока.

Для осаждения сплава кобальт—фосфор, обладающего коэрцитивной силой 600—800 э, коэффициентом прямоугольности 0,55—0,65, индукцией насыщения около 10 000 гс и остаточной индукцией 5000—6000 гс, рекомендуется электролит следующего состава и режим работы:

Хлористый кобальт $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	200—400 г/л
Гипофосфит аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	25—50 г/л
Трилон Б	10—15 г/л
pH	1,8—2,2
Катодная плотность тока	1,5—10 а/дм ²
Температура	20—40° С

Тройной сплав Ni—Co—P осаждают из хлористых электролитов с добавкой гипофосфита натрия.

В высококоэрцитивном сплаве Ni—Co—P (коэрцитивная сила 600—700 э, остаточная индукция 4000—6000 гс) содержание фосфора в сплаве составляет около 3%.

Для осаждения сплава Ni—Co—P рекомендуется следующий состав электролита и режим работы:

Никель хлористый $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	120—140 г/л	
Кобальт хлористый $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	120—140 г/л	
Аммоний хлористый NH_4Cl	80—100 г/л	
Гипофосфит натрия $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	8—10 г/л	
pH	3—4,5	
Катодная плотность тока	10—15 а/дм ²	
Температура	40—60° С	
Аноды		Из сплава никель—кобальт или комбинированные с раздельным подводом тока

Представляет значительный интерес еще один высококоэрцитивный сплав Co—Mn—P, который содержит 93% кобальта, 1% марганца и около 5% фосфора.

Для получения этого сплава, обладающего коэрцитивной силой 600—800 э, индукцией насыщения 8000—11 000 гс, остаточной индукцией 6000—7000 гс и коэффициентом прямоугольности 0,65—0,85, рекомендуется следующий электролит и режим работы:

Хлористый кобальт $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	200 г/л
Хлористый марганец $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	25 г/л
Гипофосфит аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	25 г/л
pH	2—4,5
Катодная плотность тока	1—10 а/дм ²
Температура	20—40° С
Аноды	Кобальтовые

4. Покрытие сплавами хрома с никелем, кобальтом, железом и другими металлами

Сплавы хрома с металлами железной подгруппы обладают жаропрочностью и высокой стойкостью к окислению. При получении сплавов Ni—Cr, Fe—Cr и Co—Cr исходят из трехвалентных соединений хрома, хотя возможно соосаждение и из электролита с шестивалентным хромом.

Для получения сплава Fe—Cr рекомендуется следующий электролит и режим работы:

Основная соль сульфата хрома	450 г/л
Железоаммиачный сульфат $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	13,5 г/л
Магний сернокислый $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	20 г/л
Аммоний сернокислый $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	100 г/л
Жидкое стекло (29,5% SiO_2)	1 г/л
Глицин	0,5—3 г/л
pH	0,8—1,3
Плотность тока	21—28 а/дм ²
Температура	54° С

Электролит обладает хорошей рассеивающей способностью. Катодный осадок имеет плотный и блестящий вид и содержит 85% Cr и 15% Fe. В качестве анода применяются либо нерастворимый анод, либо сплав хрома с железом.

Можно исходить не из сернокислых, а из хлористых солей. Так, например, на кафедре технологии электрохимических производств ЛТИ им. Ленсовета П. М. Вячеславовым, Г. К. Буркат и З. Т. Комягиной была разработана технология осаждения сплава Co—Cr из электролита, содержащего хлористые хром и кобальт следующего состава:

Кобальт	2,5—10 г/л
Хром	40—47 г/л
Натрий лимоннокислый	25 г/л
Соляная кислота HCl	60 г/л
pH	1
Температура	50° С
Катодная плотность тока	50—80 а/дм ²
Аноды	Графитовые
Выход по току	~10%

При содержании кобальта 10 г/л и хрома 40 г/л при указанном режиме осаждается сплав с содержанием 7,5% хрома, а при содержании кобальта 25 г/л и хрома 4,75 г/л — сплав с содержанием хрома 60%. Меняя соотношение кобальта и хрома, можно получить сплавы всех промежуточных составов.

Аналогично может быть получен и сплав Ni—Cr.

В последние годы большое внимание уделялось изучению условий осаждения сплава Fe—Ni—Cr типа нержавеющей стали распространенной марки 18/9.

В настоящее время наметились два пути решения этой проблемы: непосредственное электролитическое

осаждение тройного сплава, отвечающего составу нержавеющей стали, и так называемое термодиффузионное хромирование.

Первый путь оказался связанным с определенными трудностями и не привел еще к полному решению вопроса. А. Л. Ротинян, Л. А. Зытнер и Н. П. Федотьев [32] предлагают следующий состав и режим процесса:

Хром хлористый CrCl_3 (зеленая модификация)	150—200 г/л
Никель хлористый NiCl_2	25—50 г/л
Железо хлористое FeCl_2	12—20 г/л
Натрий лимоннокислый	50—70 г/л
Алюминий хлористый AlCl_3	130 г/л
pH	0,2—0,3
Плотность тока	25—30 а/д.м ²
Температура	30° С
Аноды	Нихромо- вые

Авторами было установлено, что из этого электролита получается сплав Fe—Cr—Ni состава нержавеющей стали 18/9, но не имеющий ее структуры. Отжиг при 1100° С и закалка сообщают электролитическому сплаву структуру нержавеющей стали.

Исследование физико-химических свойств осадков тройного сплава показало, что покрытие обладает повышенной износостойкостью, микротвердость его составляет 580—600 кг/мм². После отжига коррозионная стойкость покрытия близка к коррозионной стойкости нержавеющей стали марки 1X18H9T.

Второй путь получения тройного сплава — способ термодиффузии. Одной из разновидностей последнего является комбинированный метод электролитического осаждения на поверхность слоев никеля и хрома с последующей длительной термообработкой при 1000° С в вакууме для образования поверхностного сплава.

Более простой способ разработан на кафедре технологии электрохимических производств ЛТИ им. Лепсдвета [24].

Авторы отказались от отжига в вакууме и применили более простой отжиг в атмосфере аргона.

Кроме того, для ускорения термодиффузии и получения более стабильных по химическому составу поверхностных слоев сперва электролитически нано-

сился сплав железо—никель, а затем на него слой хрома.

Осаждение сплава железо—никель велось из хлористой ванны при следующем электролите и режиме работы:

Железо	25 г/л
Никель	75 г/л
Лимонная кислота	15 г/л
Лаурилсульфат натрия	0,5—1 г/л
pH	2,8—3,1
Плотность тока	6—10 а/дм ²
Температура	70° С

Покрытие содержит 55% железа и 45% никеля. Хром осаждался из стандартной хромовой ванны следующего состава при режиме работы:

Хромовый ангидрид CrO ₃	250 г/л
Серная кислота H ₂ SO ₄	2,5 г/л
Плотность тока	25—30 а/дм ²
Температура	60° С

Состав тройного сплава регулируется составом двойного сплава и толщиной слоя хрома и двойного сплава. Термообработка ведется при 1100° С, ее продолжительность — 3 часа.

5. Покрытие сплавами железа с углеродом и марганцем

Электролитические сплавы железа с углеродом по своему составу приближаются к углеродистым сталям. Такие сплавы обладают лучшими механическими свойствами, чем обычные железные покрытия.

Как показывают металлографические исследования, сплав железа с углеродом получается после термообработки покрытия. До этого осадки имеют неопределенную структуру. Наличие в них углерода позволяет производить термообработку так же, как это принято для обычных углеродистых сталей. При нагреве до 700° С полностью исчезает слоистость, а при 900° С происходит срастание осадка с основным металлом.

После термообработки покрытия, содержавшие 0,7% углерода, имели твердость по Бринелю 477 кг/мм². Структура этого покрытия представляла

собой игольчатый мартенсит и троостит, что характерно для доэвтектоидных сталей после их закалки в масле.

Покрытия из электролитов железнения, содержащих сахар и глицерин, имеют кратерообразные поры, что повышает их износостойкость.

Для восстановительного ремонта деталей рекомендуется следующий состав электролита и режим работы:

Железо хлористое $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	500 г/л
Натрий хлористый NaCl	100 г/л
Соляная кислота HCl	1,5—3,6 г/л
Глицерин	60—100 г/л
Сахар	30—50 г/л
Катодная плотность тока	10—20 а/д.м. ²
Температура	75—85° С

Железные покрытия, содержащие до 0,5% углерода, получают при добавлении в электролит щавелевой или лимонной кислоты. Науглероживание осадков железа происходит только в тех случаях, когда отсутствует наводороживание его.

Введение в электролит глицерина или сахара ухудшает прочность сцепления с чугуном и сталью получаемых покрытий. Аналогичное действие оказывает повышение плотности тока выше 20 а/д.м.² и понижение температуры раствора ниже 90° С. Отпуск покрытий при 300—350° С повышает прочность сцепления их с основным металлом на 10—25 кг/см.².

Введение в хлористый электролит для железнения хлористых солей никеля, кобальта, марганца и CrO_3 позволяет получать осадки, содержащие 1,6—1,65% Ni, 2,5—2,7% Co или 1,4—1,45% Cr и следы марганца. Микротвердость покрытий увеличивается со 150 до 235—255 кг/мм.².

Замена хлористого натрия хлористым аммонием (100—150 г/л) и добавление хлористого марганца (70—150 г/л) приводит к получению осадков, содержащих до 0,05% Mn и имеющих твердость до 387 кг/мм.². Увеличение содержания марганца до 2,5% наблюдается при добавлении в электролит желатинной (0,2—0,4 г/л), декстрина (40—70 г/л) или лимонной кислоты (6—10 г/л). Анализ таких покрытий показал присутствие в них до 0,5 С. Микротвердость осадков достигает 585 кг/мм.².

Для получения сплавов железа с углеродом и малым количеством легирующих добавок никеля и марганца рекомендуются следующие составы электролитов и режимы работы:

сплав Fe—C (содержание углерода 0,3—0,4%):

Железо сернокислое $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	600 г/л
Марганец хлористый $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	50—100 г/л
Алюминий сернокислый $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	100 г/л
Щавелевая кислота	4—6 г/л
pH	2,7
Катодная плотность тока	20—30 а/дм ²
Температура	85° С
Скорость осаждения	0,2—0,3 мм/час
Твердость покрытия	300—400 кг/мм ²

сплав Fe—Mn (содержание Mn до 0,8%):

Марганец хлористый $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	350 г/л
Аммоний хлористый NH_4Cl	100—125 г/л
Железо хлористое $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	30—50 г/л
pH	4,5
Катодная плотность тока	3 а/дм ²
Температура	18° С
Скорость осаждения	0,03 мм/час
Твердость покрытия	400—500 кг/мм ²
Аноды	Ферромарганцевые

сплав Fe—Mn—C:

Железо сернокислое $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	420 г/л
Алюминий сернокислый $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	100 г/л
Марганец хлористый $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	40—50 г/л
Щавелевая кислота	4—6 г/л
pH	3,6
Катодная плотность тока	2—3 а/дм ²
Температура	18° С
Скорость осаждения	0,02—0,03 мм/час
Твердость покрытия	350—450 кг/мм ²

Этот сплав содержит 0,2—0,4% Mn и 0,2—0,3% C;

сплав Fe—Ni—Mn:

Железо хлористое $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	600—700 г/л
Марганец хлористый $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	60—80 г/л
Никель хлористый $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	60—80 г/л
pH	2,5
Катодная плотность тока	50—100 а/дм ²
Температура	90—95° С
Скорость осаждения	0,5—1 мм/час
Твердость покрытия	200—250 кг/мм ²

Этот сплав содержит 6—8% Ni и 0,2—0,4% Mn.

Добавление в указанный электролит 5 г/л лимонной кислоты приводит к получению при плотности тока 40—60 а/дм² осадков, содержащих также 0,3—0,5% углерода. Твердость покрытий повышается до 300—450 кг/мм².

Указанные покрытия рекомендуется применять при ремонте деталей машин, автомобилей и тракторов.

6. Покрытие сплавами никель—титан, кобальт—титан и железо—титан

Электроосаждение титана из водных растворов весьма затруднительно, поэтому значительно больший интерес представляют сплавы, содержащие титан.

Сплав Ni—Ti был получен на кафедре технологии электрохимических производств МХТИ им. Менделеева Н. Т. Кудрявцевым с сотрудниками [30] из электролита следующего состава и при режиме электролиза:

Титан	1,5 моль/л
Никель хлористый NiCl ₂ ·6H ₂ O	0,5 моль/л
Борфтористоводородная кислота НВF ₄	500 мл/л
Глицоль	70 мл/л
Лаурилсульфат	50 г/л
Этиловый спирт	50 мл/л
Плотность тока	5—10 а/дм ²
Температура	20° С
Аноды	Никелевые

Электролит приготавливают растворением титана в борфтористоводородной кислоте, затем в ванну добавляют раствор хлористого никеля и другие компоненты. При этих условиях получают сплав, содержащий до 6% Ti. Выход по току составляет 40—50%.

Коррозионные испытания в солевом тумане показали, что покрытие никель—титан более стойко, чем никелевые покрытия. Аналогичным образом могут быть получены сплавы кобальт—титан.

Сплав титан—железо осаждают из электролита, содержащего:

Титан сернокислый Ti(SO ₄) ₂	15 г/л
Железо сернокислое FeSO ₄	3,8 г/л
Аммоний сернокислый (NH ₄) ₂ SO ₄	3,3 г/л
Цинк сернокислый ZnSO ₄	0,8 г/л
Серная кислота H ₂ SO ₄ (свободная)	2,5 г/л

Электролиз ведут при комнатной температуре и плотности тока 20 а/дм².

Добавка сернистого цинка делается с целью повышения перенапряжения водорода и, следовательно, увеличения выхода по току.

Из сульфатных электролитов можно осадить сплавы никель—титан и кобальт—титан.

Г. И. Каджее, Ю. С. Бубялис и Ю. Ю. Матулис [47] предлагают для осаждения сплава никель—титан применять кислые электролиты, содержащие хлористый никель, сернистый титан, борную кислоту и в качестве лигандов — молочную и аминокислотную кислоты.

7. Покрытие сплавами никель—рений, кобальт—рений и железо—рений

Значительный интерес представляют электролитические сплавы рения с металлами группы железа, в частности с никелем.

А. М. Пинский и М. Я. Поперека [47] показали, что для получения сплава никель—рений с небольшим содержанием рения (до 8—10 вес. %) можно исходить из следующего состава электролита и условий электроосаждения:

Перренат калия $KReO_4$	3—5 г/л
Сульфат никеля $NiSO_4 \cdot 7H_2O$	15—20 г/л
Сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$	200 г/л
pH	3
Плотность тока	10 а/дм ²
Температура	18—25° С
Аноды	Свинцовые

Рекомендуется наложение переменного тока. Эффективная плотность тока должна составлять 15—18 а/дм².

Сплавы, осаждаемые по указанному способу, по стоимости мало отличаются от никеля, но обладают повышенной твердостью и износостойкостью.

При изменении соотношения металлов в электролите (15 г/л $KReO_4$ и 2—3 г/л $NiSO_4 \cdot 7H_2O$) содержание рения в сплаве может быть доведено до 80—90%.

Сплавы этой группы по своей коррозионной стойкости существенно превосходят чистый рений. Скорость их осаждения в 4—5 раз выше, а наводороживание в 40—100 раз меньше, чем у осадков чистого рения.

В то же время по жаростойкости они почти не уступают чистому рению, а по твердости (до 2000 кг/мм^2) превосходят последний.

Для получения сплава кобальт—рений, содержащего до 75% рения, Н. В. Коровиным и М. Н. Ронжиным [29] предложен электролит, содержащий 60 г/л $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 10 г/л KReO_4 , 66 г/л лимонной кислоты и аммиак до pH 7. Электролиз ведут при плотности тока 5 а/дм^2 и температуре раствора 75°C .

Для осаждения сплава Fe—Re Л. И. Каданер и В. Н. Медяник [47] предлагают электролит состава: 60 г/л $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,1—10 г/л KReO_4 , 60 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и H_2SO_4 до pH 2,2—2,3.

Осаждение ведется при плотности тока $2,9 \text{ а/дм}^2$ и температуре $20\text{—}25^\circ\text{C}$.

Содержание рения в сплаве изменяется соответственно от 1 до 58%.

8. Покрытие сплавами никель—палладий и кобальт—палладий

Сплавы Ni—Pd благодаря своей высокой износостойкости и низкому значению переходного сопротивления являются весьма перспективными в качестве контактного материала при решении проблемы увеличения надежности изделий радиоаппаратуры.

Для получения блестящих покрытий, содержащих 20—25% никеля, можно рекомендовать, по данным Н. Т. Кудрявцева и С. Н. Виноградова [14], хлоридный электролит следующего состава:

Палладий	18—20 г/л
Никель	25—30 г/л
Аммоний хлористый NH_4Cl	20—30 г/л
Аммиак (до pH)	8,5—9

Процесс осуществляется при температуре электролита $20\text{—}30^\circ\text{C}$ и плотности тока $1,5\text{—}2,0 \text{ а/дм}^2$.

Выход по току — 90—95%; аноды — нерастворимые, из металлического палладия.

По мере истощения электролит периодически корректируется добавлением аммиачных комплексов палладия и никеля.

Сплав, содержащий 25% никеля, имеет износостойкость в 14 раз большую, чем для чистого палладия.

Переходное сопротивление этого сплава в среднем на 30% выше переходного сопротивления палладия.

Аналогично может быть получен сплав кобальт—палладий. Этот сплав может быть осажден также из пирофосфатного электролита [16].

АНАЛИЗЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ПОКРЫТИИ

1. Анализ сернокислого электролита для осаждения сплава никель—кобальт и анализ покрытия

Определение никеля

Для определения никеля пользуются весовым или объемным методом.

Весовой метод. 1 мл электролита, взятого с разбавлением, помещают в стакан на 400 мл, разбавляют водой до 200 мл, нейтрализуют 10-процентным аммиаком до слабого запаха и приливают 1 мл 1-процентного спиртового раствора диметилглиоксима, насыщенный раствор ацетата натрия до выпадения осадка диметилглиоксими́на никеля и избыток ацетата 2—3 г.

Осадок отстаивают в теплом месте в течение 1—1,5 часа и затем фильтруют через предварительно взвешенный стеклянный фильтр Шотта или через бумажный фильтр. Потом его промывают горячей водой, а затем его высушивают на стеклянном фильтре при температуре 100—110°С и взвешивают в виде диметилглиоксими́на никеля или, если фильтрование производилось через бумажный фильтр, прокаливают при температуре 700°С и взвешивают в виде NiO.

Содержание никеля подсчитывается по формуле:

$$\text{Ni} = \frac{a \cdot K \cdot 1000}{n} \text{ г/л,}$$

где a — вес осадка NiO или диметилглиоксими́на никеля, г;

K — коэффициент пересчета на никель (при прокаливании до NiO $K=0,793$, при сушке $K=0,2032$);

n — количество электролита, взятое для анализа, мл.

Объемный метод. Осадок диметилглиоксими́на никеля переносят в стакан на 400 мл, раство-

ряют в 50 мл HCl (1:5) и кипятят в течение 15—20 мин. для разрушения диметилглиоксима и титруют щелочным раствором диметилглиоксима, или раствором трилона Б, или же потенциометрически.

Объемное титрование с применением раствора диметилглиоксима. Раствор после разрушения диметилглиоксима разбавляют водой до 100 мл, нейтрализуют аммиаком до слабого запаха и титруют никель прибавлением из бюретки титрованного раствора диметилглиоксима.

Конец реакции определяется по индикаторной бумажке (фильтровальная бумага, пропитанная 1-процентным спиртовым раствором диметилглиоксима). Для этого каплю титруемого раствора наносят стеклянной палочкой на кусочек чистой фильтровальной бумаги, положенной на индикаторную бумажку. Раствор проникает через фильтровальную бумажку и при наличии никеля в растворе образует на индикаторной бумаге красное пятно, при этом осадок диметилглиоксима никеля остается на верхней полоске бумаги. Конец реакции узнают по исчезновению красной окраски на индикаторной бумаге.

Титрованный раствор диметилглиоксима готовят растворением 11,6 г диметилглиоксима в 100 мл 2 н. раствора NaOH и добавлением воды до 1 л. Титр раствора диметилглиоксима устанавливается по стандартному раствору металлического никеля. Раствор металлического никеля для проверки титра диметилглиоксима готовится растворением взятой на аналитических весах навески (1,0—2 г) электролитического никеля в 20 мл HNO₃ (2:1) и разбавлением раствора до 1 л в мерной колбе.

Содержание никеля в электролите подсчитывается по формуле:

$$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = \frac{T_{\text{Ni}} \cdot b \cdot 4,78 \cdot 1000}{n} \text{ г/л,}$$

где T_{Ni} — титр раствора диметилглиоксима по никелю;

b — количество раствора диметилглиоксима, израсходованное на титрование, мл;

n — количество электролита, взятое на титрование, мл;

4,78 — коэффициент пересчета на NiSO₄·7H₂O.

Потенциометрическое титрование. Раствор после разрушения диметилглиоксима переносят в стаканчик на 200 мл, добавляют 30 мл воды и нейтрализуют раствор 10-процентным едким натром до появления мути, которую растворяют в нескольких каплях H_2SO_4 (1:5). Затем добавляют 5 мл 10-процентного раствора уксуснокислого аммония или натрия и 40 мл 0,1 н. раствора трилона Б.

В составленный таким образом раствор погружают платиновый электрод и при перемешивании титруют потенциометрически 0,1 н. раствором $FeCl_3$. Титрование производится некомпенсационным методом с платиновым электродом в качестве индикаторного и каломелевым электродом сравнения.

Для наблюдения скачка последовательно с электродами в цепь включается гальванометр. Следует иметь в виду, что при потенциометрическом титровании наряду с никелем будут титроваться магний, железо и другие двухвалентные металлы, присутствующие в электролите. Поэтому при подсчете содержания никеля нужно вводить соответствующие поправки.

Содержание никеля определяется по формуле:

$$Ni = \frac{(a-b \cdot l) T_{Ni} \cdot 1000}{n} - 2,41A - 1,05B \text{ г/л,}$$

где a — количество раствора трилона Б, прилитое в пробу, мл;

b — количество раствора $FeCl_3$, использованное на обратное титрование, мл;

l — соотношение между растворами трилона Б и $FeCl_3$;

T_{Ni} — титр раствора трилона Б, выраженный в никеле;

n — количество электролита, взятое на титрование, мл;

A — содержание магния в электролите, г/л;

2,41 — коэффициент пересчета на Ni;

B — содержание железа в электролите, г/л;

1,05 — коэффициент пересчета на Ni.

Для пересчета на $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ полученный результат умножают на коэффициент 4,78.

Титрование с применением трилона Б. Раствор после разрушения диметилглиоксима упаривают до объема 3—5 мл, добавляют 50 мл воды, нейтрализуют аммиаком до слабого запаха, приливают 5 мл аммиака (25%), 0,3 г индикатора мурексида и при энергичном помешивании медленно титруют никель раствором трилона Б до ясно-фиолетовой окраски раствора.

Содержание никеля подсчитывается по формуле:

$$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = \frac{T_{\text{Ni}} \cdot a \cdot 4,78 \cdot 1000}{n} \text{ г/л,}$$

где T_{Ni} — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах Ni;

a — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование, мл;

4,78 — коэффициент пересчета на $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;

n — количество электролита, взятое для анализа, мл.

Определение кобальта

Для определения кобальта пользуются двумя методами: объемным с применением трилона Б или потенциометрическим.

Объемный метод с применением трилона Б. Метод основан на титровании суммы никеля и кобальта трилоном Б. Содержание кобальта подсчитывается по разности после определения никеля с диметилглиоксимом.

2 мл электролита, взятого с разбавлением, в конической колбе на 250 мл разбавляют водой до 70 мл, добавляют щепотку мурексида, а затем аммиак до интенсивно желтой окраски и титруют 0,1 н. раствором трилона Б до перехода окраски в фиолетовую.

Содержание кобальта подсчитывается по формуле:

$$\text{Co} = \frac{a \cdot T_{\text{Co}} \cdot 1000}{n} - 1,004A \text{ г/л,}$$

где a — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование, мл;

T_{Co} — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах Co;

n — количество электролита для анализа, мл;

A — содержание никеля в электролите, $г/л$;

1,004 — коэффициент пересчета на кобальт.

Потенциометрический метод. Определение кобальта производится способом дифференциального потенциометрического титрования красной кровяной солью. 1 $мл$ электролита, взятого с разбавлением, переносят в стакан на 400 $мл$, добавляют 100 $мл$ воды, 10 $мл$ раствора NH_4Cl (10-процентного), 30 $мл$ аммиака (25-процентного) и 10 $мл$ 30-процентного раствора лимонной кислоты. Затем в стакан помещают два платиновых электрода, из которых один заключен в стеклянную трубку с открытым концом. Электроды присоединяются к гальванометру чувствительностью 10^{-5} — 10^{-6} . В стакан же помещают мешалку для постоянного и энергичного перемешивания раствора при титровании.

Титрование ведут раствором $K_3Fe(CN)_6$; перед концом титрования раствор добавляется по каплям. Конец титрования определяется по скачку потенциала, который вызывает сильное отклонение стрелки гальванометра.

Содержание кобальта подсчитывается по формуле:

$$Co = \frac{a \cdot T_{Co} \cdot 1000}{n} \text{ г/л,}$$

где a — количество раствора $K_3Fe(CN)_6$, пошедшее на титрование, $мл$;

T_{Co} — титр раствора $K_3Fe(CN)_6$, выраженный по металлическому кобальту;

n — количество электролита, взятое для анализа, $мл$.

Титрованный раствор $K_3Fe(CN)_6$ готовится растворением 25 $г$ соли в 1 $л$ воды. Титр раствора определяется по стандартному раствору электролитического кобальта в азотной кислоте. Для приготовления стандартного раствора точную навеску кобальта (2—2,5 $г$) растворяют в 10 $мл$ HNO_3 (1 : 1) и разводят раствор водой до 1 $л$.

Определение борной кислоты

2 $мл$ электролита, взятого с разбавлением, в конической колбе на 250 $мл$ разбавляют водой до 30 $мл$, приливают такое количество 0,1 n . раствора трилона Б, какое пошло на титрование никеля (избыток

1—2 мл), 10 капель индикатора метилрота и осторожно из бюретки добавляют 0,1 н. раствор едкого натра до получения желто-зеленой окраски раствора.

Затем к пробе добавляют 25 мл глицерина, нейтрализованного по фенолфталеину, и титруют 0,1 н. раствором едкого натра в присутствии 10 капель фенолфталеина до появления розовой окраски. Титрование считается законченным, если от добавления 5 мл глицерина розовая окраска не исчезнет.

Содержание борной кислоты подсчитывается по формуле:

$$\text{H}_3\text{BO}_3 = \frac{a \cdot n \cdot 61,84}{n} \text{ г/л},$$

где a — количество раствора NaOH, затраченное на титрование, мл;

n — нормальность раствора NaOH;

n — количество электролита, взятое на титрование, мл;

61,84 — коэффициент пересчета на H_3BO_3 .

Определение общего содержания хлоридов

2—3 мл электролита выпаривают досуха в фарфоровой чашке на водяной бане. Остаток растворяют в 1 мл азотной кислоты (0,5 н.) и 1 мл воды. Затем добавляют 20 мл спирта, 2—3 капли 1-процентного спиртового раствора индикатора дифенилкарбазона и при помешивании стеклянной палочкой титруют 0,03 н. раствором азотнокислой окиси ртути до появления фиолетовой окраски.

Содержание NaCl подсчитывается по формуле:

$$\text{NaCl} = \frac{a \cdot T_{\text{NaCl}} \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

где a — количество 0,03 н. раствора азотнокислой окиси ртути, затраченное на титрование, мл;

T_{NaCl} — титр раствора азотнокислой окиси ртути, выраженный в граммах NaCl;

n — количество электролита, взятое на титрование, мл.

Анализ покрытия никель—кобальт

Навеска сплава растворяется в HNO_3 (1:1), раствор кипятится для удаления окислов азота, разбавляется водой до 100 мл и после добавления 10 мл NH_4Cl (10-процентного) и 30 мл NH_4OH (25-процентного) кобальт титруется потенциометрически, как описано выше.

Содержание кобальта подсчитывается по формуле:

$$\text{Co} = \frac{a \cdot T_{\text{Co}} \cdot 100}{b} \%,$$

где a — количество раствора $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, пошедшее на титрование, мл;

T_{Co} — титр раствора $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, выраженный по кобальту;

b — навеска сплава, г.

Никель в покрытии определяется теми же способами, что и при анализе электролита.

2. Анализ сернокислого и хлористого электролита для осаждения сплава железо—хром и анализ покрытия

Определение хрома

5 мл электролита переносят в стаканчик на 100 мл, добавляют 5 мл H_2SO_4 (1,84) и выпаривают до появления паров SO_3 . Затем после охлаждения пробу разбавляют холодной водой, переносят в мерную колбу на 250 мл, доливают водой до метки и перемешивают.

Для определения хрома берут аликвотную часть раствора (50 мл), переносят в коническую колбу на 500 мл, доливают воду до 200 мл и 10 мл 10-процентного раствора персульфата аммония и кипятят для окисления хрома 10—15 мин. Затем раствор охлаждают и из бюретки приливают избыток 0,1 н. раствора соли Мора (до перехода желтой окраски в зеленую), который затем оттитровывают 0,1 н. раствором KMnO_4 до появления розового окрашивания.

Содержание хрома подсчитывается по формуле:

$$C_{\text{Г}} = \frac{(a \cdot l - b) \cdot 17,3 \cdot n}{n} \text{ г/л,}$$

- где a — количество раствора соли Мора, прилитое для определения, *мл*;
 b — количество раствора KMnO_4 , затраченное на обратное титрование, *мл*;
 l — соотношение между растворами соли Мора и KMnO_4 ;
 n — нормальность раствора KMnO_4 ;
17,3 — коэффициент пересчета на $C_{\text{Г}}$;
 n — количество раствора, взятое на титрование, *мл*.

Определение железа

Трилонометрический метод. В аликвотной части раствора (50 *мл*) окисляют, как в предыдущем способе, хром персульфатом аммония и затем осаждают гидрат окиси железа в подогретой пробе добавлением NH_4OH (1 : 1) до появления запаха.

После коагулирования осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ отфильтровывают, промывают горячей водой и затем растворяют на фильтре в горячей HCl (1 : 1) и тщательно отмывают фильтр горячей водой от следов железа. Затем в колбу с раствором железа добавляют воду до 100 *мл*, подогревают до 70°C , прибавляют 2 *мл* 10-процентного раствора сульфосалициловой кислоты и титруют 0,1 *н.* раствором трилона Б до исчезновения вишневого окрашивания.

Содержание железа определяется по формуле:

$$\text{Fe} = \frac{a \cdot T_{\text{Fe}} \cdot 1000}{n} \text{ г/л,}$$

- где a — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование, *мл*;
 n — количество электролита, взятое на титрование, *мл*;
 T_{Fe} — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах Fe (определяется по стандартному раствору FeCl_3).

Объемный перманганатометрический метод. Аликвотную часть раствора (50 *мл*) пере-

носят в коническую колбу на 250 мл, разбавляют водой до 100 мл, приливают 10 мл H₂SO₄ (1,84), кладут 5—6 кусочков металлического цинка и подогревают до начала бурного выделения водорода. Через 30 мин. колбу охлаждают, приливают 20 мл смеси Циммермана—Рейнгардта и титруют 0,1 н. раствором KMnO₄ до появления розовой окраски.

Содержание железа определяют по формуле:

$$\text{Fe} = \frac{a \cdot n \cdot 55,85}{n} \text{ г/л,}$$

где a — количество раствора KMnO₄, затраченное на титрование, мл;
 n — нормальность раствора KMnO₄;
 n — количество электролита, взятое на титрование, мл;
 55,85 — коэффициент пересчета на Fe.

Анализ покрытия железо—хром

Навеску сплава растворяют в HCl (1:1) при нагревании, затем добавляют 5 мл H₂SO₄ (1,84) и выпаривают для удаления иона хлора до густых паров SO₃. Далее анализ на хром и железо производят по методике, приведенной выше для анализа электролита.

3. Анализ хлористого электролита для осаждения сплава железо—никель и анализ покрытия

Определение железа

5 мл электролита переносят в стаканчик на 100 мл, добавляют 10 мл H₂SO₄ и 1 мл азотной кислоты (1,4) и выпаривают для разложения органических соединений до паров SO₃. После охлаждения пробу разбавляют холодной водой, переносят в коническую колбу на 250 мл, добавляют воду до 100 мл, 5—6 кусочков металлического цинка и подогревают до начала бурного выделения водорода. Через 30 мин. колбу охлаждают, приливают 20 мл смеси Циммермана—Рейнгардта и титруют 0,1 н. раствором KMnO₄ до появления розовой окраски.

Содержание железа определяется по формуле:

$$\text{Fe} = \frac{a \cdot n \cdot 55,85}{n} \text{ г/л},$$

где a — количество раствора KMnO_4 , затраченное на титрование, *мл*;
 n — нормальность раствора KMnO_4 ;
 n — количество электролита, взятое на титрование, *мл*;
55,85 — коэффициент пересчета на Fe.

Определение никеля

2 *мл* электролита в конической колбе на 250 *мл* обрабатывают для окисления железа 2 *мл* HNO_3 (1,4) при кипячении. Затем добавляется 50 *мл* H_2O , 10 *мл* 10-процентного раствора лимонной кислоты, 30 *мл* 1-процентного спиртового раствора диметилглиоксима и после подогревания до 70° С проба подщелачивается аммиаком до слабого запаха.

После отстаивания в течение 1 часа осадок диметилглиоксимата никеля отфильтровывается через неплотный фильтр, промывается горячей водой и затем на фильтре растворяется в 30 *мл* горячей 9 н. соляной кислоты, после чего фильтр тщательно отмывается горячей водой. Фильтрат упаривается до объема 2—3 *мл*, разбавляется водой до 50 *мл* и после добавления 5 *мл* 25-процентного аммиака титруется 0,1 н. раствором трилона Б в присутствии мурексида до перехода окраски в вишнево-фиолетовый цвет.

Содержание никеля определяется по формуле:

$$\text{Ni} = \frac{a \cdot T_{\text{Ni}} \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

где a — количество трилона Б, затраченное на титрование, *мл*;
 n — количество электролита, взятое для анализа, *мл*;
 T_{Ni} — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах Ni (для точно 0,1 н. раствора трилона Б $T_{\text{Ni}} = 0,002935$).

Определение борной кислоты

2 мл электролита разбавляют в 100 мл воды в конической колбе на 250 мл, приливают 0,1 н. раствор трилона Б в количестве, равном пошедшему на титрование никеля с избытком 2—3 мл, и нейтрализуют раствор 0,1 н. раствором NaOH в присутствии 5—6 капель метилрога до первого появления желтой окраски. Затем добавляют 20 мл глицерина, 5 капель фенолфталеина и титруют 0,1 н. NaOH до розовой окраски раствора.

Содержание борной кислоты определяется по формуле:

$$\text{H}_3\text{BO}_3 = \frac{a \cdot n \cdot 61,84}{n} \text{ г/л},$$

где a — количество раствора NaOH, затраченное на титрование, мл;

n — нормальность раствора NaOH;

61,84 — коэффициент пересчета на H_3BO_3 ;

n — количество электролита, взятое на титрование, мл.

Анализ покрытия железо—никель

Для анализа сплав осаждают на пластинку из нержавеющей стали. Навеску сплава 0,3—0,5 г растворяют в HCl (1 : 2) при нагревании. Полученный раствор переливают в мерную колбу на 250 мл и доливают водой до метки. Для определения берут aliquотную часть раствора (50 мл). Анализ на железо и никель производится теми же методами, что и при анализе электролита.

4. Анализ сульфатно-хлоридного электролита для осаждения сплава никель—фосфор

Определение никеля

Определение никеля производится теми же способами, что и при анализе никелево-кобальтового электролита, но перед анализом проба электролита предварительно кипятится с 5 мл HNO_3 (1,4) в течение 5—10 мин. для разложения гипофосфита.

Определение содержания гипофосфита натрия

5 мл электролита помещают в коническую колбу с притертой пробкой емкостью 250 мл, разбавляют водой до 30 мл и приливают 50 мл 0,1 н. раствора бромид-бромата, 10 мл 4 н. HCl и оставляют при температуре не выше 15°C на 3 часа. Затем добавляют 2 г KJ и через 10 мин. оттитровывают выделившийся йод гипосульфитом (0,1 н.) с крахмалом в качестве индикатора.

Содержание гипофосфита подсчитывается по формуле:

$$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \frac{(a-b \cdot l) \cdot n \cdot 26,5}{n} - 1,02A \text{ г/л},$$

- где a — количество раствора бромид-бромата, прилитое для определения, мл;
 b — количество раствора гипосульфита, пошедшее на обратное титрование, мл;
 l — соотношение между растворами бромид-бромата и гипосульфита;
 n — нормальность раствора бромид-бромата;
26,5 — пересчет на гипофосфит натрия;
 n — количество электролита, взятое на титрование, мл;
 A — содержание NaH_2PO_3 , г/л.

Раствор бромид-бромата (0,1 н.) готовят следующим образом. 2,78 г химически чистого KBrO_3 и 10 г химически чистого бромистого калия растворяют в 1 л воды. Для установления нормальности и соотношения с раствором гипосульфита 25 мл приготовленного раствора помещают в колбу с притертой пробкой, прибавляют 2 г йодистого калия, 20 мл H_2SO_4 (1,11) и через 10 мин. выделившийся йод титруют гипосульфитом.

Расчет нормальности и соотношения производится по формулам:

$$n_{\text{KBrO}_3} = \frac{b \cdot n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{a}; \quad l = \frac{a}{b},$$

- где n_{KBrO_3} — нормальность раствора бромид-бромата;
 $n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ — нормальность раствора гипосульфита;
 b — количество гипосульфита, пошедшее на титрование, мл;

- a — количество раствора бромид-бромата, взятое для определения, *мл*;
 l — соотношение между раствором бромид-бромата и гипосульфита.

Определение содержания фосфата

Содержание фосфата подсчитывается по разности после определения всего фосфора в электролите в виде PO_4^{3-} . 2 *мл* электролита, взятого с разбавлением, помещают в коническую колбу на 250 *мл*, добавляют 50 *мл* воды, 5 *мл* HNO_3 (1,4) и 10 *мл* 5-процентного раствора KMnO_4 .

Смесь кипятится в течение 10 мин. для окисления H_3PO_2 , затем добавляется по каплям HCl (1:4) до разрушения перманганата, что обнаруживается по обесцвечиванию жидкости. Затем добавляют 1 *г* NH_4NO_3 , нагревают до кипения и прибавляют 50 *мл* молибденово-аммонийной жидкости при температуре не выше 60° С. Колбу энергично встряхивают до полного выпадения желтого осадка $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$.

После отстаивания осадок отфильтровывают, а колбу и фильтр промывают раствором Na_2SO_4 (15 *г/л*) до нейтральной реакции промывных вод. Фильтр с осадком переносят в колбу для титрования и приливают избыток титрованного раствора NaOH (0,1 *н.*) до полного растворения желтого осадка. Избыток щелочи оттитровывают 0,1 *н.* раствором H_2SO_4 в присутствии фенолфталеина.

Подсчет общего содержания PO_4^{3-} производится по формуле:

$$\text{PO}_4^{3-} = \frac{(a-b \cdot l) \cdot T_{\text{PO}_4} \cdot 1000}{n} \text{ г/л,}$$

- где a — количество раствора NaOH , прилитое для определения, *мл*;
 b — количество раствора H_2SO_4 , пошедшее на обратное титрование, *мл*;
 l — соотношение между растворами NaOH и H_2SO_4 ;
 T_{PO_4} — титр раствора NaOH , выраженный в PO_4 (определяется по стандартному раствору или эталону на сталь);
 n — количество электролита, взятое для анализа, *мл*.

Для приготовления молибденовоаммонийной жидкости 50 г $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ растворяют в 100 мл аммиака (0,96) и осторожно прибавляют раствор в азотную кислоту пл. 1,2 (750 мл). Смесь нагревают до 75°C и после отстаивания в течение нескольких дней фильтруют.

Определение фосфита NaH_2PO_3

3 мл электролита помещают в колбу с притертой пробкой, приливают 50 мл воды, приблизительно 10 мл 0,1 н. раствора борнокислого аммония (20 г H_3BO_3 растворяют в 170 мл 10-процентного аммиака и доливают водой до 1 л) и точно отмеренный избыток 0,1 н. раствора йода. Пробу выдерживают 2 часа, добавляют 20 мл 10-процентного раствора уксусной кислоты и оттитровывают избыток йода 0,1 н. раствором гипосульфита в присутствии крахмала до обесцвечивания.

Содержание фосфита натрия подсчитывается по формуле:

$$\text{NaH}_2\text{PO}_3 = \frac{(a-l \cdot b) \cdot \text{н.} \cdot 52}{n} \text{ г/л,}$$

- где a — количество прилитого раствора йода, мл;
 b — количество гипосульфита, пошедшее на обратное титрование, мл;
 l — соотношение между растворами йода и гипосульфита;
н. — нормальность раствора йода;
52 — коэффициент пересчета на NaH_2PO_3 ;
 n — количество электролита, взятое для анализа, мл.

5. Анализ хлористого электролита для осаждения сплава кобальт—фосфор

5 мл электролита переносят в стакан на 100 мл и добавляют 10 мл царской водки, кипятят для разложения трилона Б и упаривают раствор до малого объема (1—2 мл), после чего добавляют 5 мл HCl (1,19) и опять упаривают почти досуха. Затем пробу разбавляют водой и производят определение кобальта потенциометрическим способом, как описано в методике анализа электролита для осаждения сплава Ni—Co , или трилонометрическим способом — титро-

ванием трилоном В с индикатором мурексидом (см. анализ сплава Со—W).

6. Анализ хлористых и сернокислых электролитов для осаждения сплавов никель—хром и железо—никель—хром и анализ покрытий

Определение хрома

1—0,5 мл электролита (в зависимости от содержания хрома) переносят в стаканчик на 150 мл, добавляют 5 мл серной кислоты (1,84) и упаривают до густых белых паров для удаления ионов хлора (если электролит хлористый). Остаток после охлаждения разбавляют водой и переносят в коническую колбу на 500 мл, приливают 200 мл воды, 10 мл 10-процентного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и кипятят в течение 10—15 мин. для окисления хрома.

Затем раствор охлаждают, приливают отмеренное количество 0,1 н. раствора соли Мора до перехода желтой окраски в зеленую с избытком 5—10 мл и титруют избыток соли Мора 0,1 н. раствором KMnO_4 до появления грязно-розового окрашивания.

Содержание хрома подсчитывается по формуле:

$$\text{Cr} = \frac{(a \cdot l - k) \cdot n \cdot 17,3}{n} \text{ г/л},$$

- где a — количество соли Мора, взятое для определения, мл;
 k — количество раствора KMnO_4 , затраченное на титрование, мл;
 l — соотношение между растворами соли Мора и перманганатом;
 n — нормальность раствора KMnO_4 ;
17,3 — коэффициент пересчета на Cr;
 n — количество электролита, взятое на титрование, мл.

Определение железа

В пробе электролита (1—5 мл) производят окисление хрома после упаривания с H_2SO_4 , как описано выше при определении хрома. раствор переносят в коническую колбу на 250 мл, добавляют 20 мл 20-процентного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и после подогревания

осаждают железо аммиаком (1 : 4). Осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ отстаивают и фильтруют через неплотный фильтр. Затем промывают горячей водой и растворяют на фильтре в горячей HCl (1 : 4), причем раствор переносят в колбу, в которой производилось осаждение.

Раствор железа разбавляют водой до 100 мл, приливают 2 мл раствора сульфосалициловой кислоты и титруют 0,1 н. раствором трилона Б до обесцвечивания красно-фиолетовой окраски.

Содержание железа подсчитывается по формуле:

$$\text{Fe} = \frac{a \cdot T_{\text{Fe}} \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

где a — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование, мл;

T_{Fe} — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах Fe и определенный по стандартному раствору железа;

n — количество электролита, взятое на титрование, мл.

Определение железа можно закончить также весовым способом (после двукратного переосаждения) при прокаливании осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ или же титрованием раствором KMnO_4 после восстановления железа до двухвалентного металлическим цинком (см. анализ электролита для осаждения сплава Fe—Cr).

Определение никеля

1—2 мл электролита обрабатывают, как описано выше для окисления хрома, переносят в коническую колбу на 250 мл, добавляют 100 мл воды, 15 мл 50-процентного раствора винной или лимонной кислоты и аммиак до появления слабого запаха и получения прозрачного раствора. Затем раствор нагревают до 70°C и прибавляют 10—20 мл 1-процентного спиртового раствора диметилглиоксима. Осадок отстаивают в теплом месте в течение 30 мин. и затем заканчивают определение никеля весовым методом или объемным — титрованием трилона Б.

Весовой метод. Осадок диметилглиоксимата никеля отфильтровывают через неплотный фильтр, промывают горячей водой и затем растворяют его на фильтре в 20 мл горячей HCl (1 : 1), помещая филь-

трат в колбу, в которой производилось осаждение. В солянокислом растворе производят переосаждение никеля диметилглиоксимом, для чего добавляют 2 мл раствора винной кислоты, аммиак до щелочной реакции и 1-процентный раствор диметилглиоксима в количестве 15—10 мл.

Осадок диметилглиоксимата никеля фильтруют через предварительно взвешенный пористый стеклянный фильтр, промывают горячей водой и спиртом, высушивают при 110°С и взвешивают.

Содержание никеля подсчитывается по формуле:

$$\text{Ni} = \frac{b \cdot 0,2032 \cdot 1000}{n} \text{ г/л,}$$

где b — вес осадка диметилглиоксимата никеля, г;

0,2032 — коэффициент пересчета на Ni;

n — количество электролита, взятое для определения, мл.

Объемный метод. Осадок диметилглиоксимата никеля растворяют на фильтре в горячей соляной кислоте (1:1), помещая фильтрат в колбу, в которой производилось осаждение, кипятят раствор для разложения диметилглиоксима и упаривают до малого объема. Затем в пробу приливают 50 мл воды, 10 мл 25-процентного NH_4OH , щепотку мурексида и титруют никель 0,1 н. трилоном Б до перехода желто-зеленой окраски в фиолетовую.

Содержание никеля определяется по формуле:

$$\text{Ni} = \frac{a \cdot T_{\text{Ni}} \cdot 1000}{n} \text{ г/л,}$$

где a — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование, мл;

n — количество электролита, взятое на титрование, мл;

T_{Ni} — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах Ni.

Анализ покрытий никель—хром и железо—никель—хром

Навеску сплава 0,5 г растворяют в H_2SO_4 (1:5) при нагревании и добавляют HNO_3 (1,4) по каплям

до прекращения выделения пузырьков окислов азота и окисления железа. Затем раствор переносят в мерную колбу на 500 мл, доливают воду до метки и перемешивают. Для определения хрома, железа и никеля берут аликвотную часть этого раствора — 50 мл. Анализ производят по тем же методикам, что для анализа электролита.

7. Анализ хлористых и серноокислых электролитов для осаждения сплавов кобальт—марганец, никель—марганец, железо—марганец, железо—никель—марганец и анализ покрытий

Определение марганца

2 мл электролита переносят в коническую колбу на 250 мл, разбавляют водой до 50 мл, приливают 2 мл HNO_3 (1,4), 5 мл 0,1 н. раствора AgNO_3 , 20 мл 20-процентного раствора персульфата аммония, нагревают до кипения и оставляют на 5 мин. в теплом месте для разложения избытка персульфата. Затем охлаждают и титруют 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до исчезновения розового окрашивания.

Содержание марганца определяется по формуле:

$$M_{\text{п}} = \frac{a \cdot T_{\text{Mn}} \cdot 1000}{n} \text{ г/л,}$$

где a — количество раствора тиосульфата, затраченное на титрование, мл;

T_{Mn} — титр раствора тиосульфата, выраженный в граммах $M_{\text{п}}$ (определяется по стандартному раствору $M_{\text{п}}$);

n — количество электролита, взятое для анализа, мл.

Определение никеля

2 мл электролита в конической колбе на 250 мл разбавляют водой до 50 мл, приливают 10 мл 10-процентного раствора лимонной кислоты, 10 мл 20-процентного NH_4Cl , добавляют аммиак с избытком 5 мл до появления запаха, после нагревания до 70°C осаждают никель в 10 мл 0,5-процентного водного раствора диметилглиоксима. Осадок диметилглиоксимата

никеля отфильтровывают через неплотный фильтр, растворяют в горячей HCl (1 : 1) и повторяют осаждение никеля диметилглиоксимом. Далее определение никеля производят весовым или объемным методом, как описано при анализе сплава Ni—Cr.

Определение железа

2 мл электролита переносят в стаканчик на 150 мл, добавляют 10 мл H₂SO₄ (1,84) и выпаривают до выделения паров SO₃. Затем после охлаждения пробу разбавляют водой, переливают в колбу на 250 мл, добавляют металлический цинк для восстановления железа до двухвалентного, добавляют 20 мл смеси Цинк-мермана—Рейнгардта и титруют 0,1 н. раствором KMnO₄ до появления розового окрашивания.

Содержание железа определяется по формуле:

$$\text{Fe} = \frac{a \cdot n \cdot 55,85}{n} \text{ г/л,}$$

где a — количество раствора KMnO₄, затраченное на титрование, мл;

n — нормальность раствора KMnO₄;

55,85 — коэффициент пересчета на железо;

n — количество электролита, взятое для анализа.

Определение кобальта

Весовой метод. 2 мл электролита переносят в коническую колбу на 500 мл, добавляют 200 мл воды, 10 мл HCl (1,19), доводят до кипения и в горячий раствор вводят небольшими порциями раствор α -нитрозо- β -нафтола (2 г реактива растворяют в 50 мл ледяной уксусной кислоты на холоду, затем добавляют 50 мл горячей воды и отфильтровывают). Для осаждения 0,1 г кобальта требуется 100 мл раствора.

Затем осадок отстаивают в теплом месте 50 мин. и фильтруют через фильтр с белой лентой и кашицей, промывают 6 раз горячей 5-процентной HCl, затем горячей водой, подсушивают и прокаливают в виде Co₃O₄.

Содержание кобальта подсчитывается по формуле:

$$C_{\text{Co}} = \frac{a \cdot 0,7344 \cdot 1000}{n} \text{ г/л,}$$

где a — вес осадка Co_3O_4 , г;
 0,7344 — коэффициент пересчета на Co ;
 n — количество электролита, взятое для определения, мл.

Объемный потенциометрический способ. Кобальт титруется потенциометрически феррицианидом калия $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ в аммиачной среде. При этом титруется также и марганец, содержание которого вычитается при подсчете содержания кобальта. Методика определения приведена при анализе сплава Ni—Co .

Содержание кобальта определяется по формуле:

$$C_{\text{Co}} = \frac{a \cdot T_{\text{Co}} \cdot 1000}{n} - 1,07A \text{ г/л,}$$

где a — количество раствора $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, пошедшее на титрование, мл;
 n — количество электролита, взятое на титрование, мл;
 T_{Co} — титр раствора $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, выраженный в граммах Co и определенный по стандартному раствору металлического кобальта;
 A — содержание марганца в электролите, г/л;
 1,07 — коэффициент пересчета с Mn на Co .

Анализ покрытий никель—марганец, железо—марганец, кобальт—марганец, железо—никель—марганец

Навеску сплава растворяют в азотной кислоте (1:1) и далее определение Mn , Ni , Co и Fe производят по методике, приведенной выше при анализе электролитов.

VII. СПЛАВЫ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА

ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

Покрyтия сплавами вольфрама с металлами подгруппы железа обладают рядом ценных свойств. Осадки этих сплавов осаждаются при определенных условиях блестящими, не тускнеют на воздухе, обладают хорошей химической стойкостью и высокими механическими качествами: твердостью и износостойчивостью.

Твердость этих сплавов сохраняется и при высокой температуре. Благодаря этому они могут применяться прежде всего для повышения износостойкости деталей машин и приборов, работающих в условиях высоких температур и в агрессивных средах.

Сплавы вольфрама и молибдена с железом, никелем и кобальтом могут быть выделены из однотипных электролитов.

1. Покрyтие сплавами вольфрама и молибдена с железом

Для осаждения сплава W—Fe, содержащего от 30 до 60% вольфрама, предложен следующий лимоннокислый электролит и режим работы:

Вольфрам	28 г/л
Железо	2 г/л
Лимонная кислота	66 г/л
Аммиак (до pH)	8
Катодная плотность тока	5 а/д.м ²
Температура	70° С

Вольфрам вводится в раствор при его приготовлении в виде вольфрамата натрия, а железо — в виде сернокислого железа.

Повышение температуры электролита с 35 до 85° С сопровождается увеличением содержания вольфрама в сплаве с 43 до 58% и выхода по току от 20 до 28%.

Наибольший выход по току и лучшее качество осадков получается при соотношении $Fe^{2+} : F^{3+} = 1 : 1$.

Повышение общей концентрации железа в электролите несколько увеличивает выход по току, но снижает содержание вольфрама в осадке и ухудшает внешний вид покрытия. В качестве анодов при электролизе в указанном растворе можно пользоваться железом и вольфрамом. Железные аноды растворяются весьма незначительно, а вольфрамовые — с выходом по току 90—100%. Поэтому электролит необходимо периодически корректировать добавлением солей железа.

Предложен следующий состав электролита и режим работы для получения осадков W—Fe с высоким содержанием вольфрама (70—80%):

Вольфрам	45 г/л
Железо	5 г/л
Хлористый аммоний NH_4Cl	300 г/л
Сегнетова соль $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	150 г/л
Температура	70° С
Катодная плотность тока	5—10 а/дм ²
Анодная плотность тока	0,12—0,15 а/дм ²
Аноды	Вольфрамовые

Микротвердость покрытия W—Fe увеличивается с повышением содержания вольфрама в сплаве. Сплав, содержащий 54% вольфрама, имеет микротвердость 480 кг/мм², а содержащий 88% вольфрама — 870 кг/мм².

Для приготовления указанного электролита трехокись вольфрама растворяют при нагревании в концентрированном растворе едкого натра, количество которого вдвое превышает расчетное по реакции. Затем в раствор вольфрамата добавляют раствор, содержащий хлористый аммоний и сегнетову соль. В последнюю очередь добавляют раствор сульфата железа. Нарушение указанного порядка приготовления электролита может привести к выпадению осадка гидроксидов железа или соединений вольфрама.

При осаждении сплава Mo—Fe, содержащего 96—97% молибдена, используется электролит следующего состава и режим работы:

Молибден	30 г/л
Железо	1 г/л
Лимонная кислота	20 г/л

Аммиак (до pH)	4—4,5
Катодная плотность тока	0,7—1 а/д.м ²
Катодный выход по току	40—70%
Температура	60° С

Молибден вводится в электролит в виде молибдата аммония, а железо — в форме сульфата.

С увеличением отношения Мо:Fe в растворе возрастает содержание молибдена в сплаве, а выход по току несколько понижается.

Увеличение концентрации молибдена при постоянной концентрации железа приводит к повышению содержания молибдена в осадке и выхода по току.

Повышение плотности тока незначительно сказывается на составе покрытия, но резко снижает выход по току. Нагрев электролита до 50° С почти не влияет на состав осадков, но при дальнейшем повышении температуры содержание в покрытии молибдена увеличивается. Наиболее сильное влияние на состав осадков оказывает кислотность электролита. С увеличением pH раствора содержание молибдена в покрытии увеличивается.

2. Покрытие сплавами вольфрама и молибдена с никелем и кобальтом

Сплавы, содержащие до 33% вольфрама, рекомендуется получать в электролите следующего состава и при режиме работы:

Вольфрам	68 г/л
Никель	13 г/л
Натрий лимоннокислый	200 г/л
Аммоний хлористый NH ₄ Cl	50 г/л
pH	8,5
Катодная плотность тока	20 а/д.м ²
Выход по току	~80%
Температура	90° С
Аноды	Вольфрамовые и никелевые или из сплава этих металлов

Вольфрам вводится в электролит в виде вольфрамата натрия, а никель — в виде серноокислого никеля.

Наибольшее влияние на состав сплава оказывает соотношение концентраций металлов в растворе. Содержание вольфрама в сплаве возрастает с увели-

чением соотношения $W : Ni$. Аналогичное влияние оказывает повышение плотности тока. Введение аммиака значительно повышает выход по току.

Для получения сплавов никеля с молибденом используются растворы, аналогичные тем, которые применяются для осаждения сплавов $W-Ni$, например, следующего состава и при режиме работы:

Молибден	12 г/л
Никель	4 г/л
Сегнетова соль $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	200 г/л
Аммиак (до pH)	10—10,5
Катодная плотность тока	7—10 а/д.м ²
Температура	25—40° С
Аноды	Сплав, содержащий 30% молибдена и 70% никеля

Молибден применяется в виде ангидрида или соли, а никель — в форме сульфата.

Электролит при работе обогащается никелем. Для поддержания постоянного состава раствора периодически производят его нагревание, при котором аммиачный комплекс частично разрушается, а некоторое количество никеля выпадает в осадок.

Стабильность состава электролита сохраняется дольше при работе с проточным раствором. Выход по току в проточном электролите при плотности тока 5—7 а/д.м² составляет 39—35%. При понижении pH раствора ниже 9,5 качество покрытий ухудшается.

Можно применять аммиачный электролит. Состав его и режим работы следующие:

Молибден	15 г/л
Никель или кобальт	3 г/л
Аммоний сернокислый $(NH_4)_2SO_4$	100 г/л
Аммиак (25%-ный)	50 мл/л
Катодная плотность тока при осаждении:	
кобальтового сплава	2—4 а/д.м ²
никелевого сплава	1—2 а/д.м ²
Выход по току:	
для кобальтового сплава	35—50%
для никелевого сплава	35—40%

Наибольшее влияние на состав осадка и выход по току оказывает соотношение концентраций металлов в электролите. Увеличение концентрации молибдена сопровождается повышением содержания его в сплаве, а увеличение концентрации никеля или кобаль-

ти — псвышеннем выхода по току. Увеличение концентрации аммонийных солей повышает содержание молибдена в осадке, при этом кривая выхода по току проходит через максимум.

Зависимость выхода по току различна для кобальтовых и никелевых сплавов. В первом случае наблюдается максимум при $5-8 \text{ а/дл}^2$, а во втором случае выход по току резко падает с повышением плотности тока.

При осаждении сплавов Mo—Ni наблюдается неравномерное растворение металлических никель-молибденовых или никелевых анодов. Регулирование скорости растворения анодов предложено производить изменением концентрации ионов хлора. Чем больше анодная плотность тока, тем больше требуется вводить в раствор хлор-ионов для нормальной работы ванны.

Из сплавов вольфрама и молибдена с металлами группы железа наибольший практический интерес в настоящее время представляет сплав W—Co, отличающийся высокой твердостью и износостойкостью, в особенности при высоких температурах, а также особыми магнитными свойствами.

Покрyтия сплавом W—Co могут заменять твердые хромовые покрытия, выгодно отличаясь при этом высоким выходом по току и хорошей рассеивающей способностью электролита.

На графике (рис. 38) показано увеличение микротвердости после термообработки в течение 1 часа при температуре 600°C . Как видно из этого рисунка, после термообработки микротвердость осадков возросла почти в 2 раза.

Электролитический сплав W—Co характеризуется высокой химической стойкостью даже при небольшом содержании вольфрама (20%). Он более стоек в кислотах, чем кобальт и никель: в азотной кислоте он растворяется в 2,2 раза труднее никеля и в 14 раз медленнее кобальта; в серной кислоте он особенно устойчив: в 3,6 раза превосходит никель и в 32 раза — кобальт.

Сплавы с 35 и 45% вольфрама подвергались действию некоторых агрессивных газов (SO_2) при переменном температурном режиме (8 час. — 60°C и 16 час. — 20°C).

Латуные образцы, покрытые сплавом W—Co толщиной 5 мкм, простояли в этих условиях одну неделю без видимых внешних изменений, после чего слегка потемнели.

Коррозионные испытания проводились погружением в 3-процентный раствор NaCl образцов, покрытых сплавом с содержанием 25, 35 и 45% вольфрама толщиной 5 и 10 мкм каждый. Через сутки все образцы слегка пожелтели; в последующие сутки внешних изменений не наблюдалось.

Все сплавы могут быть отнесены при этих условиях к разряду совершенно устойчивых по стандартной коррозионной шкале.

Магнитные свойства сплавов кобальт—вольфрам исследованы Ю. М. Полукаровым и Б. Я. Казначей с сотрудниками [22]. В первом случае сплав был получен из щелочного электролита, во втором — из кислого.

Установлено, что из кислого электролита можно получить сплав кобальт—вольфрам, обладающий довольно высокими магнитными характеристиками. Исследование влияния условий электролиза на магнитные свойства сплава показало, что с повышением температуры электролита от 20 до 90 °С коэрцитивная сила H_c сплава проходит через максимум (600 э при 60° С), а остаточная индукция и отношение остаточной индукции к индукции насыщения B_r/B_m при этом уменьшаются (до 2000 гс и 0,5 при 90° С соответственно).

Это можно объяснить увеличением содержания вольфрама в сплаве (от 8% при 20° С до 16% при 90° С). Повышение D_k до 15 а/дм² приводит к уменьшению H_c до 180 э и увеличению остаточной индукции

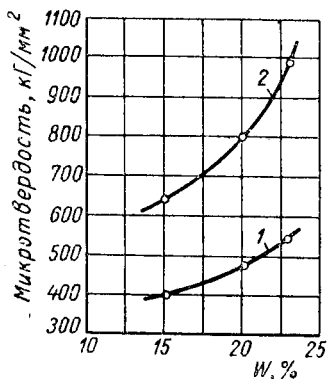


Рис. 38. Влияние термической обработки на микротвердость осадка вольфрам—кобальт: 1 — до термообработки; 2 — после термообработки.

до 6000 гс, при этом содержание вольфрама в сплаве уменьшается до 4%. С увеличением рН электролита H_c сплава и остаточная индукция проходят через максимум (550 э и 5000 гс при рН 5,8 и 60°С). Содержание вольфрама в сплаве также изменяется: оно максимально (25%) при рН 4,5.

Установлено, что из лимоннокислого электролита получают осадки, обладающие H_c 500—600 э. Наибольшее влияние на магнитные свойства осадков оказывает рН электролита и $D_{т.}$. Так, при изменении рН от 6,4 до 10 H_c осадков сплава увеличивалась от 100 до 600 э. Максимальная коэрцитивная сила H_c (530 э) соответствует плотности тока 10 а/дм².

Осадки, содержащие 35—55% вольфрама, можно получить из аммиачных и аммиачно-лимоннокислых электролитов в широком диапазоне плотностей тока. Введение лимонной кислоты приводит к понижению выхода сплава по току и увеличению хрупкости осадков.

Покрытия из аммиачных электролитов получают блестящими, с малой пористостью, стойкими против коррозии.

Для получения сплава, содержащего 35% W, рекомендован электролит следующего состава и при режиме работы:

Вольфрам	12 г/л
Кобальт	4 г/л
Аммоний сернокислый (NH ₄) ₂ SO ₄	250—300 г/л
Аммиак (25%-ный)	30—40 мл/л
Натр едкий NaOH	10 г/л
Катодная плотность тока	8—12 а/дм ²
Температура	50—60°С
Аноды	Вольфрамовые, кобальтовые или сплав из этих металлов

Вольфрам используется для приготовления электролита в форме вольфрамата натрия, а кобальт — в форме сульфата.

Вольфрам растворяется со 100-процентным выходом по току. Кобальт удовлетворительно растворяется только при низких плотностях тока. При работе с вольфрамовым анодом получают более гладкие и блестящие покрытия, чем при работе с кобальтовым

анодом. При использовании сплава в качестве анода содержание в нем вольфрама не должно превышать 10—20%.

Использование нерастворимых анодов нежелательно, в особенности при работе с электролитами, содержащими органические соединения, так как последние разрушаются.

Указанный выше аммиачный электролит можно приготовить растворением трехокси вольфрама в концентрированной щелочи, после чего в раствор добавляют аммиак и сернистый аммоний. В последнюю очередь растворяют сернистый кобальт.

Едкий натр берется в двойном количестве против расчетного. После фильтрования (от железа) в раствор добавляются аммиак и сернистый аммоний. Последний растворяют в отдельной порции воды при нагревании до 80—90°. В самом конце добавляют сернистый кобальт.

При приготовлении электролита важно соблюдать указанный порядок растворения компонентов, так как в противном случае может выпасть нерастворимый осадок соединений вольфрама.

При длительном выдерживании электролита без тока кобальт окисляется кислородом воздуха, переходя из двухвалентного состояния в трехвалентное, на что указывает потемнение электролита. На качество осадка это обстоятельство не влияет. При пропускании 1 *а-часа* электричества через 1 л раствора кобальт полностью восстанавливается.

А. Т. Вагранян [33] отмечает, что для осаждения сплава W—Со на стальные детали требуется специальная подготовка поверхности.

В течение 2 мин. деталь анодно обрабатывается в 70-процентном растворе серной кислоты при плотности тока 25 *а/дм²*. Затем из раствора, содержащего 20 г/л хлористого кобальта и соляную кислоту (до значения рН 0,5), осаждают кобальт при плотности тока 20 *а/дм²* в течение 3 мин. После этого деталь промывают раствором соляной кислоты (1:1) и переносят в ванну для осаждения сплава.

Здесь ее сначала обрабатывают в течение 15 сек. переменным током плотностью 0,25 *а/дм²*, а затем переключают на постоянный ток и ведут электролиз при режиме, установленном для осаждения сплава.

Таблица 6

Составы пирофосфатных электролитов для осаждения сплавов молибдена и вольфрама

Компоненты электролита	Формула	Электролитический сплав				
		Fe—Mo	Co—Mo	Fe—W	Ni—W	Co—W
Молибдат натрия	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	40	32	—	—	—
Хлорное железо	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	9	—	7—54	—	—
Пирофосфат натрия	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	45	67	39—312	28—425	61
Пирофосфат калия	$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	—	—	—	—	—
Бикарбонат натрия	NaHCO_3	75	80	17	—	—
Хлористый кобальт	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	—	12	—	—	6
Гидразин	—	—	1,5	—	—	—
Вольфрамат натрия	Na_2WO_4	—	—	3—88	1,5—220	18
Хлористый никель	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	6—9	—
Цитрат аммония	—	—	—	—	12	11

Таблица 7

Режимы электролиза при осаждении сплавов молибдена и вольфрама

Режим работы электролитов	Электролитический сплав				
	Fe—Mo	Co—Mo	Fe—W	Ni—W	Co—W
pH	8,3	8,3	7,7—9,3	7,7—10	9,1
Температура, °C . .	50	60	30—90	30—90	40
Катодная плотность тока (с перемешиванием), a/dm^2 . .	16	18	12	3	0,5—6
Катодный выход по току, %	44	46	13—65	5—74	41—45
Содержание в сплаве Mo или W, % . .	61	56	12—56	47—94	19—30

Качество осадков резко ухудшается, если электролит содержит 0,2 г/л меди.

Сплавы молибдена и вольфрама с металлами железной группы могут быть осаждены из пиррофосфатных электролитов.

Составы предлагаемых электролитов и их режимы работы приведены в табл. 6 и 7.

3. Покрытие сплавами вольфрама и молибдена с хромом

Сплавы вольфрама с хромом можно получить в электролите следующего состава и при режиме работы:

Хромовый ангидрид CrO_3	200 г/л
Аммоний сернистый $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	2,5—3 г/л
Вольфрамовый ангидрид WO_3	100 г/л
Аммоний лимоннокислый	300 г/л
pH	7—8
Катодная плотность тока	2,1—3,2 а/дм ²
Температура	70° С

Для приготовления электролита раствор хромового ангидрида нагревается почти до кипения, после чего к нему добавляют лимоннокислый аммоний, играющий роль восстановителя, и продолжают некоторое время кипятить раствор. При этом хром частично восстанавливается до трехвалентного.

Покрyтия сплавом W—Cr получают блестящими, без сетки трещин и весьма стойкими к воздействию соляной, азотной, серной и плавиковой кислот.

Сплавы молибдена с хромом при содержании молибдена 1—2% отличаются хорошими механическими свойствами, химической стойкостью и тугоплавкостью. Для их получения были использованы обычные электролиты для хромирования, в которые добавляли молибдат аммония.

Состав сплава зависит от концентрации в электролите ионов молибдена, хрома и сульфатов. При отсутствии ионов SO_4^{2-} на катоде не осаждается ни хром, ни молибден. С увеличением концентрации H_2SO_4 кривая изменения содержания Мо в сплаве проходит через максимум, который соответствует 1,25 г/л H_2SO_4 , при этом получают осадки, содержащие около 4% Мо. Увеличение концентрации молиб-

дат-ионов или уменьшение концентрации CrO_3 приводит к повышению содержания молибдена в сплаве.

Сплав, содержащий 1,7% молибдена, получается в электролите следующего состава и при режиме работы:

Хромовый ангидрид CrO_3	400 г/л
Молибденовая кислота	360 г/л
Серная кислота H_2SO_4	4 г/л
Катодная плотность тока	4 а/дм ²
Температура	40° С
Аноды	Сплав свинец—олово, содержащий 10% олова

Сплавы, содержащие более 1% молибдена, были получены в растворе сернокислого хрома и сернокислого аммония, к которому добавляли аммониевую соль гептамолибденовой кислоты и аммиак.

Кроме указанных выше двухкомпонентных сплавов могут быть получены трехкомпонентные сплавы вольфрама и молибдена с металлами группы железа [33].

АНАЛИЗЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ПОКРЫТИЙ

1. Анализ виннокислого электролита для осаждения сплава вольфрам—железо и анализ покрытия

Определение вольфрама и железа

5 мл электролита переносится в стаканчик на 100 мл, добавляется 20 мл воды и 20 мл HCl (1:1). Осадок WO_3 после кипячения отстаивается и затем отфильтровывается через плотный фильтр с кашицей в мерную колбу на 250 мл. После промывания горячей водой осадок высушивается и прокаливается в виде WO_3 .

Содержание вольфрама подсчитывается по формуле:

$$W = \frac{a \cdot 0,793 \cdot 1000}{n} \text{ г/л,}$$

где a — вес осадка WO_3 , г;
 0,793 — коэффициент пересчета на W;
 n — количество электролита, взятое для анализа, мл.

Определение железа (трилометрическое)

Фильтрат после отделения вольфрама доливается водой до метки и для определения железа отбирается 25 мл фильтрата в колбу на 250 мл. Для окисления железа в пробу добавляется 1—2 мл HNO_3 (1,4) при нагревании. Затем после разбавления водой до 50 мл железо титруется 0,1 н. раствором трилона Б в присутствии индикатора 10-процентного раствора сульфосалициловой кислоты (1 мл) до исчезновения фиолетовой окраски.

Содержание железа определяется по формуле:

$$\text{Fe} = \frac{a \cdot T_{\text{Fe}} \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

где a — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование, мл;

n — количество электролита, взятое на титрование, мл;

T_{Fe} — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах Fe и определенный по стандартному раствору FeCl_3 (титр точно 0,1 н. раствора трилона Б равен 0,001861).

Определение сегнетовой соли

50 мл фильтрата (1 мл электролита) из мерной колбы доливают водой до 100 мл и быстро добавляют по каплям 0,1 н. раствор KMnO_4 до первого появления розовой окраски для окисления железа. Затем добавляют 3 мл H_2SO_4 (1,84), 5 г MnSO_4 и к подогретому до 70°C раствору медленно добавляют 0,1 н. раствор KMnO_4 до исчезающего бурого окрашивания. После этого добавляют еще 5 мл KMnO_4 и оставляют пробу на 5—10 мин., при этом происходит окисление сегнетовой соли перманганатом, количество которого точно отмеривается.

Для определения избытка прилитого перманганата в раствор добавляют 0,1 н. раствор соли Мора до обесцвечивания пробы с избытком 5 мл и обратно оттитровывают 0,1 н. раствором KMnO_4 до розового окрашивания.

Для подсчета содержания сегнетовой соли суммируется количество перманганата, прилитое для реак-

ции с сегнетовой солью, с количеством его, пошедшим на титрование избытка соли Мора:

$$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 47(a - b \cdot l) \cdot n. \text{ г/л.}$$

где a — суммарное количество раствора KMnO_4 , прилитое при титровании, *мл*;

b — количество раствора соли Мора, *мл*;

l — отношение между растворами KMnO_4 и соли Мора;

n — нормальность раствора KMnO_4 ;

47 — коэффициент пересчета на сегнетову соль.

Анализ покрытия вольфрам—железо

Навеску сплава 0,5 г растворяют в соляной кислоте (1:1) с добавкой HNO_3 (1—2 *мл*), нагревают до полного растворения и после отстаивания осадка WO_3 фильтруют через плотный фильтр с кашицей в мерную колбу на 250 *мл*. После промывания горячей водой, подкисленной HNO_3 (5—10 капель), осадок WO_3 подсушивается и прокаливается. Фильтрат после отделения WO_3 доливают водой до метки и далее определяют железо в 25 *мл* фильтрата, как описано выше при анализе электролита.

Подсчет содержания вольфрама и железа производится по формулам:

$$W = \frac{a \cdot 0,793 \cdot 100}{n} \%,$$

где a — вес осадка WO_3 ;

n — навеска сплава, *г*;

0,793 — коэффициент пересчета на W;

$$\text{Fe} = \frac{b \cdot T_{\text{Fe}} \cdot 100}{m} \%,$$

где b — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование, *мл*;

m — навеска сплава, взятая на титрование (в данном случае $m = \frac{n}{10}$);

T_{Fe} — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах Fe.

2. Анализ аммиачного электролита для осаждения сплава вольфрам—кобальт и анализ покрытия

Определение вольфрама и кобальта

10 мл электролита в стаканчике на 150 мл разбавляют водой до 30 мл, добавляют 20 мл HCl (1:1) и кипятят до полного выделения вольфрамовой кислоты. Раствор с осадком отфильтровывают через плотный фильтр в мерную колбу на 250 мл, промывают горячей водой, подкисленной HCl, и осадок вольфрамовой кислоты прокаливают при 600—700°С и взвешивают в виде WO₃. В фильтрате определяют кобальт трилонометрическим или потенциометрическим методом.

Трилонометрический метод. Мерную колбу с фильтратом доливают водой до метки и оттуда берут на титрование аликвотную часть (50—100 мл), добавляют избыток NaOH (10 мл 20-процентного раствора) и кипятят до полного удаления запаха аммиака (при этом выпадает осадок гидрата окиси кобальта). Затем после охлаждения добавляется осторожно H₂SO₄ (1:1) в присутствии метилоранжа до растворения осадка гидрата.

После этого добавляют щепотку мурексида и небольшое количество аммиака (1:10) до изменения окраски в желтую. Избыток аммиака при титровании вреден, поэтому лучше до прибавления NH₃ прилить вначале некоторое количество 0.1 н. трилона Б, чтобы оттитровать большую часть кобальта, а затем уже добавлять аммиак до желтой окраски и продолжать далее титрование трилоном Б до перехода окраски в лиловую. Если после добавления еще нескольких капель аммиака окраска не становится желтой, то титрование считается законченным.

Титр раствора трилона Б по кобальту определяется по стандартному раствору металлического кобальта в азотной кислоте. Теоретический титр 0,1 н. раствора трилона Б по кобальту равен 0,002947.

Потенциометрический метод. Фильтрат после отделения вольфрама выпаривают с 5 мл H₂SO₄ (1,84) до выделения густых паров SO₃, разбав-

ляют водой и титруют раствором $K_3Fe(CN)_6$, как описано в методике анализа электролита для осаждения сплава $Co-Ni$.

Анализ покрытия вольфрам—кобальт

Навеску сплава растворяют в HNO_3 (1 : 1) при нагревании, после кипячения раствор с осадком разбавляют горячей водой, отстаивают в течение часа и фильтруют через плотный фильтр, а затем промывают горячей водой, подкисленной HNO_3 . Фильтр с осадком WO_3 прокаливают до постоянного веса.

Содержание вольфрама подсчитывается по формуле:

$$W = \frac{a \cdot 0,793 \cdot 100}{n} \%,$$

где a — вес осадка WO_3 , г;

n — навеска сплава, г;

0,793 — коэффициент пересчета на W .

Фильтрат после отделения WO_3 выпаривают почти досуха, остаток растворяют в воде и далее определяют кобальт трилонометрическим способом, как описано выше в методике анализа электролита на кобальт.

Содержание кобальта подсчитывается по формуле:

$$Co = \frac{a \cdot T_{Co} \cdot 100}{n} \%,$$

где a — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование, мл;

n — навеска сплава, г;

T_{Co} — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах Co (точно 0,1 н. раствор трилона Б соответствует 0,002947 Co).

3. Анализ аммиачно-лимоннокислого электролита для осаждения сплава вольфрам—никель и анализ покрытия

Определение вольфрама и никеля

Определение вольфрама проводится по методике, приведенной при анализе электролита для осаждения сплава $Co-W$.

Никель определяют в фильтрате после отделения WO_3 . Для этого аликвотную часть фильтрата нейтрализуют аммиаком до появления запаха, затем добавляют еще 5 мл 25-процентного раствора NH_4OH и титруют трилоном Б с индикатором мурексидом до перехода окраски раствора в вишнево-фиолетовую.

Анализ покрытия вольфрам—никель

Навеску сплава растворяют в HNO_3 (1 : 1) и далее определение вольфрама ведут по методике, приведенной при определении состава покрытий сплавом Co—W.

В фильтрате после отделения WO_3 определяют никель титрованием трилоном Б, как описано выше при анализе электролита.

4. Анализ лимоннокислого электролита для осаждения сплава молибден—железо и анализ покрытия

Определение железа

5 мл электролита переносят в стаканчик на 150 мл, добавляют 20 мл царской водки и кипятят для разложения лимонной кислоты, упаривая пробу до малого объема. Затем пробу разбавляют водой и осторожно выливают в мерную колбу на 250 мл, содержащую нагретый до кипения раствор $NaOH$ (50 мл 15-процентного раствора).

Раствор с выпавшим осадком $Fe(OH)_3$, охлаждают, доливают до метки, перемешивают и фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу. Осадок $Fe(OH)_3$ на фильтре сохраняют для определения железа, а фильтрат — для определения молибдена.

Для определения железа осадок промывают горячей водой (не смешивая промывные воды с фильтратом, содержащим Mo) и затем растворяют в горячей HCl (1 : 1) на фильтре, отмывая фильтр горячей водой от следов железа. После этого титруют подогретый раствор железа трилоном Б в присутствии сульфосалициловой кислоты (1 мл 10-процентного раствора) до обесцвечивания красной окраски.

Определение молибдена

5) *мл* щелочного фильтрата (после отделения железа щелочью) переносят в стакан на 500 *мл*, подкисляют HCl (1 : 1) в присутствии метилоранжа и кипятят для удаления углекислоты. Затем добавляют 30 *мл* ацетата аммония, подогревают до кипения и прибавляют при помешивании небольшими порциями 1-процентный раствор уксуснокислого свинца с избытком 15—20 *мл* до посветления раствора.

Пробу кипятят 10—15 мин., отстаивают осадок и фильтруют через плотный фильтр, промывая фильтр с осадком горячей водой с добавкой 3-процентного уксуснокислого аммония. Затем фильтр с осадком высушивают и прокаливают при температуре темно-красного каления.

Подсчет содержания железа и молибдена производится по формулам:

$$\text{Fe} = \frac{a \cdot T_{\text{Fe}} \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

где a — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование, *мл*;

n — количество электролита, взятое на титрование, *мл*;

T_{Fe} — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах Fe;

$$\text{Mo} = \frac{b \cdot 0,2613 \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

где b — привес осадка PbMoO_4 , г;

n — количество электролита, взятое для осаждения, *мл*;

0,2613 — коэффициент пересчета на Mo.

Анализ покрытия молибден—железо

Навеску сплава растворяют в соляной кислоте (1 : 1), затем после растворения добавляют 1—2 *мл* HNO_3 (1,4) и упаривают раствор до малого объема (2—3 *мл*).

Далее анализ на молибден и железо ведут так, как описано выше при анализе электролита.

5. Анализ аммиачного электролита для осаждения сплавов молибден—никель и молибден—кобальт и анализ покрытий

Определение молибдена

5 мл электролита переносят в коническую колбу на 500 мл, добавляют 50 мл воды и нейтрализуют серной кислотой (1 : 1) до кислой реакции в присутствии метилоранжа и приливают избыток H_2SO_4 (15 мл) и 15 мл HCl (1 : 1). Затем добавляют 200 мл воды, 10 г металлического цинка и нагревают колбу с клапаном Бунзена или затвором Геккеля в течение 20 мин. почти до кипения. После этого, открывая колбу, раствор охлаждают, добавляют кусочек мрамора и быстро титруют 0,1 н. раствором KMnO_4 до слабо-розовой окраски.

Содержание молибдена подсчитывается по формуле:

$$\text{Mo} = \frac{a \cdot T_{\text{Mo}} \cdot 1000}{n} \text{ г/л,}$$

где n — количество электролита, взятое на титрование, мл;

a — количество раствора KMnO_4 , затраченное на титрование, мл;

T_{Mo} — титр раствора KMnO_4 , выраженный в граммах Mo (титр точно 0,1 н. KMnO_4 равен 0,0032 г Mo).

Определение никеля

5 мл электролита переносят в коническую колбу на 250 мл, приливают 100 мл воды, 5 мл 25-процентного раствора NH_4OH и титруют никель 0,1 н. трилоном Б в присутствии мурексида до перехода окраски в ярко-фиолетовую.

Содержание никеля определяется по формуле:

$$\text{Ni} = \frac{a \cdot T_{\text{Ni}} \cdot 1000}{n} \text{ г/л,}$$

где a — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование, мл;

n — количество электролита, взятое на титрование, мл;

T_{Ni} — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах Ni.

Определение кобальта

Определение кобальта производят потенциометрическим способом титрованием $K_3Fe(CN)_6$, как описано в методике анализа электролита для осаждения сплава Ni—Co.

Анализ покрытий молибден—никель и молибден—кобальт

Навеску сплава 0,2—0,5 г растворяют в HCl (1 : 1), после растворения добавляют несколько капель HNO_3 (1,4) и выпаривают до малого объема (1—2 мл). Охлажденную пробу разбавляют водой, переносят в мерную колбу на 250 мл, доливают водой до метки и перемешивают.

Затем в аликвотной части раствора (50 мл) определяют молибден, как описано при анализе электролита, объемным способом или весовым, как описано при анализе сплава Fe—Mo.

Определение никеля и кобальта производят объемным трилонометрическим способом, как описано при анализе сплавов Ni—W и Co—W.

VIII. СПЛАВЫ СЕРЕБРА

ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

Серебро широко применяется в гальванической практике для защитно-декоративных целей. Главными достоинствами серебра являются его яркий блеск и высокая химическая стойкость.

Серебрение находит применение в быту, особенно при изготовлении столовых приборов, ювелирных изделий, музыкальных инструментов и для других целей.

Серебро обладает хорошей отражательной способностью, поэтому серебряное покрытие используют в производстве автомобильных фар, прожекторов и металлических зеркал.

Высокая химическая стойкость серебра позволяет применять его для защиты химической аппаратуры от коррозии в агрессивных средах.

Серебрение используют также и для чисто декоративной отделки изделий, а в некоторых случаях для последующего оксидирования серебра в черный цвет.

В последние годы серебряное широко применяется в приборостроении и радиоэлектронике в связи с хорошей электропроводностью серебра [13; 18; 19].

Недостатками серебра являются малая твердость и повышенная износостойкость.

Физико-механические свойства серебра можно улучшить, применяя вместо чистого серебра его сплавы.

В табл. 8 приведены данные о физико-химических свойствах серебра и некоторых его сплавов.

Из этой таблицы следует, что в качестве контактного материала можно использовать сплавы серебра с сурьмой, медью, палладием и другими металлами.

Некоторые сплавы серебра широко применяются как антифрикционные (Ag—Pb, Ag—Tl, Ag—In) при тяжелых условиях работы подшипников.

Механические и электрические свойства серебра и его сплавов

Электроосажденный металл или сплав	Микротвердость, кг/мм ²	Износостойкость при истирании по никелю	Удельное электросопротивление, ом·мм ² /м
Ag	До 100	1*	0,0155
Ag—Cd (30% Cd)	180—200	6—8	0,0818
Ag—Sb (2—2,5% Sb)	100—105	15—20	0,0328
Ag—Pd (3—5% Pd)	130—170	5—6	0,0463
Ag—Cu (5—8% Cu)	120—135	5	0,0280
Ag—Ni (3—5% Ni)	150—167	15—20	0,2—0,4
Ag—Co (6—9% Co)	110—120	10—15	0,0250
Ag—Pt (4—4,5% Pt)	120—140	4—5	0,14—0,22
Ag—In (4—5% In)	125—130	—	0,040
Ag—Bi (2,5% Bi)	190	3—4	0,067
Ag—Sn (3—5% Sn)	187—200	7—9	0,11—0,18
Ag—Ga (2,5—5% Ga)	134—140	3—4	0,09—0,245

* Износостойкость серебра при истирании по никелю условно принята за единицу.

Для осаждения сплавов серебра применяют главным образом растворы цианистых солей. Возможно осаждение серебра и его сплавов из железистосинеродистых, пирофосфатных электролитов и некоторых других [19; 41; 49].

1. Покрытие сплавом серебро—кадмий

Сплав серебро—кадмий можно осаждать из цианистого кадмиевого электролита, в который вводится комплексная цианистая соль серебра.

Состав катодного осадка в большой степени зависит от соотношения серебра и кадмия в электролите.

Так, при отношении $Ag: Cd = 0,2$ в покрытии содержится 50% Cd, а при отношении $Ag: Cd \geq 6$ практически выделяется чистое серебро. Эта зависимость отвечает суммарному содержанию серебра и кадмия в электролите: 43 г/л при плотности тока 0,5 а/дм² и температуре 20°С и содержании KCN (свободного) 20 г/л.

С повышением катодной плотности тока содержание серебра в осадке уменьшается, причем особенно

ощутимо до $1,5 \text{ а/дм}^2$. При дальнейшем повышении плотности тока состав осадка меняется мало. Наоборот, с повышением температуры процент серебра в осадке возрастает. Изменение концентрации свободного цианида в пределах $10\text{--}50 \text{ г/л}$ практически не влияет на состав катодного осадка.

Исследования показывают, что максимальной микротвердостью обладают сплавы, содержащие $40\text{--}50\%$ кадмия. При добавлении в электролит сульфированного касторового масла ($5\text{--}10 \text{ г/л}$) микротвердость увеличивается незначительно.

Износостойкость этого сплава при истирании по никелю примерно в $6\text{--}8$ раз больше износостойкости чистого серебра. Переходное электрическое сопротивление сплава Ag--Cd (50% Cd) для точечного контакта при нагрузке 10 г составляет $0,02 \text{ ом}$. Переходное сопротивление чистого серебра равно $0,003 \text{ ом}$. Электросопротивление этого сплава в $4\text{--}5$ раз больше, чем у чистого серебра.

Установлено также, что легирование серебра кадмием повышает сопротивление первого потускнению при действии сероводорода или растворов сернистого натрия. Уже в присутствии 15% кадмия сопротивление серебряных покрытий потускнению повышается втрое по сравнению с чистым серебром. Сплавы, содержащие 50% кадмия и выше, практически почти не изменяют своей отражательной способности.

Для осаждения сплава Ag--Cd , содержащего примерно 30% кадмия, рекомендуется следующий электролит и режим осаждения:

Серебро	$8\text{--}10 \text{ г/л}$
Кадмий	$30\text{--}40 \text{ г/л}$
Калий цианистый (свободный) KCN	$30\text{--}40 \text{ г/л}$
Натрий сернистый $\text{NaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$30\text{--}50 \text{ г/л}$
Никель сернокислый $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$3\text{--}5 \text{ г/л}$
Сульфированное касторовое масло	$6\text{--}10 \text{ г/л}$
Катодная плотность тока	1 а/дм^2
Температура	$18\text{--}25^\circ \text{C}$
Катодный выход по току	$85\text{--}90\%$
Аноды	Сплав серебро—кадмий (30% Cd)

В зарубежной практике сплавы Ag--Cd применяются как антифрикционные в подшипниках, работающих при температурах выше 110°C .

Необходимым условием для получения блестящих осадков Ag—Cd является наличие тонковзвешенной эмульсии масла в электролите.

Если эмульсия не образуется (масло всплывает на поверхность в виде прозрачного слоя), то покрытия получают матовыми, пятнистыми.

В случае, когда происходит быстрое растворение масла с образованием прозрачного раствора, покрытия получают блестящими, но темными, почти черными.

Опыты показали, что сернокислый натрий стабилизирует эмульсию. Оптимальной концентрацией следует считать 30—50 г/л при расчете на десятиводный гидрат. Начальная концентрация масла в электролите при содержании 50 г/л $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ может составлять 3 г/л. Вместо сульфированного касторового масла можно применять другие добавки [49].

2. Покрытие сплавом серебро—сурьма

Не менее интересен для практиков сплав Ag—Sb, который можно получить при введении в цианистую ванну серебрения сурьмяновиннокислого калия. Осадки хорошего качества получают в пределах плотностей тока 0,25—0,5 а/дм² и концентрации сурьмы в виде сурьмяновиннокислого калия не свыше 2—5 г/л, при этом получают полублестящие покрытия даже при больших толщинах (рис. 39).

Содержание сурьмы в таких сплавах составляет 2—3%. При больших плотностях тока и концентрациях сурьмы в электролите получают весьма хрупкие покрытия, переходящие при дальнейшем увеличении концентрации сурьмяновиннокислого калия в электролите в порошки.

Присутствие сурьмы в серебре сильно увеличивает микротвердость сплава. Так, при содержании 7% сурьмы микротвердость увеличивается в 2,5 раза. Следы сурьмы в серебре увеличивают его износостойкость в 3 раза по сравнению с чистым серебром.

Характерно, что даже при наличии следов сурьмы при трении серебра по никелю полностью отсутствуют налипания и наплывы, свойственные чистому серебру. При 7% сурьмы в сплаве наблюдается резкое

падение износостойкости, что может быть объяснено высокой хрупкостью осадка (скалывание сплава при истирании).

В отношении коррозионной стойкости следует отметить, что сплавы, содержащие до 8% сурьмы, не обладают в атмосфере никакими преимуществами по сравнению с чистым серебром. Электросопротивление сплава Ag—Sb с увеличением содержания сурьмы в осадке до 10% возрастает почти линейно и при со-

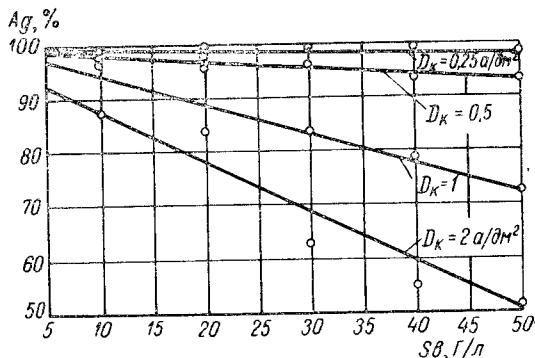


Рис. 39. Зависимость состава осадков серебра — сурьма от концентрации сурьмы в электролите:

состав электролита: 24 г/л Ag, 15 г/л KCN, 60 г/л сегнетовой соли, $t = 18^\circ \text{C}$ без перемешивания.

держании 9,6% сурьмы почти в 10 раз больше, чем для чистого серебра.

Переходное электрическое сопротивление для этого интервала сплавов при нагрузке на точечный контакт в 10 и 100 г увеличивается соответственно в 10 и 4 раза (при токе в 50 ма). Лучшими механическими характеристиками обладают сплавы Ag—Sb, содержащие не выше 2—3% сурьмы.

Состав электролита и режим процесса для осаждения сплава Ag—Sb, содержащего 2% сурьмы, следующие:

Серебро	28—30 г/л
Сурьма	2—5 г/л
Калий цианистый (свободный) KCN	18—20 г/л
Калий углекислый K_2CO_3	25—30 г/л
Сегнетова соль $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	40—60 г/л

Кали едкое КОН	3 г/л
Катодная плотность тока	0,25—0,5 а/д.м ²
Температура	18—20° С
Катодный выход по току	80—90%
Аноды	Серебряные

На кафедре технологии электрохимических производств ЛТИ им. Ленсовета разработан процесс осаждения этого сплава из нецианистого синеродистороданистого электролита [47].

3. Покрытие сплавом серебро—палладий

Не менее перспективным, чем сплав Ag—Sb, является электролитический сплав Ag—Pd, который по физико-механическим характеристикам не уступает первому сплаву, а в некоторых случаях даже превосходит его.

Твердость покрытий серебра с добавками палладия заметно выше по сравнению с чистым серебром. Износостойкость покрытий серебром с добавкой палладия в 5—6 раз выше. Удельное сопротивление покрытий при содержании 3—5% Pd примерно в 3 раза больше сопротивления чистого серебра. Переходное сопротивление по сравнению с чистым серебром увеличивается в 1,5—2 раза. Особым преимуществом осадков Ag—Pd при истирании является отсутствие наплывов, что особенно ценно для контактов.

Состав электролита и режим работы для осаждения сплава Ag—Pd следующие:

Серебро	30 г/л
Палладий	15 г/л
Калий цианистый (свободный) KCN	50—75 г/л
Калий углекислый K ₂ CO ₃	20—60 г/л
Катодная плотность тока	1 а/д.м ²
Температура	18—20° С

Сплавы серебра с более высоким содержанием палладия (до 10%) можно получить из пиродифосфатно-роданистых электролитов.

Б. Ш. Крамер [30] рекомендует следующий состав электролита и режим работы:

Серебро+палладий	20 г/л
Отношение металлов Ag: Pd	1:2
Калий роданистый KCNS	130—180 г/л
Калий пиродифосфорнокислый K ₄ P ₂ O ₇	20—70 г/л

Катодная плотность тока	0,3—0,5 а/дм ²
Катодный выход по току	93—98%
Температура	18—25° С

4. Покрытие сплавами серебра с медью, никелем, кобальтом и другими металлами

Электролитический сплав Ag—Cu получил применение в технике в качестве контактного покрытия и в гальванопластике.

Компактные осадки Ag—Cu получают из цианистого электролита при большой концентрации металлов в растворе.

Для получения сплава, содержащего 8—10% меди, рекомендуется следующий состав электролита и режим работы:

Серебро	25—30 г/л
Медь	60—75 г/л
Калий цианистый (свободный) KCN	50—70 г/л
Натр едкий NaOH	10—15 г/л
Калий углекислый	25—30 г/л
Катодная плотность тока	0,5—2 а/дм ²
Температура	20—25° С
Аноды	Серебряные

Сплав Ag—Cu может быть осажден электролитически не только из цианистого, но и из пиррофосфатного электролита.

Так, для осаждения сплава Ag—Cu с содержанием меди 10—12% предлагается [10] следующий состав электролита и режим работы:

Медь	14—16 г/л
Серебро	4—7 г/л
Пиррофосфат калия (свободный) K ₄ P ₂ O ₇	100 г/л
Катодная плотность тока	0,5—0,7 а/дм ²
Температура	18—25° С

Для повышения твердости и износоустойчивости серебряного покрытия в цианистый электролит вводят добавки никеля и кобальта в форме комплексных цианистых солей.

Результаты испытаний на износоустойчивость показывают, что более эффективна добавка кобальта, чем никеля. Химический анализ осадков позволяет сделать вывод, что вводимые металлы (легирующие

добавки) присутствуют в серебре в виде примесей в сотых или тысячных долях процента.

Этого количества примесей достаточно, чтобы заметно улучшить качество и механические свойства осадка. Для получения сплавов Ag—Ni и Ag—Co со значительным содержанием никеля и кобальта используют смешанные пирофосфатно-цианистые электролиты, в которых серебро вводится в виде цианистого комплекса, а никель или кобальт — в виде пирофосфатного комплекса в присутствии избытка пирофосфата калия (до 100 г/л).

Суммарное содержание металлов составляет 6 г/л. Процесс ведется при интенсивном перемешивании и катодной плотности тока $\sim 0,5$ а/дм², при комнатной температуре для сплава Ag—Ni и с подогревом до 40—50° С для сплава Ag—Co [11, 12].

Весьма перспективными сплавами серебра являются сплавы Ag—Pb, Ag—Bi и Ag—In, которые могут применяться как антифрикционные при относительно тяжелых условиях работы подшипников (большое число оборотов вала, высокие удельные давления).

Хорошими антифрикционными свойствами обладают сплавы, содержащие 0,4—3% свинца.

Для осаждения этого сплава применяют цианистый электролит, в который вводят свинец в виде основной уксуснокислой соли. Осаждению сплава благоприятствует присутствие сегнетовой соли и едкой щелочи.

Рекомендуется следующий состав электролита и режим работы:

Серебро	26—30 г/л
Свинец	1—5 г/л
Калий цианистый (свободный) KCN	15—20 г/л
Кали едкое KOH	3 г/л
Сегнетова соль $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	40 г/л
Катодная плотность тока	0,5 а/дм ²
Температура	18—25° С

Сплав Ag—Bi применяется в радиотехнической промышленности.

Н. А. Грекова и Л. И. Мостовская [48] предлагают для осаждения этого сплава следующий электролит и режим процесса:

Серебро	20—25 г/л
Висмут	2—5 г/л
Калий железистосинеродистый K ₄ Fe(CN) ₆	60 г/л
Калий роданистый (свободный) KCNS	60—70 г/л
Калий пиррофосфорнокислый (свобод- ный) K ₄ P ₂ O ₇	200 г/л
Декстрин	10 г/л
pH	8,5—9
Катодная плотность тока	0,3—0,5 а/д.м ²
Температура	20° С

Висмут вводится в виде пиррофосфатного комплекса, а серебро — в виде железистосинеродистого.

Сплав содержит 1—2,5% висмута.

Для осаждения сплава Ag—In, содержащего 4—5% индия, Ж. Н. Фаитгоф [34] рекомендует следующую электролит и режим работы:

Серебро	5 г/л
Индий	18 г/л
Калий цианистый (свободный) KCN	50 г/л
Глюкоза	40 г/л
Плотность тока	0,2 а/д.м ²
Температура	18—25° С

АНАЛИЗЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ПОКРЫТИЙ

1. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава серебро—кадмий и анализ покрытия

Определение серебра

5 мл электролита переносят в коническую колбу на 250 мл, прибавляют 10 мл H₂SO₄ (1,84) и выпаривают до появления паров SO₃ и растворения осадка AgCl. После охлаждения раствор разбавляют водой до 50 мл, добавляют 1 мл насыщенного раствора железоаммонийных квасцов и титруют 0,1 н. раствором NH₄CNS до появления розовой окраски.

Содержание серебра подсчитывается по формуле:

$$Ag = \frac{a \cdot 107,9 \cdot n}{n} \text{ г/л,}$$

где a — количество раствора NH₄CNS, пошедшее на титрование, мл;

- n — нормальность раствора NH_4CNS ;
 107,9 — коэффициент пересчета на Ag ;
 n — количество электролита, взятое на титрование, *мл*.

Определение кадмия

Для определения кадмия пользуются объемным методом с применением трилона Б.

Объемный метод с применением трилона Б. 1 *мл* электролита переносят в колбу на 250 *мл*, добавляют 1 *мл* раствора формалина (1:3), 100 *мл* воды, 15 *мл* буферного раствора (54 г NH_4Cl и 350 *мл* аммиака в 1 л раствора), 0,5—0,7 г индикатора хромогена черного (0,5 г индикатора в смеси со 100 г NaCl) и затем титруют 0,1 н. раствором трилона Б до перехода вишневой окраски в синюю.

Расчет содержания кадмия ведется по формуле:

$$\text{Cd} = \frac{a \cdot T_{\text{Cd}} \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

где a — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование, *мл*;

T_{Cd} — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах Cd ;

n — количество электролита, взятое на титрование, *мл*.

Титр трилона Б по кадмию устанавливается так же, как и для кислого электролита кадмирования, титрованием стандартного раствора кадмия (5 г металлического кадмия растворяется в 50 *мл* HCl (1:1) и доводится водой до 1 л).

Определение карбонатов

10 *мл* электролита переносят в коническую колбу на 250 *мл*, разбавляют водой до 100 *мл* и приливают 20 *мл* 10-процентного раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. После коагуляции раствор отфильтровывают через плотный фильтр и промывают 8—10 раз холодной водой.

Затем осадок переносят в колбу, в которой производилось осаждение, добавляют 50 *мл* воды, 2 капли метилоранжа и титруют полученную суспензию BaCO_3 0,1 н. раствором HCl до розового окрашивания. Анализ необходимо производить под тягой.

Содержание карбоната определяется по формуле:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{a \cdot n \cdot 53}{n} \text{ г/л},$$

где a — количество HCl , затраченное на титрование, мл ;

n — нормальность раствора HCl ;

n — количество электролита, взятое для анализа, мл ;

53 — коэффициент пересчета на Na_2CO_3 .

Определение содержания свободного цианида

Свободный цианид определяется тем же способом, что и при анализе цианистого электролита для осаждения сплава Cu—Zn—Sn .

Анализ покрытия серебро—кадмий

Навеска сплава растворяется в азотной кислоте (1 : 1), нагревается для удаления окислов азота, разбавляется водой до 50 мл и затем серебро титруется 0,1 n . раствором NH_4CNS в присутствии железоаммонийных квасцов (1 мл насыщенного раствора) до появления розовой окраски.

Подсчет содержания серебра производится по формуле:

$$\text{Ag} = \frac{a \cdot n \cdot 0,1079 \cdot 100}{b} \%,$$

где a — количество раствора NH_4CNS , пошедшее на титрование, мл ;

0,1079 — коэффициент пересчета на серебро;

b — навеска сплава, взятая для анализа, г ;

n — нормальность раствора NH_4CNS .

Для определения кадмия навеску сплава 0,2—0,3 г растворяют в стаканчике на 100 мл в HNO_3 (1 : 1) и упаривают почти досуха (до объема 1—2 мл). Затем пробу растворяют в воде, переливают в мерную колбу на 250 мл , доливают водой до метки и перемешивают.

Для определения кадмия берут 50 мл полученного раствора, переносят в коническую колбу на 250 мл , добавляют 10 мл буферной смеси, индикатор хромо-

ген черный и титруют 0,1 н. раствором трилона Б до перехода вишневой окраски в синюю.

Содержание кадмия определяется по формуле:

$$\text{Cd} = \frac{a \cdot T_{\text{Cd}} \cdot 100}{n} \%,$$

где a — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование, *мл*;

n — навеска сплава, взятая на титрование, *г*;

T_{Cd} — титр трилона Б, выраженный в граммах Cd.

2. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава серебро—сурьма и анализ покрытия

Определение серебра

5 *мл* электролита переносят в стаканчик на 100 *мл*, добавляют 10 *мл* H_2SO_4 (1,84), 5 *мл* HNO_3 (1,4) и нагревают до полного разложения сегнетовой соли, что обнаруживается по исчезновению черного осадка продуктов обугливания, при этом добавление концентрированной HNO_3 ускоряет процесс разрушения органики.

Добавление HNO_3 и H_2SO_4 в процессе нагревания пробы производится до тех пор, пока раствор не обесцветится и не растворится в H_2SO_4 осадок AgCl , выпадающий после разложения цианистого комплекса серебра.

Далее после охлаждения пробу разбавляют водой до 50 *мл*, перепосыт в коническую колбу на 250 *мл*, добавляют 1 *мл* железоаммонийных квасцов (насыщенный раствор) и титруют 0,1 н. раствором NH_4CNS до появления не исчезающего при взбалтывании желто-розового окрашивания.

Расчет содержания серебра производится по формуле:

$$\text{Ag} = \frac{a \cdot n \cdot 137,9}{n} \text{ г/л},$$

где a — количество раствора NH_4CNS , затраченное на титрование, *мл*;

n — количество электролита, взятое на титрование, *мл*;

n — нормальность раствора NH_4CNS ;
107,9 — коэффициент пересчета на Ag .

Определение сурьмы

10 мл электролита переносят в стаканчик на 150 мл, приливают 10 мл H_2SO_4 и выпаривают до густых паров SO_3 .

После охлаждения раствор разбавляют водой и отфильтровывают от черного осадка в мерную колбу на 250 мл, промывают фильтр водой и затем фильтрат разбавляют водой до метки.

Для титрования сурьмы берут 50 мл фильтрата, переносят в коническую колбу на 250 мл, разбавляют водой до 100 мл, добавляют 10 мл HCl (1,19), кипятят в течение 3 мин., охлаждают до 70°C и титруют 0,01 н. раствором KBgO_3 в присутствии 4 капель метилоранжа до обесцвечивания.

Содержание сурьмы подсчитывается по формуле:

$$\text{Sb} = \frac{(a-c) T_{\text{Sb}} \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

где a — количество раствора KBgO_3 , пошедшее на титрование, мл;

c — количество раствора KBgO_3 , затраченное на титрование холостой пробы, мл;

n — количество электролита, взятое на титрование, мл;

T_{Sb} — титр раствора KBgO_3 , выраженный в граммах Sb .

Установка титра 0,1 н. раствора KBgO_3 по металлической сурьме. Титровальный 0,1 н. раствор бромата калия готовится растворением навески химически чистого высушенного KBgO_3 в количестве 2,783 г в 1 л. Для установки титра 0,3 г тонко измельченной металлической сурьмы помещают в стаканчик на 100 мл, прибавляют 10 мл H_2SO_4 (1,84) и упаривают до малого объема (2—3 мл).

После охлаждения пробу разбавляют водой, добавляют 10 мл HCl (1,19), раствор переносят в кониче-

скую колбу на 250 мл, доводят водой до 100 мл, кипятят в течение 3 мин. и титруют горячий раствор 0,1 н. раствором KBrO_3 в присутствии 4 капель метилоранжа до исчезновения розовой окраски.

Подсчет титра раствора KBrO_3 по сурьме производится по формуле:

$$T_{\text{KBrO}_3/\text{Sb}} = \frac{a}{n},$$

где a — навеска металлической сурьмы, г;

n — количество 0,1 н. раствора KBrO_3 , затраченное на титрование, мл.

Определение сегнетовой соли

5 мл электролита разбавляют водой до 100 мл, добавляют 2 капли фенолфталеина и 1-процентный раствор H_2SO_4 по каплям до исчезновения розовой окраски. Затем по каплям добавляют 10-процентный раствор AgNO_3 до прекращения выпадения осадка. Смесь разбавляют водой в мерной колбе до 250 мл, отстаивают и фильтруют в сухую мерную колбу на 50 мл через сухой фильтр.

50 мл фильтрата переносят в коническую колбу на 250 мл, добавляют 5 мл 20-процентного раствора H_2SO_4 , 5 г MnSO_4 , 100 мл воды и 0,1 н. раствора KMnO_4 по каплям до розовой окраски. Затем весь раствор нагревают до 70°C и при перемешивании медленно добавляют 20—30 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 . Через 5 мин. все это охлаждают, добавляют 2 г KJ и титруют 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии крахмала до исчезновения синей окраски.

Содержание сегнетовой соли подсчитывается по формуле:

$$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 47 (a \cdot n_{\text{KMnO}_4} - b \cdot n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}) \text{ г/л}$$

где a — количество раствора KMnO_4 , прилитое для определения (не считая объема, добавленного на холоду быстро до первого окрашивания для окисления Sb), мл;

b — количество раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, затраченное на титрование, мл;

n . — нормальность растворов KMnO_4 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;
47 — коэффициент пересчета на сегнетову соль.

Определение содержания свободного KCN

5 мл электролита в конической колбе на 250 мл разбавляют водой до 50 мл, добавляют 1—2 мл 25-процентного раствора NH_4OH , 3 мл 10-процентного раствора KJ и титруют 0,1 н. раствором AgNO_3 до появления исчезающей желтоватой муты.

Содержание цианида подсчитывается по формуле:

$$\text{KCN}_{\text{своб}} = \frac{a \cdot n \cdot 130}{n} \text{ г/л},$$

где a — количество раствора AgNO_3 , затраченное на титрование, мл;

n — количество электролита, взятое на титрование, мл;

n — нормальность раствора AgNO_3 ;

130 — коэффициент пересчета на KCN (для NaCN равен 98).

Определение щелочи

5 мл электролита переносят в коническую колбу на 250 мл, разбавляют водой до 50 мл, приливают 0,1 н. раствор AgNO_3 в количестве, равном затраченному на определение цианида с небольшим избытком, 50 мл 10-процентного раствора BaCl_2 , 5—10 капель тимолфталейна и титруют 0,1 н. раствором HCl до исчезновения синего окрашивания.

Содержание NaOH подсчитывается по формуле:

$$\text{NaOH} = \frac{a \cdot n \cdot 40}{n} \text{ г/л},$$

где a — количество раствора HCl , идущее на титрование, мл;

n — нормальность раствора HCl ;

n — количество электролита, взятое на титрование, мл;

40 — коэффициент пересчета на NaOH .

Определение карбонатов

К 10 мл электролита добавляют 1 мл 25-процентного раствора NH_4OH , разбавляют до 50 мл и приливают избыток 10-процентного раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (50 мл). Осадок карбонатов отстаивают в течение 1 часа и отфильтровывают через плотный фильтр, а колбу и осадок промывают холодной

водой. Затем переносят осадок вместе с фильтром в колбу, в которой производилось осаждение, разбивают фильтр палочкой и приливают избыток титрованного раствора HCl , который оттитровывают щелочью (0,1 н. NaOH) в присутствии метилоранжа.

Содержание карбонатов подсчитывается по формуле:

$$\text{K}_2\text{CO}_3 = \frac{(a-l \cdot b) \cdot n \cdot 69}{n} \text{ г/л},$$

- где a — количество титрованного раствора HCl , прилитое для определения, *мл*;
 b — количество титрованного раствора NaOH , пошедшее на обратное титрование, *мл*;
 l — соотношение между растворами кислоты и щелочи;
 n — нормальность раствора HCl ;
 69 — коэффициент пересчета на K_2CO_3 ;
 n — количество электролита, взятое на титрование, *мл*.

Анализ покрытия серебро—сурьма

Определение сурьмы

0,2—0,5 г сплава растворяют в 10 мл H_2SO_4 (1,84) при нагревании, охлаждают, разбавляют водой до 100 мл, переносят в коническую колбу на 250 мл, приливают 10 мл HCl (1,19), кипятят в течение 3—5 мин. и титруют горячий раствор 0,01 н. раствором KBrO_3 в присутствии 4 капель метилоранжа до обесцвечивания.

Содержание сурьмы в сплаве подсчитывается по формуле:

$$\text{Sb} = \frac{(a-c) T_{\text{Sb}} \cdot 100}{b} \%,$$

- где a — количество раствора KBrO_3 , затраченное на титрование, *мл*;
 c — количество раствора KBrO_3 , затраченное на титрование холостой пробы, *мл*;
 b — навеска сплава, *г*;
 T_{Sb} — титр раствора KBrO_3 , выраженный в граммах Sb .

3. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава серебро—палладий и анализ покрытия

Определение серебра

Весовой метод. 5 мл электролита переносят в стаканчик на 100 мл, добавляют 20 мл царской водки и кипятят для разложения цианидов и коагулирования осадка AgCl. Затем пробу упаривают почти досуха, добавляют 5—10 мл HCl (1,19) и опять упаривают до объема 1—2 мл, разбавляют водой до 50 мл, подогревают до кипения и отстаивают в течение 1—2 час. После этого отфильтровывают раствор с осадком через предварительно взвешенный стеклянный фильтр № 3, промывают холодной водой, подкисленной несколькими каплями HCl, и затем сушат при 100° С. Фильтрат сохраняют для определения палладия.

Подсчет содержания серебра при весовом определении ведется по формуле:

$$Ag = \frac{a \cdot 0,7526 \cdot 1000}{n} \text{ г/л,}$$

где a — вес осадка AgCl, г;
 n — количество электролита, взятое для анализа, мл;
0,7526 — коэффициент пересчета на Ag.

Определение палладия

В фильтрате после отделения осадка AgCl осаждают палладий при помощи диметилглиоксима, как описано в методике анализа цианистого электролита для осаждения сплавов Ag—Pd [19].

Определение свободного KCN

Анализ производится по методике, приведенной при анализе электролита для сплава Ag—Sb.

Анализ покрытия серебро—палладий

Навеску сплава 0,2—0,5 г растворяют в стаканчике на 100 мл в 5 мл HNO₃ (1:4) при нагревании. Если сплав не растворяется, то приливают 5 мл цар-

ской водки и после растворения выпаривают до объема 2—3 мл, а затем разбавляют водой до 25 мл. Далее ведут определение, как описано выше при анализе электролита на палладий и серебро, т. е. отделяют серебро в виде AgCl и в фильтрате осаждают палладий раствором диметилглиоксима.

Содержание серебра и палладия в сплаве подсчитывается по формулам:

$$\text{Ag} = \frac{a \cdot 0,7526 \cdot 100}{n} \%,$$

где a — вес осадка AgCl, г;
0,7526 — коэффициент пересчета на Ag;
 n — навеска сплава, г;

$$\text{Pd} = \frac{a \cdot 0,3167 \cdot 100}{n} \%,$$

где a — вес осадка диметилглиоксимата Pd, г;
0,3167 — коэффициент пересчета на Pd;
 n — навеска сплава, г.

4. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава серебро—медь

Определение серебра

5 мл электролита переносят в стаканчик на 100 мл, добавляют 10 мл H₂SO₄ (1,84), 2 мл HNO₃ (1,4) и кипятят пробу до полного разложения цианидов и растворения осадка AgCl, после чего пробу охлаждают, обмывают стенки стаканчика холодной водой, приливают еще 5 мл H₂SO₄ и упаривают до выделения густых паров SO₃.

После охлаждения пробу разбавляют водой, переносят в мерную колбу на 250 мл, доливают водой до метки и перемешивают.

Для титрования серебра берут аликвотную часть пробы (50 мл), переносят ее в коническую колбу на 250 мл и титруют 0,1 н. раствором NH₄CNS, как описано в методике анализа электролита для осаждения сплава Ag—Sb.

Определение меди

Иодометрический метод. Аликвотную часть пробы (50 мл) переносят в коническую колбу

на 250 мл, приливают 50 мл воды, 5 мл H_2SO_4 (1,84) и 10 мл 10-процентного раствора КJ. Через 5 мин. выделившийся йод титруют 0,1 н. раствором $Na_2S_2O_3$ в присутствии крахмала до исчезновения синего окрашивания.

Содержание меди определяется по формуле:

$$Cu = \frac{a \cdot n \cdot 63,5}{n} \text{ г/л,}$$

где a — количество раствора $Na_2S_2O_3$, затраченное на титрование, мл;

n — количество электролита, взятое на титрование, мл;

n . — нормальность раствора $Na_2S_2O_3$;

63,5 — коэффициент пересчета на Cu.

Трилонометрический метод. Аликвотную часть раствора (50 мл) переносят в коническую колбу на 250 мл и нейтрализуют пробу 10-процентным раствором NaOH в присутствии метилоранжа. Затем добавляют щепотку мурексида и по каплям NH_4OH до зеленой окраски раствора, после чего пробу титруют 0,1 н. раствором трилона Б до вишнево-фиолетового окрашивания.

Подсчет содержания меди производится по формуле:

$$Cu = \frac{a \cdot T_{Cu} \cdot 1000}{n} \text{ г/л,}$$

где a — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование, мл;

n — количество электролита, взятое на титрование, мл;

T_{Cu} — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах Cu.

Определение свободного KCN

Определение производится по методике, приведенной при анализе электролита для осаждения сплава Ag—Sb.

5. Анализ пирофосфатного электролита для осаждения сплава серебро—медь и анализ покрытия

Определение серебра

5 мл электролита переносят в стаканчик емкостью 150 мл и прибавляют 10 мл серной кислоты (1,84) для разложения комплекса.

Пробу кипятят до полного растворения белого осадка и после охлаждения осторожно разбавляют водой до 50—80 мл и переносят в коническую колбу на 250 мл. Затем добавляют 1 мл насыщенного раствора железоаммонийных квасцов и титруют серебро 0,1 н. раствором NH_4CNS до появления розового окрашивания.

Содержание серебра определяется по формуле:

$$\text{Ag} = \frac{a \cdot 107,9 \cdot \text{н.}}{n} \text{ г/л,}$$

где a — количество раствора NH_4CNS , затраченное на титрование, мл;
107,9 — коэффициент пересчета на Ag;
н. — нормальность раствора NH_4CNS ;
 n — количество электролита, взятое на титрование, мл.

Определение пирофосфата

5 мл электролита разбавляют водой до 50 мл, добавляют 5—7 капель смешанного индикатора (0,1% метилоранжа + 0,1% метиленового синего в отношении 10 : 7) и титруют 0,5 н. раствором HCl до перехода окраски из зеленой в фиолетовую.

Содержание свободного пирофосфата подсчитывается по формуле:

$$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \frac{a \cdot 192 \cdot \text{н.}}{n} \text{ г/л,}$$

где a — количество раствора HCl , затраченное на титрование, мл;
192 — коэффициент пересчета на $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;
н. — нормальность раствора HCl ;

n — количество электролита, взятое на титрование, *мл.*

Определение меди

3 *мл* электролита переносят в коническую колбу на 250 *мл*, разбавляют водой до 50—70 *мл*, добавляют мурексид и по каплям аммиак (25%) до получения желто-зеленого окрашивания и титруют 0,1 *н.* раствором трилона Б до перехода желтой окраски в фиолетовую.

Содержание меди подсчитывается по формуле:

$$Cu = \frac{a \cdot T_{Cu} \cdot 1000}{n} \text{ г/л,}$$

где a — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование, *мл*;

T_{Cu} — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах Cu (теоретический титр 0,1 *н.* раствора равен 0,003177);

n — количество электролита, взятое на титрование, *мл.*

Анализ покрытия серебро—медь

Навеску сплава 0,5 *г* растворяют в небольшом количестве HNO_3 (1:1) при нагревании для удаления окислов азота, переносят в мерную колбу на 250 *мл*, добавляют воду до метки и далее в аликвотной части раствора определяют серебро и медь, как описано выше в методике анализа электролита.

Содержание серебра подсчитывается по формуле:

$$Ag = \frac{a \cdot n \cdot 0,1079 \cdot 100}{n} \%,$$

где a — количество раствора NH_4CNS , затраченное на титрование, *мл*;

n — навеска сплава, взятая на титрование, *г*;

n — нормальность раствора NH_4CNS ;

0,1079 — коэффициент пересчета на Ag .

Содержание меди определяется по формуле:

$$Cu = \frac{a \cdot T_{Cu} \cdot 100}{n} \%,$$

где a — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование, *мл*;
 n — навеска сплава, взятая на титрование, *г*;
 T_{Cu} — титр трилона Б, выраженный в граммах *Сu*.

6. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава серебро—свинец и анализ покрытия

Определение свинца

5 *мл* электролита переносят в стаканчик на 100 *мл*, добавляют 10 *мл* H_2SO_4 (1,84) и выпаривают до появления густых паров SO_3 . Затем для разрушения продуктов обугливания сегнетовой соли в пробу добавляют HNO_3 (1,4) и нагревают снова до посветления раствора.

После охлаждения пробу разбавляют водой до 50 *мл*, доводят ее до кипения, а осадок PbSO_4 отстаивают 2 часа. Далее определение свинца производят весовым или трилонометрическим способом (см. определение свинца в электролите для осаждения сплава Pb—Sn).

Определение серебра

В фильтрате после отделения осадка PbSO_4 серебро определяется титрованием раствором NH_4CNS (см. определение серебра в электролите для осаждения сплава Ag—Cd).

Определение сегнетовой соли и свободного KCN

Сегнетова соль и KCN определяются по методике, приведенной при анализе электролита для осаждения сплава Ag—Sb .

Анализ покрытия серебро—свинец

Навеска сплава растворяется в HNO_3 (1 : 1) и затем выпаривается с H_2SO_4 (1,84) до появления паров SO_3 . После охлаждения проба разбавляется водой, и далее свинец и серебро определяются, как описано выше при анализе электролита.

7. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава серебро—индий и анализ покрытия

Определение серебра

2 мл электролита переносят в стаканчик на 100 мл, добавляют 5 мл H_2SO_4 и выпаривают для разложения цианидов до выделения паров SO_3 . Затем охлажденную пробу разбавляют водой и титруют 0,1 н. раствором NH_4CNS , как описано в методике анализа электролита для осаждения сплава $Ag—Cd$.

Определение индия

5 мл электролита разлагают H_2SO_4 (1,84), как описано выше, охлажденную пробу разбавляют водой и далее осаждают индий в виде гидрата добавлением аммиака (см. методику определения индия в электролите для осаждения сплава $Pb—In$).

Анализ покрытия серебро—индий

Серебро и индий в покрытии определяются в отдельных навесках сплава после растворения в HNO_3 (1:1). Серебро оттитровывается 0,1 н. раствором NH_4CNS , как описано выше. Индий определяется осаждением аммиаком из азотнокислого раствора.

IX. СПЛАВЫ ЗОЛОТА

ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

Покрyтия золотыми сплавами по сравнению с покрyтиями из чистого золота имеют ряд преимуществ. При осаждении золотых сплавов достигается значительная экономия золота и резко изменяются его физико-химические и механические свойства [41; 46].

Уже незначительные присадки меди, серебра, никеля, кадмия, сурьмы и других металлов изменяют цвет осадка. Так, сплавы золота с медью имеют розовый, а при большом содержании меди даже красный цвет, сплавы золота с серебром и кадмием — зеленоватый оттенок, сплавы золота с никелем — белый или бледно-желтый цвет и т. д. Этим широко пользуются в практике для декоративной отделки всевозможных ювелирных изделий [50].

Сплавы золота с другими металлами обладают повышенной твердостью и хорошей износостойкостью.

По своим физико-механическим характеристикам наибольший интерес представляют сплавы Au—Cu, Au—Ag, Au—Sb и Au—Ni.

Некоторые физико-химические свойства этих сплавов приведены в табл. 9.

Сплавы золота с медью и никелем применяются для защитно-декоративных целей в ювелирной технике и в часовой промышленности, а также для покрyтия контактов в приборостроении. Сплавы золота с серебром применяются не только для декоративной отделки изделий, но и в производстве печатных схем, а сплавы золота с сурьмой — при изготовлении транзисторов.

Осаждение золота и золотых сплавов производится из цианистых электролитов. Применяют также железистосинеродистые и синеродистороданистые электролиты или комбинированные пирофосфатно-цианистые электролиты [19].

Механические и электрические свойства золота и его сплавов

Электроосажденный металл или сплав	Микротвердость, кг/мм ²	Износостойкость при истирании по никелю	Удельное сопротивление, ом·мм ² /м
Au	97—106	1*	0,0450
Au—Cu (10% Cu)	195—260	2—3	0,157
Au—Cu (50% Cu)	296—336	4	0,108
Au—Ag (3% Ag)	155—163	8—10	0,1154
Au—Sb (1—1,5% Sb)	162—211	14—15	0,0993
Au—Ni (5% Ni)	190	5—7	0,150
Au—Ni (15% Ni)	250	10	0,40
Au—Co (5% Co)	292	10	0,14

* Износостойкость чистого золота при истирании по никелю условно принята за единицу.

1. Покрытие сплавом золото—медь

Сплав Au—Cu называется в практике «красным» золотом. Розовато-красный оттенок этого сплава зависит от содержания в золоте меди. Сплав находит применение в ювелирной и часовой практике. Золото-медные сплавы, осажденные из цианистого электролита, в отличие от литейных сплавов не образуют полностью твердых растворов, т. е. гальванический осадок «красного» золота состоит из тонкодисперсной смеси твердого раствора и кристалликов меди.

Этим объясняется то обстоятельство, что осадки сплава золото—медь проявляют свойства чистой меди, особенно при повышенном содержании меди. Блестящие осадки постепенно тускнеют из-за поверхностного окисления меди, они неустойчивы к воздействию азотной кислоты и т. п.

Благодаря мелкокристаллическому строению сплавы обладают более высокой твердостью и износостойкостью, чем чистые металлы.

Сплавы, содержащие 15—20% меди, имеют твердость в 2—2,5 раза более высокую, чем чистое золото. Сравнительные испытания на коррозию сплавов различного состава показали, что в атмосфере сероводо-

рода устойчивыми оказались сплавы, содержащие от 75 до 100% золота.

В растворе поваренной соли изменение внешнего вида наблюдалось только при содержании золота в сплаве менее 50%.

Как уже отмечалось, золотомедные сплавы используются в практике с различным содержанием золота.

Составы электролитов золочения и режимы процесса приведены в табл. 10 по данным работы [36].

Таблица 10

Состав электролитов и режимы осаждения золотомедных сплавов

Компоненты	Содержание золота в сплаве, %		
	55—60	75—80	90
Золото, г/л	1,1—1,4	1,6—1,9	2,3—2,8
Медь, г/л	4,5—6,0	3,4—4,4	2,5—3,5
Калий цианистый (свободный) KCN, г/л	5,0—7,5	7,0—9,0	11,0—14,0
Катодная плотность тока, а/дм ²	0,25—2,4	0,5—1,0	0,25—1,0
Анодная плотность тока, а/дм ²	2,0—2,4	2,5—3,0	1,7—2,3
Температура, °С	45—50	45—50	45—50
Катодный выход по току, % . .	67—70	40—50	45—50

Наиболее сильное влияние на состав сплавов и выход по току оказывает температура. При понижении температуры содержание золота в сплаве увеличивается. Так, для электролита, содержащего 1,1—1,4 г/л золота, при катодной плотности тока 0,5 а/дм² в сплав при 40°С переходит 63% золота, при 30°С — 70%, при 22°С — 74%. Катодный выход по току при уменьшении температуры электролита падает.

Осадки сплавов, содержащих 20—45% меди, имеют красноватый цвет, поэтому для декоративных целей рекомендуется производить подцветку в этой же ванне, снижая плотность тока до 0,1 а/дм² за несколько минут до окончания электролиза или же используя ванну обычного золочения. Покрытия, содержащие около 10—15% меди, не требуют подцветки, так как напоминают ювелирное золото 583-й пробы.

Аноды изготавливаются из золотомедного сплава того же состава, что и состав катодного осадка. В качестве анодов можно применять и чистое золото, однако в последнем случае требуется более частое корректирование ванны по меди (добавки медноцианистой комплексной соли).

Рекомендованные технологические процессы осаждения золотомедных сплавов из электролитов, содержащих избыток свободного цианида, не могут обеспечить получения качественных покрытий толщиной более 2,5—3 мкм. Осадки получаются рыхлые, шероховатые, и для получения покрытий большей толщины требуется ряд промежуточных полировок, повышающих расход золота и значительно усиливающих трудоемкость операции.

Электролит для толстослойного осаждения золотомедного сплава отличается от ранее приведенного незначительным избытком свободного цианида (1—1,5 г/л). Щелочность электролита снижается путем введения однозамещенных фосфатов или фосфорной кислоты. Процесс ведется при относительно высокой температуре (75—80°С), так как повышение ее расширяет предел плотностей тока, обеспечивающих получение блестящих покрытий.

Особенностью процесса толстослойного золочения является использование вращающихся подвесок, что обуславливает конструктивное оформление ванны.

Состав электролита и режим работы ванны следующие:

Золото	3—5 г/л
Медь	3—7 г/л
Калий цианистый (свободный) KCN	1—1,5 г/л
Сульфит натрия Na_2SO_3	10 г/л
Фосфорная кислота H_3PO_4 (до pH)	7,4
Катодная плотность тока	0,1—0,15 а/дм ²
Температура	75—80°С
Продолжительность осаждения	3,5—4,5 часа
Скорость вращения подвески	15—25 об/мин.

Для золота анодный выход по току в выбранном электролите незначителен, в связи с чем применяются нерастворимые аноды (нержавеющая сталь), а уменьшение содержания золота и меди в электролите компенсируется добавлением корректирующего раствора.

Для снятия покрытия Au—Cu без повреждения

изделия можно рекомендовать анодное растворение в H_2SO_4 (пл. 1,84). В качестве материала катода в этом случае применяется свинец. Плотность тока на аноде должна находиться в пределах 3—7 a/dm^2 . При толщине осадка 2—3 mkm покрытия снимаются за 8—12 мин.

Конец процесса раззолачивания определяется по скачку напряжения от 4 v в начале процесса до 12 v в конце процесса и по падению силы тока до нуля (пассивирование поверхности изделия).

Этот способ может быть применен не только для золотомедного сплава, но и для чистого золота. Следует лишь помнить, что процесс протекает нормально при условии, если плотность кислоты не уменьшается ниже 1,83. Поэтому требуется периодическое выпаривание электролита. Золото не осаждается на катоде, а переходит в шлам и частично находится в электролите во взвешенном состоянии, что не мешает, однако, при последующих операциях раззолачивания.

Для полного извлечения золота из электролита необходимо последний разбавить объемом воды, в несколько раз превышающим объем электролита (его следует вливать в воду, а не наоборот).

2. Покрытие сплавом золото—серебро

Сплавы Au—Ag раньше называли «зеленым» золотом, так как они использовались исключительно для получения декоративных зеленых покрытий.

В настоящее время эти сплавы с содержанием от 1 до 5% серебра применяются в производстве печатных схем, так как осаждаются при комнатной температуре и малом содержании свободного цианида. Такие осадки даже при толщине 1—1,5 mkm весьма устойчивы при травлении печатных схем.

Полученные электролитическим способом сплавы Au—Ag ничем не отличаются от литых сплавов: и те и другие образуют твердые растворы. Поэтому свойства покрытий, содержащих свыше 65% золота, мало отличаются от свойств чистого золота. Твердость золотосеребряных сплавов значительно выше твердости металлов и изменяется в пределах от 88 до 144 kg/mm^2 по Виккерсу.

Для осаждения сплава Au—Ag при комнатной температуре без перемешивания необходимо, чтобы содержание золота в ванне составляло не менее 10 г/л, а свободного цианида было не более 7 г/л (лучше 0,5—1 г/л). Обычно в ванне содержится серебра в 5—20 раз меньше, чем золота. Содержание серебра в сплаве возрастает при уменьшении плотности тока. Перемешивание электролита увеличивает содержание серебра в осадке в несколько раз.

Для получения пластичных осадков сплава Au—Ag рекомендуется вводить в цианистую ванну органические добавки, например продукты конденсации акролеина.

Для покрытия деталей электронной техники Г. А. Волянюк [20] предлагает применять сплав, содержащий 70% золота и 30% серебра.

Рекомендуется следующий электролит и режим работы:

Золото	4—5,5 г/л
Серебро	0,5—0,75 г/л
Калий цианистый KCN (свободный)	10—12 г/л
Катодная плотность тока	0,5 а/дм ²
Анодная плотность тока	0,4—0,45 а/дм ²
Температура	55—60 С

Соотношение поверхностей нерастворимых и растворимых анодов должно быть в пределах 6—7. Скорость вращения колокола — 25—30 об/мин. При этом режиме за 20 мин. осаждается покрытие толщиной 5 мкм.

3. Покрытие сплавами золото—никель и золото—кобальт

Сплав Au—Ni в зависимости от содержания никеля в сплаве носит название «белого» или «желтого» золота. Большие количества никеля в осадке (более 10%) приводят к образованию светлых и даже белых осадков. Даже очень малые количества никеля резко увеличивают твердость осадков.

Одновременно с повышением твердости заметно возрастает и износостойкость. Уже при содержании в сплаве 0,3—0,4% никеля износостойкость сплава повышается более чем в 1,5 раза.

Сплавы Au—Ni, содержащие десятые доли процента никеля, могут быть использованы в качестве износостойких защитно-декоративных покрытий. Сплавы с более высоким содержанием никеля применяются в электротехнике и радиоэлектронике.

В качестве электролита для получения сплавов Au—Ni с малым содержанием никеля (десятые доли процента) можно предложить следующий состав и режим работы:

Золото	5—7 г/л
Никель	0,75—1 г/л
Лимонная кислота	20—40 г/л
Лимоннокислый натрий	40 г/л
pH	4,3—4,5
Катодная плотность тока при перемешивании	0,7 а/дм ²
Температура	25—30° С
Аноды	Нерастворимые

Золото вводится в раствор в форме дицианоаурата, а никель — в виде основной углекислой соли.

Однако в цианистом электролите не представляется возможным осадить сплавы золота с содержанием никеля более 2—3%, хотя в промышленности имеется необходимость в получении сплавов золота с содержанием никеля до 16%. Такие сплавы представляют большой интерес в слаботочной технике как контактный материал, стойкий к свариванию и мостиковому переносу.

По данным Е. Г. Кругловой и О. Г. Локштановой [42], такой сплав, содержащий 5—15% никеля, можно получить из пирофосфатно-цианистого электролита следующего состава и при режиме работы:

Золото	3—3,5 г/л
Никель	0,6—0,8 г/л
Пирофосфат калия $K_4P_2O_7$	50—60 г/л
Сегнетова соль $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	50—60 г/л
pH	7—8
Катодная плотность тока	0,4—0,5 а/дм ²
Температура	50—60° С
Аноды	Нерастворимые

Золото применяется в виде комплексной цианистой соли, а никель — в виде пирофосфатной соли.

Сплав золото—кобальт известен также как контактный материал.

Из цианистого электролита только с большим трудом удается соосадить кобальт с золотом в виде примеси (сотые доли процента). Но уже и этого ничтожного количества кобальта достаточно, чтобы заметно повысить твердость и износостойкость покрытия.

По патентным данным, проверенным на кафедре электрохимии ЛТИ им. Ленсовета, можно осадить золотокобальтовый сплав с высоким содержанием кобальта из пиррофосфатно-цианистого электролита, аналогичного электролиту для осаждения сплава Au—Ni [30].

4. Покрытие сплавом золото—сурьма

Сплав Au—Sb применяется с относительно малыми количествами сурьмы (не выше 5%). Присутствие в золоте уже небольших количеств сурьмы резко сказывается на физико-механических свойствах сплава: повышается твердость и износостойкость, уменьшается электропроводность.

Этот сплав весьма перспективен для использования его в качестве контактного материала, а также в производстве транзисторов [21].

Если принять износостойкость электролитического золота (при истирании по никелю) за единицу, то износостойкость сплава Au—Sb (1,5% Sb) равна 15.

Золотосурьмяный сплав такого состава можно получить из электролита следующего состава и при режиме работы:

Золото	6—8 г/л
Сурьма в виде $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 1/2H_2O$	0,4—0,5 г/л
Калий цианистый (свободный) KCN	8—10 г/л
Сегнетова соль $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	20—40 г/л
Катодная плотность тока	0,25 а/дм ²
Температура	60—65°С

Сплавы Au—Sb, содержащие свыше 1,5% сурьмы, рекомендуется подвергать термообработке при 200°С, которая обеспечивает наряду с декоративным видом покрытия прочность сцепления с основой. Покрытие сплавом Au—Sb применяется в настоящее

время при изготовлении транзисторов. Содержание сурьмы при этом не должно превышать 0,5—1,0%.

Для соосаждения с золотом можно применять и другие металлы. Осадки золота с цинком имеют бледно-желтый или белый цвет и повышенную твердость; свинец применяется для специальных «античных» окрасок; висмут и железо дают фиолетовые тона. Сплавы золота с ничгожной примесью молибдена и вольфрама более стойки к истиранию, чем чистое золото. Однако эти металлы обычно применяются лишь в качестве примеси к основному металлу в ювелирной практике.

5. Покрытие многокомпонентными сплавами золота

В зарубежной практике для покрытия корпусов часов применяется так называемое золото Гамильтона, имеющее желтый цвет при искусственном освещении и розоватый оттенок — при естественном.

Электролит содержит кроме золота несколько металлов: медь — для получения розовой окраски; серебро или кадмий, или оба металла одновременно — для большей или меньшей нейтрализации розового цвета; раствор содержит также никель, а часто и другие металлы.

Осадки получают однородной окраски в широком интервале плотностей тока. Недостатком сплава Гамильтона является низкое содержание золота в сплаве, вследствие чего осадки со временем тускнеют.

Известны следующие состав электролита и режим процесса:

Золото	0,8—1,6 г/л
Медь	0,5—4 г/л
Серебро	0,05—0,5 г/л
Никель	1 г/л
Натрий цианистый (свободный) NaCN	0,01—15 г/л
Фосфат натрия $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	15 г/л
Катодная плотность тока	1—1,5 а/дм ²
Температура	55—70° С

Для осаждения блестящих осадков золота и его сплавов рекомендуется применять ток переменной плотности, при этом можно работать с большими плотностями тока и получать мелкозернистые осадки.

В зарубежной патентной литературе указывается, что благодаря этим способам можно легко получить сплавы Au—Ni, Au—Cu—Ni и Au—Ag—Cu—Ni различного состава и высокой твердости. В Советском Союзе эти процессы изучались на кафедре электрохимии ЛТИ им. Ленсовета. В частности, исследовалось влияние пульсирующего тока на микротвердость сплавов Au—Ni. При использовании пульсирующего тока микротвердость осадков приближается к микротвердости никеля.

Процесс ведут в ванне, содержащей 4 г/л Au, 2 г/л Ni и 16 г/л KCN (свободного) при температуре 70° С. Допускается плотность тока до 50 а/дм².

АНАЛИЗЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ПОКРЫТИЙ

1. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава золото—медь и анализ покрытия

Определение золота

Весовой метод с купелированием. 10 мл электролита помещают в стаканчик на 150 мл, осторожно (под тягой) приливают 10 мл H₂SO₄ (1,84) и разлагают цианиды выпариванием до начала появления белых паров SO₂. После охлаждения разбавляют пробу водой до 50 мл и нагревают на плитке в течение 5—10 мин. Золото при этом выпадает в виде бурого осадка.

Охлажденный раствор отфильтровывают, осадок золота промывают горячей водой, фильтр с осадком высушивают, переносят в купель и купелируют.

Содержание золота подсчитывается по формуле:

$$Au = \frac{a \cdot 1000}{n} \text{ г/л,}$$

где *a* — вес королька золота;

n — количество электролита, взятое для определения, мл.

Весовой метод с восстановлением золота. 10 мл электролита переносят в стаканчик на 150 мл, добавляют 30 мл HCl (1,19) и почти

досуха выпаривают для разложения цианидов. Затем разбавляют водой до 50 мл и приливают 50 мл 0,5 н. раствора FeSO_4 или 20 мл 20-процентного раствора солянокислого гидразина, при этом выпадает осадок металлического золота.

Для коагулирования осадка раствор подогревают в течение 10—20 мин., затем отстаивают в течение 1 часа и отфильтровывают через плотный фильтр. Осадок металлического золота промывают горячей водой до отрицательной реакции на ион хлора с AgNO_3 , затем просушивают и прокаливают.

Определение меди

Медь в электролите для золочения определяется в сернистом фильтрате после отделения золота по весовому методу с купелированием. В фильтрате медь может быть определена обычным электролитическим методом после добавления 5—10 капель HNO_3 или объемным йодометрическим или комплексонометрическим способом (см. анализ цианистого электролита бронзирования).

Определение свободного цианида и карбонатов производится теми же методами, что и при анализе серебряных цианистых электролитов.

Анализ покрытия золото—медь

Для анализа сплав осаждается на пластинку из нержавеющей стали, с которой покрытие легко снимается. Навеску сплава растворяют в азотной кислоте (1:1) при кипячении до полного разложения сплава (отсутствие пузырьков при кипячении). Затем приливают 20 мл воды, подогревают и отфильтровывают остатки сплава через неплотный фильтр, промывают горячей водой 5—6 раз и остаток на фильтре прокаливают в тигле при 500—600°С в течение 30 мин. Содержимое тигля переносят в стаканчик на 100 мл, приливают HNO_3 (1:4) 5 мл и кипятят до растворения меди из остатка. Затем доливают 20 мл воды, нагревают и отфильтровывают жидкость через неплотный фильтр.

Остаток золота в стакане еще раз обрабатывают азотной кислотой, затем горячей водой и переносят на

фильтр. Фильтр с остатком промывают 6—8 раз горячей водой, затем прокаливают в течение 30 мин. при 500° С и взвешивают.

Содержание золота в сплаве подсчитывается по формуле:

$$\text{Au} = \frac{a \cdot 100}{b} \%,$$

где a — вес прокаленного остатка золота, г;

b — вес осадка сплава, г.

Для определения меди собирают фильтраты после обработки сплава азотной кислотой (первичной и вторичной). Раствор выпаривают до малого объема (1—2 мл), разбавляют водой и переносят в мерную колбу на 250 мл. Затем берут 50 мл раствора, нейтрализуют 10-процентным раствором NaOH в присутствии метилоранжа до оранжевого окрашивания, добавляют щепотку мурексида и аммиак (1:3) до появления желто-зеленого окрашивания и титруют 0,1 н. раствором трилона Б до фиолетового окрашивания.

Содержание меди определяется по формуле:

$$\text{Cu} = \frac{a \cdot T_{\text{Cu}} \cdot 100}{n} \%,$$

где a — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование, мл;

n — навеска сплава, взятая на анализ, г;

T_{Cu} — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах Cu.

2. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава золото—серебро и анализ покрытия

Определение золота и серебра

К 5 мл электролита в стаканчике на 100 мл приливают 10 мл H_2SO_4 (1,84) и выпаривают до выделения густых паров SO_3 и полного растворения осадка AgCl в серной кислоте. Пробу охлаждают, осторожно при перемешивании разбавляют холодной водой, подгревают и фильтруют через плотный фильтр.

Осадок золота промывают горячей водой и после подсушивания прокаливают и взвешивают. В фильт-

рате после отделения золота определяют серебро титрованием роданистым аммонием (0,1 н.) в присутствии железоаммонийных квасцов до появления розовато-желтого окрашивания.

Подсчет содержания золота и серебра производится по формулам:

$$\text{Au} = \frac{a \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

где a — привес осадка золота;

n — количество электролита, взятое для анализа, *мл*;

$$\text{Ag} = \frac{b \cdot 107,9 \cdot n}{n} \text{ г/л},$$

где b — количество раствора NH_4CNS , затраченное на титрование, *мл*;

n — количество электролита, взятое на титрование, *мл*;

n — нормальность раствора NH_4CNS ;

107,9 — коэффициент пересчета на Ag .

Определение свободного KCN

5 *мл* электролита в конической колбе на 250 *мл* разбавляют водой до 50 *мл*, прибавляют 5 *мл* раствора KJ (10%), 5—6 капель NH_4OH (15%) и титруют 0,1 н. раствором AgNO_3 до появления желтоватой мути.

Содержание цианистого калия определяется по формуле:

$$\text{KCN} = \frac{a \cdot 130 \cdot n}{n} \text{ г/л},$$

где a — количество раствора AgNO_3 , затраченное на титрование, *мл*;

n — нормальность раствора AgNO_3 ;

n — количество электролита, взятое на титрование, *мл*;

130 — коэффициент пересчета на KCN .

Анализ покрытия золото—серебро

Для анализа покрытие осаждается на пластинку из нержавеющей стали. Навеска сплава 0,2 *г* в стаканчике на 100 *мл* вначале обрабатывается азотной

кислотой (1,4) при кипячении, для того чтобы растворить большую часть серебра из сплава, которая затрудняет растворение золота в царской водке вследствие образования пленки AgCl . Далее приливают царскую водку в количестве 10 мл и обрабатывают пробу до полного растворения кусочков сплава и появления белого осадка AgCl .

Обработку царской водкой производят при умеренном нагревании, доливая новые порции ее по мере упаривания, пока осадок AgCl не приобретет белую окраску. После этого раствор упаривают почти досуха, приливают 3—5 мл HCl (1,19) и снова упаривают при умеренном нагревании. Затем пробу разбавляют водой до 50 мл, нагревают до кипения, отстаивают в течение 1 часа и отфильтровывают осадок AgCl через плотный фильтр, тщательно отмывая его холодной водой.

В фильтрате осаждают золото солянокислым гидразином (5 мл 20-процентного раствора) после подогревания до 70°C . Раствор с осадком золота кипятят до полного свертывания его в коричневый комочек и обесцвечивания раствора, отфильтровывают через плотный фильтр, промывают фильтр горячей водой, подсушивают и прокаливают.

Содержание золота в покрытии определяется по формуле:

$$\text{Au} = \frac{a \cdot 100}{n} \%,$$

где a — вес осадка золота, г;

n — навеска сплава, г.

3. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава золото—сурьма и анализ покрытия

Определение золота

5 мл электролита переносят в стаканчик на 100 мл, приливают 10 мл H_2SO_4 (1,84) и нагревают для разложения цианидов и сегнетовой соли до выделения густых паров SO_3 . Затем пробу после охлаждения разбавляют водой, подогревают и отфильтровывают выпавшее металлическое золото через плотный фильтр. Фильтр с осадком промывают горячей водой, подсу-

шивают и прокаливают. Фильтрат сохраняют для определения сурьмы.

Содержание золота подсчитывается по формуле:

$$Au = \frac{a \cdot 1000}{n} \text{ г/л,}$$

где a — вес осадка золота;

n — количество электролита, взятое для анализа, мл;

Для контроля осадок золота можно переосадить гидразином солянокислым после растворения его в царской водке, как описано при анализе сплава Au—Ni на состав.

Определение сурьмы

Сурьма определяется в фильтрате после отделения золота титрованием 0,1 н. раствором $KBrO_3$. Фильтрат разбавляется водой до 150 мл, добавляется 10 мл HCl (1,19) и кипятится в течение 3—5 мин. Затем горячий раствор титруется в присутствии 3—4 капель метилоранжа 0,1 н. раствором $KBrO_3$ до обесцвечивания.

Подсчет содержания сурьмы и определение титра раствора $KBrO_3$ даны в методике анализа электролита для осаждения сплава Ag—Sb.

Определение сегнстовой соли

Анализ производится по методике, приведенной для электролита осаждения сплава Ag—Sb.

Анализ покрытия золото—сурьма

Навеска сплава 0,1—0,2 г разлагается при нагревании серной кислотой (1,84), при этом сурьма переходит в раствор, а золото остается в виде металлических чешуек. После охлаждения проба разбавляется водой, осадок золота отфильтровывается, фильтр с осадком промывается горячей водой, а фильтрат сохраняется для определения сурьмы. Осадок золота прокаливается, а в том случае, если в нем появляется белый налет Sb_2O_3 , производится вторичная обработка серной кислотой.

Фильтрат после отделения золота присоединяется к фильтрату после первой обработки и далее производится титрование сурьмы 0,01 н. раствором KBgO_3 после добавления 10 мл HCl (1,19), как описано при анализе покрытий сплавом Ag—Sb .

4. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава золото—никель

Определение никеля и золота

5 мл электролита помещают в стаканчик на 150 мл, приливают 10 мл H_2SO_4 (1,84) и для разложения цианидов выпаривают до появления белых паров SO_3 . Осадок после охлаждения разбавляют водой, кипятят и после охлаждения отфильтровывают золото, как описано выше (см. стр. 245).

Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу на 250 мл и доливают водой до метки. Полученный раствор колориметрируют со стандартным раствором $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, содержащим 0,1 г/л никеля (в пересчете на металл).

20 мл фильтрата и отдельно стандартный раствор в таком же количестве переносят в мерные колбы на 100 мл, прибавляют 5 мл 1-процентного раствора диметилглиоксима и 8 мл йодной воды (насыщенный раствор). Раствор нейтрализуют аммиаком, добавляемым с избытком, доливают до метки водой, перемешивают и после 5—7 мин. сравнивают интенсивность окраски стандартного и исследуемого растворов.

При подсчете необходимо иметь в виду, что полученный результат следует увеличить в 50 раз, так как колориметрируемый раствор получен при разбавлении электролита в 50 раз (5 мл на 250 мл).

5. Анализ пиррофосфатно-цианистого электролита для осаждения сплава золото—никель и анализ покрытия

Определение золота и никеля

5 мл электролита в стаканчике на 100 мл обрабатывается 10 мл царской водки при умеренном кипячении для разложения цианидов и затем упаривается

почти досуха дважды после добавления 5 мл HCl (1,19). Далее проба разбавляется водой, переносится в коническую колбу на 250 мл и подогревается до 70°C для осаждения золота, которое производится добавлением 5 мл 20-процентного раствора солянокислого гидразина.

Раствор с осадком кипятится до обесцвечивания и свертывания осадка золота, затем фильтруется через плотный фильтр. Фильтр промывается горячей водой, подсушивается и прокаливается.

В фильтрате производится определение никеля титрованием пробы 0,1 н. раствором трилона Б в присутствии мурексиды до перехода окраски в фиолетовую. Перед титрованием в раствор добавляется 5 мл NH_4OH (25%).

Подсчет золота и никеля производится по формулам:

$$\text{Au} = \frac{a \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

где a — вес осадка золота, г;

n — количество электролита, взятое на титрование, мл;

$$\text{Ni} = \frac{b \cdot T_{\text{Ni}} \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

где b — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование, мл;

n — количество электролита, взятое на титрование, мл;

T_{Ni} — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах Ni (для точно 0,1 н. раствора трилона Б $T_{\text{Ni}} = 0,002935$).

Определение пиррофосфата калия

2 мл электролита разбавляется водой до 50 мл, добавляется 10 капель смешанного индикатора (0,1-процентный раствор метилоранжа + 0,1-процентный раствор метиленовой сини в отношении 10:7) и титруется 0,1 н. раствором HCl до перехода окраски из грязно-фиолетовой в зеленую.

Содержание пирофосфата калия производится по формуле:

$$K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O = \frac{a \cdot 192 \cdot n}{n} \text{ г/л,}$$

где a — количество раствора HCl, затраченное на титрование, *мл*;
 n — нормальность раствора HCl;
 n — количество электролита, взятое на титрование, *мл*;
192 — коэффициент пересчета на пирофосфат калия.

Определение сегнетовой соли

5 *мл* электролита разбавляют водой до 100 *мл*, добавляют 2 капли фенолфталеина и 1-процентный раствор H_2SO_4 по каплям до исчезновения розовой окраски. Затем по каплям добавляют 10-процентный раствор $AgNO_3$ до полного выпадения белого осадка. Смесь разбавляют водой в мерной колбе на 250 *мл*, фильтруют и в 50 *мл* фильтрата производят титрование сегнетовой соли.

Для этого в раствор добавляют 5 *мл* 20-процентной H_2SO_4 , 5 *г* $MnSO_4$ и 100 *мл* воды, нагревают до 70° С и при перемешивании медленно добавляют 0,1 *н.* раствор $KMnO_4$ до исчезающего бурого окрашивания и еще избыток 5 *мл* и оставляют на 5—10 *мин.* Затем добавляют 0,1 *н.* раствор соли Мора с избытком 3—5 *мл* до полного обесцвечивания, который оттитровывают раствором $KMnO_4$ (0,1 *н.*).

Содержание сегнетовой соли определяется по формуле:

$$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O = 47 (a - b \cdot l) \cdot n,$$

где a — суммарное количество раствора $KMnO_4$, прилитое при определении, *мл*;
 b — количество соли Мора, *мл*;
 l — соотношение между растворами соли Мора и $KMnO_4$;
 n — нормальность раствора $KMnO_4$;
47 — коэффициент пересчета на сегнетову соль.

Анализ покрытия золото—никель

Навеску сплава 0,3—0,5 г растворяют в царской водке в стаканчике на 100 мл, упаривают при умеренном нагревании почти досуха, затем доливают 5 мл HCl (1,19), опять упаривают до объема 1—2 мл и, разбавив водой, переносят пробу в коническую колбу на 250 мл. Далее осаждают золото добавлением в нагретый до 70° С раствор 5 мл 20-процентного раствора солянокислого гидразина.

Раствор с осадком кипятят до обесцвечивания и свертывания осадка золота, фильтруют через плотный фильтр и промывают горячей водой. Фильтр с осадком подсушивают и прокаливают.

В фильтрате производится определение никеля титрованием пробы 0,1 н. раствором трилона Б в присутствии мурексида до перехода окраски в фиолетовую. Перед титрованием в раствор добавляется 10 мл 25-процентной NH₄OH.

Подсчет содержания золота и никеля в покрытии ведется по формулам:

$$\text{Au} = \frac{a \cdot 100}{n} \%,$$

где a — вес осадка золота, г;

n — навеска сплава, г;

$$\text{Ni} = \frac{b \cdot T_{\text{Ni}} \cdot 100}{n} \%,$$

где b — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование, мл;

n — навеска сплава, г,

T_{Ni} — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах Ni.

6. Анализ пирофосфатно-цианистого электролита для осаждения сплава золото—кобальт и анализ покрытия

Определение золота и кобальта

5 мл электролита в стаканчике на 100 мл обрабатывается 10 мл царской водки для разложения цианидов и затем упаривается почти досуха дважды после добавления 5 мл HCl (1,19). Далее производит-

ся осаждение золота солянокислым гидразином (5 мл 20-процентного раствора), для чего проба переносится в коническую колбу на 250 мл и подогревается до 70° С. Раствор с осадком золота кипятится до обесцвечивания и свертывания осадка и фильтруется через плотный фильтр. Фильтр с осадком промывается горячей водой, подсушивается и прокаливается.

В фильтрате после отделения золота определяется кобальт титрованием 0,1 н. раствором трилона Б, которое производится следующим образом. Фильтрат нейтрализуется в присутствии метилоранжа 10-процентным раствором NaOH до слабо-розового окрашивания, затем добавляется мурексид, и проба титруется трилоном Б до перехода окраски в вишневую, после чего добавляется осторожно по каплям NH₄OH (1:5) до перехода окраски снова в желтую.

Далее титрование трилоном Б продолжается опять до перехода окраски в вишневую, снова добавляется аммиак и, если желтая окраска возвращается, то титрование трилоном Б продолжают до тех пор, пока от добавления NH₄OH окраска пробы остается неизменной.

Следует отметить, что точность определения зависит в сильной степени от количества добавленного аммиака, избыток которого мешает титрованию.

Подсчет содержания золота и кобальта производится по формулам:

$$Au = \frac{a \cdot 1000}{n} \text{ г/л,}$$

где a — вес осадка золота, г;

n — количество электролита, взятое на титрование, мл;

$$Co = \frac{b \cdot T_{Co} \cdot 1000}{n} \text{ г/л,}$$

где b — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование, мл;

n — количество электролита, взятое на титрование, мл;

T_{Co} — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах Co (для точно 0,1 н. раствора трилона Б $T_{Co} = 0,002946$).

Определение пирофосфата калия и сегнетовой соли производится так же, как и при анализе электролита для осаждения сплава.

Анализ покрытия золото—кобальт

Определение золота

(см. анализ покрытия золото—никель)

Определение кобальта

В фильтрате после отделения золота производится титрование кобальта трилоном Б следующим образом. Раствор нейтрализуют в присутствии метилоранжа 10-процентным раствором NaOH до слабо-розового окрашивания и затем титруют трилоном Б, как описано выше при анализе электролита на кобальт.

Подсчет содержания золота и кобальта производится по формулам:

$$Au = \frac{a \cdot 100}{n} \%,$$

где a — вес осадка золота, г;

n — навеска сплава, г.

$$Co = \frac{b \cdot T_{Co} \cdot 100}{n} \%,$$

где b — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование, мл;

n — навеска сплава, г.

T_{Co} — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах Co (для точно 0,1 н. раствора трилона Б $T_{Co} = 0,002946$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Андриященко Ф. К., Орехова В. В., Павловская К. К. Пирофосфатные электролиты «Техника», Киев, 1965.
2. Андреева Г. П., Федотьев Н. П., Вячеславов П. М., Пальмская И. Я. Исследование структуры и физико-химических свойств электролитической латуни. ЖПХ, 1963, т. 36, № 6, стр. 1283.
3. Андреева Г. П., Федотьев Н. П., Вячеславов П. М. Структура и свойства электроосажденного сплава олово—кадмий. ЖПХ, 1962, т. 35, № 7, стр. 1537.
4. Андреева Г. П., Федотьев Н. П., Вячеславов П. М. Структура и свойства электроосажденного сплава цинк—кадмий. ЖПХ, 1963, т. 36, № 3, стр. 572.
5. Андреева Г. П., Федотьев Н. П., Вячеславов П. М. Структура и свойства электроосажденного сплава цинк—олово. ЖПХ, 1963, т. 36, № 3, стр. 671.
6. Андреева Г. П., Федотьев Н. П., Вячеславов П. М. Физико-химические свойства и структура сплавов золото—медь. ЖПХ, 1964, т. 37, № 7, стр. 1469.
7. Атанасянц А. Г., Кудрявцев Н. Т., Каратаев В. М. Твердое золочение. ЖПХ, 1957, т. 30, № 6, стр. 876.
8. «Блестящие электролитические покрытия». Под ред. проф. Ю. Матулиса. Вильнюс, «Минтис», 1969.
9. Бахвалов Г. Т., Биркган Л. Н., Лабутин В. П. Справочник гальваностегии. М., Металлургиздат, 1954.
10. Буркат Г. К., Федотьев Н. П., Вячеславов П. М., Муция А. И. Электроосаждение сплава серебро—медь из пирофосфатного электролита. ЖПХ, 1967, т. 40, № 11, стр. 2497.
11. Буркат Г. К., Федотьев Н. П., Вячеславов П. М. Электроосаждение сплава серебро—никель. ЖПХ, 1968, т. 41, № 2, стр. 427.
12. Буркат Г. К., Федотьев Н. П., Вячеславов П. М., Спиридонова К. М. Электроосаждение сплава серебро—кобальт. ЖПХ, 1968, т. 41, № 2, стр. 291.
13. Брук Э. С., Вайнер Я. В., Ковалева Р. Г., Житомирова Н. Д. Гальванические покрытия электрических контактов. Вып. 2. ЛДНТИ, 1964.
14. Виноградов С. Н., Кудрявцев Н. Т. Электролитическое осаждение сплавов палладий—никель (кобальт). Журн. «Защита металлов», 1968, т. 4, № 2, стр. 145; 1968, т. 4, № 5, стр. 543.

15. Вячеславов П. М. Электролитическое осаждение сплавов. «Библиотечка гальванотехника». Изд. 3-е. Л., «Машиностроение», 1971.
16. Вячеславов П. М., Федотьев Н. П., Буркат Г. К., Семенова Н. Л. Электроосаждение сплава палладий-кобальт. Журн. «Защита металлов», 1969, № 3, стр. 349.
17. Вячеславов П. М. Основы гальванотехники. Лениздат, 1960.
18. Вячеславов П. М., Круглова Е. Г., Фредель Р. Р. Применение гальванических покрытий для электрических контактов, работающих настирание. Вып. 4. ЛДНТП, 1959.
19. Вячеславов П. М., Грилхес С. Я., Буркат Г. К., Круглова Е. Г. Гальванотехника благородных и редких металлов. Л., «Машиностроение», 1970.
20. Волянюк Г. А., Федотьев Н. П., Вячеславов П. М., Круглова Е. Г. Износоустойчивое и коррозионно-стойкое покрытие деталей электронной техники. Журн. «Обмен опытом в электронной промышленности», 1969, № 6, стр. 23.
21. Волянюк Г. А., Вячеславов П. М., Федотьев Н. П. Технология осаждения и физико-химические свойства осадков твердого золота. «Электронная техника», 1969, сер. 14, вып. 3, стр. 14.
22. Горбунова К. М., Полукаров Ю. М. Электроосаждение сплавов. Электрохимия. Итоги науки. Вып. 1, М., 1966, стр. 59.
23. Сб. «Защитные гальванические и оксидные покрытия, коррозия металлов, исследования в области электрохимии». М.—Л., «Наука», 1965.
24. Зытнер Л. А., Кузьмин Ю. А., Федотьев Н. П., Ротинян А. Л. Гальванотермическое получение сплава Fe—Ni—Cr. Журн. «Защита металлов», 1967, № 2, стр. 235.
25. Кочергин С. М., Победимский Г. Р. К вопросу о зависимости состава электролитических сплавов от условий электроосаждения. «Труды Казанского химико-технологического института». Казань, 1964, № 33, стр. 124.
26. Круглова Е. Г., Вячеславов П. М. Контроль гальванических ванн и покрытий. Изд. 2-е. Л.—М., Машгиз, 1961.
27. Кочегаров В. М., Ротинян А. Л., Федотьев Н. П. Катодная поляризация при образовании сплавов. «Труды Ленинградского технологического института им. Ленсовета», 1957, № 40, стр. 112.
28. Кудрявцев Н. Т., Смирнова Т. Г., Цесарский В. М., Яковлев Ю. С. Электроосаждение сплава цинк—кобальт. Журн. «Защита металлов», 1969, № 5, стр. 577.
29. Коровин Н. В. Новые покрытия и электролиты в гальванотехнике. М., Металлургияиздат, 1962.
30. «Новые достижения отечественной гальванотехники». ЛДНТП, 1967.
31. Лайнер В. И., Кудрявцев Н. Т. Основы гальваностегии. М., Металлургияиздат, 1957, т. 2.
32. Ротинян А. Л., Зытнер Л. А., Федотьев Н. П. Покрытия тройным железо-хром-никелевым сплавом из хлоридного электролита. ЖТХ, 1968, т. 41, № 10, стр. 2201.
33. Сб. статей «Электролитическое осаждение сплавов». М., Машгиз, 1961.

34. Сб. статей «Покрyтия драгоценными и редкими металлами». М., МДНТП им. Дзержинского, 1968.
35. Федотьев Н. П., Вячеславов П. М., Андреева Г. П. Исследование строения и физико-химических свойств электролитического сплава медь—никель. ЖПХ, 1963, т. 36, № 9, стр. 1932.
36. Федотьев Н. П., Круглова Е. Г., Вячеславов П. М. Электрохимическое осаждение золотомедных сплавов. ЖПХ, 1959, т. 32, № 9, стр. 2014.
37. Федотьев Н. П., Вячеславов П. М., Буркат Г. К., Смородина Т. П. Структура электролитического сплава медь—олово. ЖПХ, 1966, т. 39, № 3, стр. 702.
38. Федотьев Н. П., Вячеславов П. М., Грилихес С. Я., Круглова Е. Г. Коррозионная стойкость некоторых гальванических сплавов в условиях, приближающихся к тропическим. ЖПХ, 1959, т. 32, № 5, стр. 1165.
39. Федотьев Н. П., Вячеславов П. М., Крамер Б. Ш., Иванова В. В. Исследование процесса электроосаждения сплава серебро—палладий в цианистом электролите. ЖПХ, 1967, т. 40, № 7, стр. 1474.
40. Федотьев Н. П., Вячеславов П. М., Грекова Н. А. Современное состояние и перспективы развития электролитического осаждения сплавов. ЖПХ, 1971, т. 44, № 3, стр. 515.
41. Федотьев Н. П., Бибииков Н. Н., Вячеславов П. М., Грилихес С. Я. Электролитические сплавы. М.,—Л., Машгиз, 1962.
42. Федотьев Н. П., Вячеславов П. М., Локштанова О. Г., Круглова Е. Г. Технология электроосаждения и свойства сплава золото—никель. ЖПХ, 1967, т. 40, № 10, стр. 2253.
43. Федотьев Н. П., Вячеславов П. М., Волянюк Г. А. Технология электроосаждения и свойства сплава золото—сурьма. ЖПХ, 1967, т. 40, № 8, стр. 1759.
44. Федотьев Н. П., Вячеславов П. М., Волянюк Г. А. Покрyтие электрических контактов сплавами золота с серебром и сурьмой. ЖПХ, 1970, т. 43, № 1, стр. 79.
45. Федотьев Н. П., Вячеславов П. М., Андреева Г. П., Буркат Г. К. О применимости закономерности Н. С. Курнакова к электролитическим сплавам. ЖПХ, 1967, т. 40, № 12, стр. 2737.
46. Федотьев Н. П., Вячеславов П. М., Круглова Е. Г. Гальванические сплавы серебра и золота в радио- и электротехнике. Труды Всесоюзного совещания по теории и практике блестящих гальванопокрyтий. Вильнюс, 1963, стр. 349.
47. Сб. докладов «Электролитическое осаждение сплавов». ЛДНТП, 1968.
48. Сб. докладов «Электролитические покрyтия в приборостроении». ЛДНТП, 1971.
49. Brenner A. Electrodeposition of Alloys. Principles and Practice. Academic Press. N.-Y.—London, 1963.
50. Parker E. A. Plating, 1951, 38, 11, 1134, 1156; 1951, 38, 12, 1256; 1952, 39, 1, 43; 1958, 45, 6, 167.
51. Raub E. Zeitschr. Elektrochem, 1951, 55, 2, 145.

52. Raub E., Wullhorst B. Zeitschr. Metallkunde, 1947, 38, 33; 1949, 40, 266.
53. Raub E., Krause D. Zeitschr. Elektrochem, 1944, 50, 91.
54. Raub E., Engel A. Zeitschr. Elektrochem, 1943, 49, 89; Zeitschr. Metallkunde, 1950, 41, 485.
55. Raub E., Sautter F. Metalloberfläche, 1955, 9, 10, 145; 1956, 10, 3, 65; 1957, 8, 249.
56. Raub E., Blum W. Metalloberfläche, 1955, 9, 4, 55.
57. Raub E., Metalloberfläche, 1953, 7, 2, 18.
58. Raub E., Wullhorst B. Metallforschung, 1947, 2, 33.
59. Raub E., Elser F. Metalloberfläche, 1957, 11, 5, 165.
60. Fedot'ev N. P., Vyacheslavov P. M. Plating, 1970, 7, 700.

О Г Л А В Л Е Н И Е

Введение	3
I. Общие сведения из теории электроосаждения сплавов	5
1. Условия совместного осаждения металлов на катоде	5
2. Влияние состава электролита и условий электролиза на состав сплава	15
3. Структура и свойства электролитических сплавов	26
II. Сплавы меди	53
Технология электроосаждения	53
1. Покрытие сплавом медь—цинк (латунирование)	53
2. Покрытие сплавом медь—олово (бронзирование)	56
3. Покрытие сплавом медь—свинец	68
4. Покрытие сплавом медь—никель	69
5. Покрытие сплавами медь—кадмий, медь—сурьма, медь—висмут, медь—индий	70
6. Покрытие сплавом медь—цинк—олово	71
Анализы электролитов и покрытий	72
1. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава медь—цинк и анализ покрытия	72
2. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава медь—олово и анализ покрытия	76
3. Анализ азотнокислого электролита для осаждения сплава медь—свинец и анализ покрытия	80
4. Анализ пиррофосфатного электролита для осаждения сплава медь—никель и анализ покрытия	82
5. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава медь—цинк—олово и анализ покрытия	86
III. Сплавы свинца	90
Технология электроосаждения	90
1. Покрытие сплавом свинец—олово	90
2. Покрытие сплавом свинец—олово—цинк	97
3. Покрытие сплавом свинец—олово—медь	98
4. Покрытие сплавом свинец—олово—сурьма	99
5. Покрытие сплавом свинец—индий	99
6. Покрытие сплавом свинец—таллий	101
Анализы электролитов и покрытий	102
1. Анализ фторборатного электролита для осаждения сплава свинец—олово и анализ покрытия	102
2. Анализ фторборатного электролита для осаждения сплава свинец—олово—цинк и анализ покрытия	106
3. Анализ фторборатного электролита для осаждения сплава свинец—олово—медь и анализ покрытия	109
4. Анализ фторборатного электролита для осаждения сплава свинец—олово—сурьма и анализ покрытия	111
5. Анализ фторборатного электролита для осаждения сплава свинец—индий и анализ покрытия	114

IV. Сплавы олова	117
Технология электроосаждения	117
1. Покрытие сплавом олово—цинк	117
2. Покрытие сплавом олово—никель	120
3. Покрытие сплавом олово—сурьма	123
4. Покрытие сплавом олово—висмут	124
Анализы электролитов и покрытий	125
1. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава олово—цинк и анализ покрытия	125
2. Анализ хлоридно-фторидного электролита для осаждения сплава олово—никель и анализ покрытия	128
3. Анализ сернокислого электролита для осаждения сплава олово—сурьма и анализ покрытия	129
4. Анализ сернокислого электролита для осаждения сплава олово—висмут и анализ покрытия	131
V. Сплавы цинка и кадмия	133
Технология электроосаждения	133
1. Покрытие сплавом кадмий—цинк	133
2. Покрытие сплавом кадмий—олово	135
3. Покрытие сплавом цинк—никель	138
4. Покрытие сплавом цинк—кобальт	140
5. Покрытие сплавом кадмий—никель	141
6. Покрытие сплавом цинк—индий	142
Анализы электролитов и покрытий	142
1. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава цинк—кадмий и анализ покрытия	142
2. Анализ фторборатного электролита для осаждения сплава кадмий—олово и анализ покрытия	145
3. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава цинк—никель и анализ покрытия	147
4. Анализ аммиачно-тартратного электролита для осаждения сплава цинк—индий и анализ покрытия	150
VI. Сплавы никеля, железа и кобальта	152
Технология электроосаждения	152
1. Покрытие сплавом никель—кобальт	152
2. Покрытие сплавом железо—никель	158
3. Покрытие сплавами никель—фосфор, кобальт—фосфор, никель—кобальт—фосфор и кобальт—марганец—фосфор	161
4. Покрытие сплавами хрома с никелем, кобальтом, железом и другими металлами	163
5. Покрытие сплавами железа с углеродом и марганцем	168
6. Покрытие сплавами никель—титан, кобальт—титан и железо—титан	171
7. Покрытие сплавами никель—рений, кобальт—рений и железо—рений	172
8. Покрытие сплавами никель—палладий и кобальт—палладий	173

Анализы электролитов и покрытий	174
1. Анализ сернокислого электролита для осаждения сплава никель—кобальт и анализ покрытия	174
2. Анализ сернокислого и хлористого электролита для осаждения сплава железо—хром и анализ покрытия	180
3. Анализ хлористого электролита для осаждения сплава железо—никель и анализ покрытия	182
4. Анализ сульфатно-хлоридного электролита для осаждения сплава никель—фосфор	184
5. Анализ хлористого электролита для осаждения сплава кобальт—фосфор	187
6. Анализ хлористых и сернокислых электролитов для осаждения сплавов никель—хром и железо—никель—хром и анализ покрытий	188
7. Анализ хлористых и сернокислых электролитов для осаждения сплавов кобальт—марганец, никель—марганец, железо—марганец, железо—никель—марганец и анализ покрытий	191
VII. Сплавы вольфрама и молибдена	194
Технология электроосаждения	194
1. Покрытие сплавами вольфрама и молибдена с железом	194
2. Покрытие сплавами вольфрама и молибдена с никелем и кобальтом	196
3. Покрытие сплавами вольфрама и молибдена с хромом	203
Анализы электролитов и покрытий	204
1. Анализ виннокислого электролита для осаждения сплава вольфрам—железо и анализ покрытия	204
2. Анализ аммиачного электролита для осаждения сплава вольфрам—кобальт и анализ покрытия	207
3. Анализ аммиачно-лимоннокислого электролита для осаждения сплава вольфрам—никель и анализ покрытия	208
4. Анализ лимоннокислого электролита для осаждения сплава молибден—железо и анализ покрытия	209
5. Анализ аммиачного электролита для осаждения сплавов молибден—никель и молибден—кобальт и анализ покрытий	211
VIII. Сплавы серебра	213
Технология электроосаждения	213
1. Покрытие сплавом серебро—кадмий	214
2. Покрытие сплавом серебро—сурьма	216
3. Покрытие сплавом серебро—палладий	218
4. Покрытие сплавами серебра с медью, никелем, кобальтом и другими металлами	219
Анализы электролитов и покрытий	221
1. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава серебро—кадмий и анализ покрытия	221
2. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава серебро—сурьма и анализ покрытия	224

3. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава серебро—палладий и анализ покрытия	229
4. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава серебро—медь	230
5. Анализ пиррофосфатного электролита для осаждения сплава серебро—медь и анализ покрытия	232
6. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава серебро—свинец и анализ покрытия	234
7. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава серебро—нидий и анализ покрытия	235
IX. Сплавы золота	236
Технология электроосаждения	236
1. Покрытие сплавом золото—медь	237
2. Покрытие сплавом золото—серебро	240
3. Покрытие сплавами золото—никель и золото—кобальт	241
4. Покрытие сплавом золото—сурьма	243
5. Покрытие многокомпонентными сплавами золота	244
Анализы электролитов и покрытий	245
1. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава золото—медь и анализ покрытия	245
2. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава золото—серебро и анализ покрытия	247
3. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава золото—сурьма и анализ покрытия	249
4. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава золото—никель	251
5. Анализ пиррофосфатно-цианистого электролита для осаждения сплава золото—никель и анализ покрытия	251
6. Анализ пиррофосфатно-цианистого электролита для осаждения сплава золото—кобальт и анализ покрытия	254
Литература	257

Петр Михайлович Вячеславов

**„Новые
электрохимические
покрытия“**

Редактор *В. А. Преснова*
Художник *А. Ф. Каширских*
Художник-редактор *О. И. Маслаков*
Технический редактор *Л. П. Никитина*
Корректор *Л. М. Ван-Заам*

Слано в набор 13/1 1972 г. Подписано к печати 23/У 1972 г.
Формат бумаги 84×108¹/₃₂. Бумага тин. № 2. Усл. печ. л. 13,86.
Уч.-изд. л. 12,88. Тираж 7900 экз. М-18737. Заказ № 503.

Лениздат, Ленинград, Фонтанка, 59. Ордена Трудового
Красного Знамени типография им. Володарского Лениздата,
Фонтанка, 57.

Цена 66 коп.

66 коп.

Лениздат