



БИБЛИОТЕЧКА  
ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

Выпуск 1

**Г. К. Буркат**

# **ЭЛЕКТРОСАЖДЕНИЕ ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ**



**ПОЛИТЕХНИКА  
ИЗДАТЕЛЬСТВО**  
Санкт-Петербург 2009

УДК 621.359.3/.4  
ББК 34.663  
Б90

Рецензенты: *В. А. Терешкин*, генеральный директор ООО «ЭЛМА», кандидат технических наук; *Б. Г. Карбасов*, генеральный директор ООО «КААС», кандидат технических наук

**Буркат Г. К.**

**Б90** Электроосаждение драгоценных металлов / Г. К. Буркат. — СПб.: Политехника, 2009. — 188 с.: ил. — (Б-чка гальванотехника. 6-е изд.: Вып. 1)  
**ISBN 978-5-7325-0919-9**

В книге обобщены и систематизированы данные по получению гальванических покрытий благородными металлами — золотом, серебром, палладием, родием, платиной, рутением, иридием и осмием. Представлены сведения о применяемых в промышленности и новых перспективных электролитах. Приведены данные о замене токсичных электролитов для золота и серебра. Описаны методы получения блестящих покрытий и рекомендации по улучшению эксплуатационных свойств.

Книга предназначена для инженерно-технических работников и мастеров гальванических цехов заводов, а также для специалистов проектных организаций; может быть использована студентами вузов.

УДК 621.359.3/.4  
ББК 34.663

ISBN 978-5-7325-0919-9

© Издательство  
«Политехника», 2009

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Как известно, драгоценные металлы обладают рядом важных специфических свойств: высокой электропроводностью, отражательной способностью, износостойкостью и др., что приводит к широкому применению этих металлов в радиотехнической, приборостроительной, электронной и других отраслях промышленности. Кроме того, благородные металлы обладают прекрасными защитно-декоративными свойствами — это определяет большой спрос на них в ювелирной, часовой и медицинской промышленности. Электролитическое осаждение этих металлов позволяет резко сократить их потребление по сравнению с использованием деталей, изготовленных целиком из драгоценных металлов. Значение электролитического осаждения возрастает в связи с уменьшающимися мировыми запасами драгоценных металлов.

Объем использования драгоценных металлов в промышленности огромен: это получение покрытий электрических контактов, применение в производстве печатных плат, производстве оптических зеркал, получение неокисляющихся покрытий в различных средах.

Серебряные покрытия в промышленности из всех драгоценных металлов занимают первое место. В брошюре серебрению уделено значительно больше места, чем остальным процессам.

Золочение, особенно лимоннокислое, завоевало в промышленности прочное место благодаря хорошим физико-химическим свойствам получающихся покрытий — низкому удельному электрическому сопротивлению и высокой износостойкости.

Роль платиноидов в промышленности в настоящее время сильно возросла, и по этой причине технологии их осаждения уделено значительно больше внимания, чем раньше.

В книге изложены свойства, область применения, технология электроосаждения этих покрытий, особенности каждого процесса, назначение покрытий. Особый упор сделан на применении нецианистых электролитов, а также возможности экономить драгоценные металлы.

## СЕРЕБРЕНИЕ

1.1. ОСАЖДЕНИЕ СЕРЕБРА  
ИЗ ЦИАНИСТЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Для электроосаждения серебра применяют только комплексные электролиты, из которых оно осаждается при повышенной поляризации.

Наибольшей катодной поляризацией при осаждении серебра обладают электролиты на основе цианистых комплексов, которые до настоящего времени остаются наилучшими по качеству получаемых покрытий в гальванической практике.

К таким электролитам относятся не только цианистые электролиты (имеющие в своем составе свободный цианид щелочного металла), но и дицианаргентатнороданистый электролит, основу которого составляет цианистый комплекс серебра  $KAg(CN)_2$ , присутствующий и в цианистом электролите, а также синеродистороданистый электролит, в котором, как и в предыдущих электролитах, основу составляет цианистый комплекс, полученный в отличие от двух предыдущих электролитов без использования свободной цианистой соли. Синеродистороданистый и дицианаргентатнороданистый электролиты имеют некоторые положительные особенности по сравнению со щелочным цианистым электролитом, покрытия из которого обладают широким и оптимальным спектром функциональных свойств. Осадки серебра из синеродистороданистого электролита более пластичны и износостойки, рассеивающая способность этого электролита также несколько лучше остальных, а температурная устойчивость синеродистороданистого и дицианаргентатнороданистого электролитов значительно выше. Следовательно, непосредственное осаждение покрытий со специальными функциональными свойствами при достаточ-

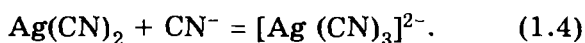
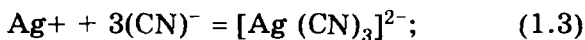
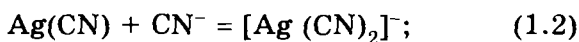
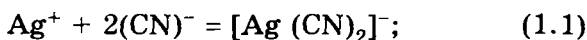
но высокой стабильности процесса возможно только из синеродистороданистого электролита. Сравнительные исследования этих трех электролитов проведены Э. З. Напухом.

Из этого заключения ясно, что все закономерности и равновесия, справедливые для цианистого электролита, можно применять и для двух электролитов, считающихся условно нецианистыми: синеродистороданистого и дицианаргентатнороданистого, так как для их приготовления не используются цианиды щелочных металлов.

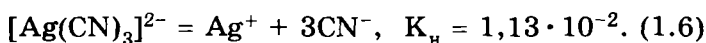
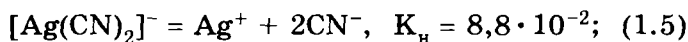
Для того чтобы понять, почему цианистые электролиты являются в гальванотехнике эталоном для получения покрытий хорошего качества, необходимо познакомиться с равновесиями, существующими в цианистых растворах, и механизмом разряда серебра из цианистых солей. Электролиты серебрения состоят из цианистых комплексов серебра, свободного цианида щелочного металла и карбоната этого щелочного металла, который постепенно образуется в электролите.

Цианид серебра  $\text{AgCN}$  не растворим в воде (растворимость его  $2 \cdot 10^{-6}$  М/л), но в избытке цианида щелочного металла ( $\text{MeCN}$ ) легко растворяется, образуя комплекс. В цианистом растворе образуются в основном следующие комплексы:  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  — дицианаргентат и  $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$  — трицианаргентат. В растворе, кроме того, могут образовываться в очень малом количестве простые гидратированные ионы серебра при диссоциации комплексных ионов.

В цианистом растворе серебра будут устанавливаться следующие равновесия:



Константы диссоциации этих комплексов:



На основании различных методов исследований было установлено, что: при концентрации свободного цианида щелочного металла ниже 3,25 г/л образуется только комплекс  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ; при концентрации выше 16,25 г/л образуется уже комплекс  $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$ ; при еще более высокой концентрации свободного цианида может образовываться комплекс  $[\text{Ag}(\text{CN})_4]^{3-}$ . С увеличением содержания свободного цианида в растворе концентрация свободных ионов серебра быстро снижается. А. Азам и др. исследовали образование цианистых комплексов в зависимости от содержания свободного цианида и условий их приготовления. Они пришли к выводу, что для цианида серебра устанавливается следующее равновесие:



В дальнейшем Е. Рауб аналитическим путем обнаружил в покрытии присутствие цианида серебра, причем большее его количество внедряется при малых концентрациях свободного цианида (табл. 1.1)

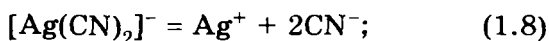
Т а б л и ц а 1.1

Содержание цианида серебра в покрытии, полученном из цианистой ванны при температуре 20° С

Содержание свободного цианистого натрия, г/л	Перемещение электролита	Катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Содержание цианида серебра в покрытии по массе, г
10	Без перемешивания	0,3	0,22
10	С перемешиванием	0,5	0,10
10	«            »	1,5	0,05
1000	Без перемешивания	0,3	0,01
100	С перемешиванием	1,5	Следы

Необходимо отметить, что во время электролиза в прикатодном слое постоянно меняется концентрация ионов серебра и цианида в сторону накопления свободных цианидов, но постоянно действующая диффузия будет отводить часть ионов цианида к аноду. В связи с этим в электролитах, применяемых на практике, в прикатодном слое содержится в основном трицианоаргентат, остальные комплексы присутствуют в меньших количествах.

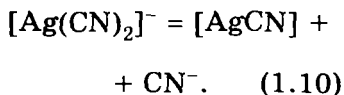
Очень малое содержание свободных ионов серебра в цианистом электролите, особенно при значительных концентрациях свободного цианида, не позволяет считать, что разряд серебра может идти из простых ионов по следующей схеме:



Необходимо отметить, что долгое время существовала именно эта теория — так называемая теория Леблана—Шика.

Из данных табл. 1.2 видно, что при увеличении концентрации свободного цианида содержание ионов серебра резко убывает.

Существует мнение, что при осаждении серебра в прикатодной области образуется коллоидный осадок цианида серебра по схеме:

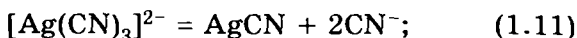


Это подтверждается данными табл. 1.1, из которых видно, что в покрытии находят цианид серебра. М. Филгитих, измеряя токи обмена серебра в зависимости от концентрации свободно-

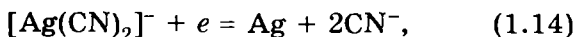
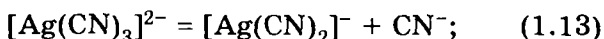
Т а б л и ц а 1.2  
Изменение концентрации серебра в зависимости от содержания цианистого калия

Содержание свободного цианистого калия, нормальность	Концентрация ионов серебра, г/л
0	$10^{-11}$
0,025	$10^{-17}$
0,25	$10^{-20}$

го цианида, пришел к выводу, что при различном содержании свободного цианида разряд серебра будет идти по разным механизмам. При концентрации цианида ниже 5,0 г/л в электролитах, считающихся нецианистыми (дицианаргентатнородистом и синеродистороданистом), свободный цианид-ион может накапливаться до этого предела и тогда происходит разряд серебра из  $\text{AgCN}$ :



При концентрации свободного цианида выше 13,5 г/л разряд серебра будет происходить по схеме:



т. е. идет разряд серебра непосредственно из комплексного иона.

К этому мнению приходят многие исследователи. Об этом же говорят данные рис. 1.1, где стационарный потенциал серебра изменяется в зависимости от содержания свободного цианистого калия, причем в области низких концентраций изменяется значительно сильнее. Это еще раз подтверждает, что при зна-

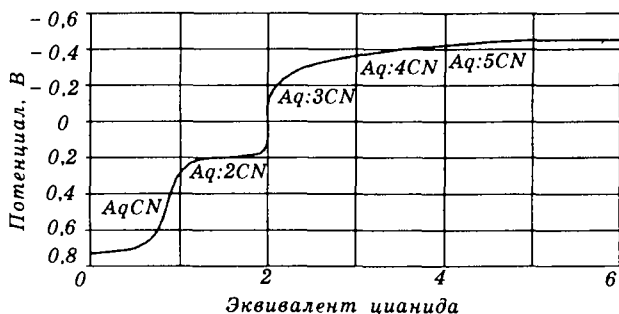


Рис. 1.1. Зависимость стационарного потенциала серебра от концентрации свободного цианистого калия



чительном содержании свободного цианида разряд серебра идет непосредственно из комплексного иона.

Цианистый электролит серебрения состоит в основном из трех компонентов различных содержаний (табл. 1.3).

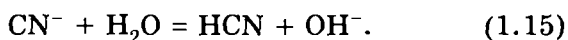
Основные компоненты электролита — соль серебра и цианистый калий. На основании вышеприведенных данных можно судить о том, какое большое влияние на качество покрытия и стабильность электролита имеет содержание свободного цианида. Концентрация его в электролите серебрения может колебаться в довольно широких пределах и зависит от содержания серебра в электролите. Наиболее благоприятное соотношение серебра и свободного цианида 1 : 1 или 1 : 1,5. В настоящее время при работе с электролитами, содержащими поверхностно-актив-

Т а б л и ц а 1.3

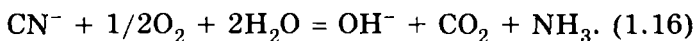
Составы электролитов серебрения на основе цианистых комплексов, г/л

Компонент электролитов и режим электролиза	Номера электролитов				
	1	2	3	4	5
Серебро (в пересчете на металл)	10	25	30-45	30-35	45-50
Цианид калия (натрия) свободный	8-10	15-20	45-60	40-45	10-35
Карбонат калия (натрия)	30	30	30-50	45-50	55-70
Гидроксид калия	-	10	10	8-15	-
Температура электролита, °С	18-20	18-20	15-20	40-45	18-20
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	0,2-0,5	0,2-0,6	0,8-1,2	До 10	До 2
Перемешивание	Без перемешивания		Перемешивание, реверсирование, отношение времени катодного периода к анодному 20/5		Перемешивание

ные добавки, рекомендуется повышенное содержание цианида, так как он благоприятно действует на растворение анодов при высоких плотностях тока и значительно повышает электропроводность раствора. При этом цианид является комплексообразователем и тем самым повышает катодную поляризацию, а это, в свою очередь, способствует образованию более мелкокристаллических покрытий. Но цианиды кроме благоприятного воздействия играют в электролите и отрицательную роль. Они вызывают нестабильность электролита. Цианиды являются солями слабодиссоциированной синильной кислоты, и растворы этих солей подвергаются гидролизу:



Цианиды под действием атмосферы или анодного окисления могут разлагаться, переходя в карбонаты. Окисление цианидов кислородом воздуха происходит по следующему уравнению:



Некоторые авторы отмечают, что окислительной силы атмосферного кислорода мало для прохождения этой реакции, но под действием кислорода цианид может окисляться в цианат, который затем будет переходить в водном растворе в карбонат. На разложение цианида действует углекислый газ, который постоянно присутствует в воздухе. При пропускании через два одинаковых по составу электролита кислорода и углекислого газа было выяснено (рис. 1.2), что потери цианида при пропускании кислорода значительно меньше, чем при пропускании углекислого газа. При дальнейших исследованиях обнаружилось, что едкий натр значительно стабилизирует раствор цианида. Опыты показали, что при добавлении гидроксида любого щелочного металла в раствор цианида происходит в основном реакция обмена между углекислым газом (из воздуха) и гидроксидом. Данные по влиянию щелочи представлены в табл. 1.4.

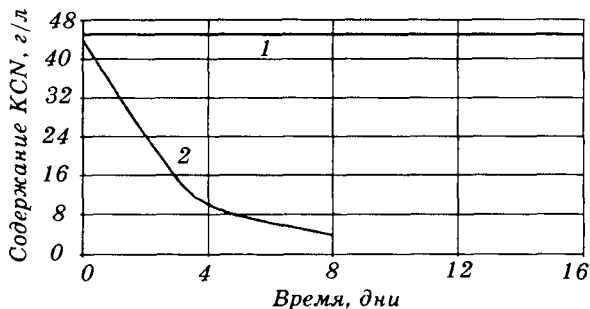


Рис. 1.2. Содержание цианистого калия в ванне серебрения в зависимости от времени пропуска кислорода (1) и углекислого газа (2)

Поэтому добавки щелочи в цианистый электролит являются желательными, так как увеличивают стабильность электролита.

В цианистый электролит серебрения вводят при приготовлении еще один компонент — карбонат щелочного металла, который повышает проводимость электролита и улучшает структуру покрытий. По мере работы электролита количество карбоната в нем растет. Предельное содержание карбонатов в электролите для калиевых солей составляет 100 г/л, а для натриевых солей — 45–50 г/л. При избытке карбонатов в электролите, во-первых, может наступить солевая пассивация, во-вторых, осадки серебра получаются чрезвычайно мягкими и качество покрытия ухудшается; кроме того, снижаются допустимые предельные плотности

Т а б л и ц а 1.4

Потери цианида в растворе с добавкой щелочи и без нее

Содержание цианида в начале опыта, г/л	В растворе без едкого натра		В растворе с едким натром	
	Содержание цианида через 9 дней	Потери, %	Содержание цианида через 9 дней	Потери, %
115	96,2	17	115	0,8
115	95,5	17,6	115	0,8
115	85,3	26,5	112	3,4

тока, поэтому при избытке карбонатов их необходимо удалить одним из следующих методов.

1. Наиболее простым и экономичным является метод разбавления электролита; при этом часть отработанного раствора заменяется новым, не содержащим карбоната. Из отработанной части электролита высаживают серебро либо восстановлением цинковой пылью в виде серебряного порошка, либо электролитическим путем с нерастворимыми анодами до полной выработки раствора.

2. Другой метод — это вывод карбоната из раствора в виде нерастворимых соединений. Д. Крайн для осаждения карбонатов рекомендует использовать суспензию следующего состава, масс. %: цианид кальция 45, цианид щелочного металла 34, окись кальция 15, нерастворимая окись (например, окись алюминия) 6; при этом кальций будет забирать весь карбонат в осадок. Для того чтобы уменьшить потери серебра, осадок промывают несколько раз и отфильтровывают.

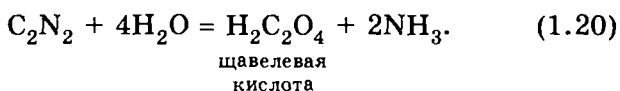
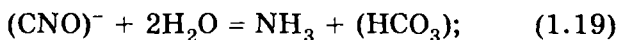
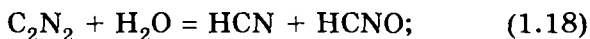
3. Если электролит составлен на основе натриевых солей, можно применить вымораживание. Соли натрия обладают меньшей растворимостью, и при охлаждении будет выпадать в осадок в первую очередь  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Вымораживание можно вести с помощью холодильного агрегата, а можно проводить в холодную часть года, выставляя часть раствора на улицу. При этом надо следить за температурой (не ниже  $0^\circ\text{C}$ ), в противном случае вместе с карбонатами выкристаллизуется и серебряный комплекс.

В промышленности для приготовления электролитов серебрения, да и других цианистых электролитов, используют как калиевые, так и натриевые соли. Но электролиты, приготовленные на основе калиевых солей, позволяют работать при более высоких плотностях тока без ухудшения качества покрытия. Происходит это потому, что растворы, приготовленные на основе натриевых и калиевых солей, различаются по своим свойствам. Так, в растворах, содержащих натриевые соли, наблюдается образование более плотных диффузионных слоев, и поэтому имеют место высокая кон-

центрационная поляризация и, следовательно, более низкие рабочие плотности тока. Растворимость натриевых солей значительно ниже, особенно карбонатов; как уже указывалось выше, предельная концентрация для  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  45 г/л, а для  $\text{K}_2\text{CO}_3$  100 г/л. При достижении предельной концентрации начинает выпадать тонкодисперсная взвесь, которая попадает в катодный осадок, создавая повышенную шероховатость. Растворимость цианистого комплекса серебра, полученного на основе солей натрия, ниже, чем на основе солей калия, поэтому там, где есть возможность выбора, надо готовить электролиты на основе цианистого калия. Кроме выше перечисленных соединений в электролите серебрения рекомендуется присутствие нитрат ионов, т. е. электролиты следует готовить из азотнокислого серебра непосредственно, не переводя его в хлористое. Еще В. Нернст в 1902 г. указывал, что нитраты улучшают работу цианистых электролитов серебрения. Кроме того, в электролитах серебрения, как уже говорилось выше, цианиды разлагаются и могут накапливаться продукты их разложения по следующим схемам:



В случае использования нерастворимых анодов может образовываться дициан, который подвергается реакции диспропорционирования с образованием цианида и цианата:



Эти соединения частично будут влиять на свойства электролитических осадков, вызывая их хрупкость.

Обычно электролитическое серебрение проводят при комнатной температуре, хотя повышенная температура позволяет поднять плотность тока, но при этом быстрее разлагается цианид, образуется ядовитая синильная кислота, поэтому увеличение температуры не рекомендуется. Показатель рН цианистого электролита находится в пределах 11–12 и определяется в основном содержанием цианида и щелочи (карбоната). С увеличением цианида значение рН повышается. Сильно зависит от содержания карбоната и цианида электропроводность электролита, которая при увеличении их содержания возрастает. Электросопротивление цианистого электролита серебрения от 5 до 20 Ом, причем электропроводность растворов цианистого калия выше, чем цианистого натрия.

Рабочая плотность тока в цианистом электролите находится в пределах 0,5–1,5 А/дм<sup>2</sup>. Диапазон плотностей тока в электролите зависит от многих факторов и в первую очередь от содержания серебра: чем больше его концентрация, тем выше предельный ток и больше диапазон рабочих плотностей. Введение специальных добавок в электролит значительно расширяет область рабочих плотностей тока, но необходимо отметить, что сложнопрофилированные изделия следует покрывать при более низких плотностях тока. Обычно для электроосаждения применяется постоянный ток, но целым рядом исследователей показано, что наложение переменного тока на постоянный, применение импульсного тока, а также реверсирование тока являются желательными элементами при электроосаждении серебра из цианистого электролита. При этом расширяется диапазон допустимых плотностей тока, улучшается внешний вид покрытий серебром, упорядочивается структура осадка, во многих случаях возможно получение полублестящих и даже блестящих осадков (номер 5, табл. 1.3). Применение ультразвука также создает положительный эффект при электроосаждении серебра. Повышаются допустимые плотности тока, особенно анодные, так как на анодах под действием ультразвука разрушаются пассивирующие

пленки. Ультразвук улучшает качество и структуру покрытия. Выход по току в цианистых электролитах серебрения высокий (около 100 %) и зависит от применяемой плотности тока.

Основное положительное качество цианистых электролитов — высокая рассеивающая способность. В этих электролитах можно покрывать любую сложнопрофилированную деталь. До сих пор цианистые электролиты являются эталоном по рассеивающей способности. Однако многие исследователи, в частности В. А. Ильин, Н. Т. Кудрявцев, отмечают, что рассеивающая способность синеродистороданистого электролита выше, чем у цианистого и дицианаргентатнороданистого электролитов, что связано, по всей видимости, с большей поляризацией в этом электролите. Исследованиями Е. Рауба показано, что распределение тока в цианистом электролите в основном определяется концентрационной поляризацией. Различают микро- и макрорассеивающие способности.

При макрорассеивающей способности распределение металла идет на макропрофиле изделия (внутренние поверхности, полости). Микрорассеивающая способность характеризуется распределением металла по микропрофилю осадка, когда факторы, определяющие макрорассеивающую способность, не являются решающими. Выравнивание микрорельефа происходит в том случае, когда плотность тока в углублениях больше, чем таковая на микровыступах, и тогда металл в углублении осаждается в большей степени.

При определении макрорассеивающей способности кроме общеизвестных факторов оказывает влияние местная концентрация раствора. Так, в процессе электролиза более тяжелые слои электролита у анода оседают на дно, а более легкие у катода поднимаются наверх. Возникающие при этом сдвиги идут в вертикальном направлении, и расслоение электролита в процессе электролиза становится постоянным. В верхних слоях электролита создается повышенная концентрация цианида — она создает увеличенную концентрацион-

ную поляризацию у катода, в нижних слоях катодная поляризация уменьшается.

Микрорассеивающая способность в цианистом электролите в основном зависит от содержания свободного цианида и плотности тока. При высокой плотности тока микрорассеивающая способность хуже, чем при низкой. В области низкой концентрации цианида и низкой плотности тока создаются условия для хорошей микрорассеивающей способности, которая приводит к выравниванию поверхности. При низкой плотности тока доставка разряжающимися ионами в глубине микропрофиля еще достаточно велика. Повышение плотности тока изменяет условия осаждения, так как увеличивается скорость разряда. Электролит значительно обедняется разряжающимися ионами именно в глубине микропрофиля, при этом существенно повышается катодная поляризация. Если еще повысить содержание свободного цианида, то нарушается равновесие цианистого комплекса серебра в сторону его упрочения и металл в глубине микропрофиля будет осаждаться со значительными затруднениями. Поэтому в дицианаргентатном и синеродистороданистом электролитах микрорассеивающая способность выше, чем в цианистом электролите. Максимальное увеличение микрорассеивающей способности достигается введением поверхностно-активных веществ.

Кроющая способность в цианистом электролите серебрения по сравнению со многими другими электролитами сравнительно мала, и это надо учитывать, когда покрываются различные металлы одновременно. При работе цианистых ванн с растворимыми анодами корректировки по серебру не требуется, так как и анодный, и катодный выходы по току 100 %. Корректировка цианистого электролита заключается в поддержании концентрации цианистого калия (натрия), причем корректировка производится по результатам химического анализа. Скорость осаждения серебра при различных плотностях представлена в табл. 1.5.

Наиболее часто встречающимися неполадками (табл. 1.6) при серебрении в цианистых ваннах яв-



ляются отслаивания покрытий (или шелушения) — в особенности при последующей полировке. Такое явление может иметь место при плохой подготовке поверхности изделия перед покрытием, а также при малой концентрации солей серебра в основном электролите. Это происходит при пассивации серебряных анодов, при этом они имеют светлую поверхность. На катоде заметно выделение водорода, а покрытие отличается хрупкостью.

Пятна или потемнения поверхности покрытия и одновременное потемнение анодов указывают на недостаток свободного цианистого калия (натрия) в электролите.

Шероховатость покрытия и темные пятна на его поверхности при наличии светлых анодов говорят о повышенном растворении анодов, накоплении анодного шлама и наличии взвешенных частиц в электролите. Необходимо отфильтровать электролит и ввести небольшое количество аммиака (1–2 мл/л).

Грубое крупнокристаллическое рыхлое с потемнением покрытие серебром бывает при высокой плотности тока, близкой к предельной, особенно в момент завешивания деталей.

Пористость покрытия, образующаяся в месте задержки пузырьков водорода, питтинг покрытия в форме блестящих точек или вертикальных полос обычно устраняют перемешиванием электролита, покачиванием катодных штанг или применением реверсирования тока.

Т а б л и ц а 1.5  
Скорость осаждения серебра,  
мкм/ч

Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Выход по току, %				
	92	94	96	98	100
0,2	7,1	7,2	7,4	7,5	7,7
0,3	10,7	10,8	11,1	11,3	11,5
0,4	14,2	14,4	14,8	15,1	15,4
0,5	17,8	18,1	18,5	18,9	19,3
0,7	24,8	25,3	25,9	26,4	26,9
1,0	35,5	36,2	37,0	37,7	38,5
1,5	53,2	54,3	55,4	56,6	57,8
2,0	71,0	72,4	74,0	75,5	77,0

## Дефекты при серебрении из цианистых электролитов и способы их устранения

Дефект	Причина возникновения	Способ устранения
Отслаивание покрытия (или шелушение), в особенности при последующей полировке	Плохая подготовка поверхности перед покрытием или малая концентрация серебра в электролите	Улучшить подготовку изделия перед покрытием. Повысить концентрацию серебра до требуемой
Отслаивание — хрупкое покрытие	Пассивация серебряных анодов, аноды светлые, на катоде выделяется водород	Увеличить количество анодов, откорректировать электролит
Пятна или потемнение покрытия и потемнение анодов	Недостаток свободного цианистого калия в электролите	Откорректировать электролит по содержанию свободного цианистого калия
Шероховатость покрытия, темные пятна на покрытии при светлых анодах	Повышенная анодная плотность тока — усиленное растворение анодов, накопление анодного шлама	Отрегулировать анодную плотность тока, отфильтровать электролит, ввести необходимое количество аммиака
Грубое крупнокристаллическое покрытие, рыхлое, с потемнением	Повышенная катодная плотность тока, близкая к предельной, особенно в момент завешивания	Отрегулировать катодную плотность тока
Макропористость покрытия, питтинг в форме блестящих точек или вертикальных полос	Выделение водорода — повышенная плотность тока, задержка пузырьков водорода на поверхности	Отрегулировать плотность тока, ввести перемешивание электролита, покачивание катодных штанг

Утилизация серебра и обезвреживание отработанных цианистых электролитов серебрения могут быть проведены в две стадии электрохимическим методом. Вначале электролит прорабатывают до почти полного катодного выделения серебра. Начальная плотность тока  $0,5 \text{ А/дм}^2$ , затем постепенно снижают ее до

0,1 А/дм<sup>2</sup> по мере выработки серебра из раствора. Далее для окисления цианида вводят в электролит три раза с перерывом по 0,5 г/л NaCl и прорабатывают электролит с нерастворимыми анодами при начальной плотности тока 1 А/дм<sup>2</sup>, постепенно повышая ее так, чтобы после пропускания 100 А·ч/л она составляла 6 А/дм<sup>2</sup>. Когда концентрация KCN снизится до 0,05 г/л, раствор можно передать на обычную нейтрализацию в систему промышленных стоков. Всю проработку электролита необходимо производить при хорошей вытяжной вентиляции.

## 1.2. ОСАЖДЕНИЕ СЕРЕБРА ИЗ НЕЦИАНИСТЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

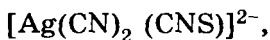
Вопрос замены цианистых растворов при электролитическом серебрении является очень важным, так как несмотря на все хорошие свойства цианистого электролита, рассмотренные выше, он чрезвычайно ядовит. В настоящее время разработан целый ряд электролитов, которые могут быть применены вместо цианистого. Это электролиты на основе железистосинеродистого калия, йодистые, пирофосфатные, роданистые, сульфосалицилатные и др.

Наиболее распространенными в настоящее время являются два электролита — дицианаргентатнороданистый и синеродистороданистый, в которых серебро присутствует в виде цианистого комплекса, но электролиты не содержат свободного цианистого калия. Для растворения анодов в электролит вводят роданистый калий.

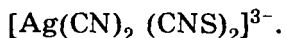
*Дицианаргентатнороданистый электролит* готовят растворением требуемого количества соли дицианаргентата калия  $KAg(CN)_2$ , который является хорошо растворимой в воде солью.

Э. З. Напук и др. исследовали механизм разряда серебра из этого электролита. Из их работ следует, что разряд серебра происходит из смешанного комп-

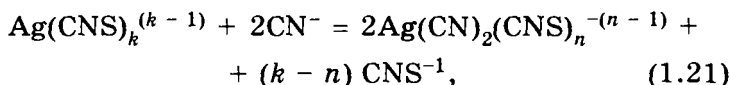
лекса, который в зависимости от содержания KCNС изменяет свой состав. При низких концентрациях роданистого калия комплекс имеет состав



а при высоком содержании роданида калия —



Существование либо одного, либо другого комплекса не приводит к изменению скорости катодного процесса. Авторы делают вывод о том, что электрохимической катодной реакции предшествует быстрая химическая стадия



когда ионы  $\text{CN}^{-1}$  появляются в приэлектродном пространстве после разряда смешанного комплекса, образующегося после приготовления раствора.

Растворение серебра, как видно из реакции, происходит в виде роданистого комплекса, константа нестойкости которого имеет достаточно малое значение:  $K_n \approx 10^{-14} \div 10^{-15}$ , но большее, чем у цианистого комплекса:  $K_n = 1,6 \cdot 10^{-22}$ . Поэтому в объеме электролита может происходить быстрая химическая реакция замены лиганда в комплексе. Добавка роданида калия благоприятно действует на анодный процесс, уменьшая анодную поляризацию и устраняя пассивацию анодов. Увеличение концентрации роданида калия может привести к тому, что быстрая химическая стадия замедлится, и разряд серебра наряду с цианистым комплексом произойдет еще и из смешанного комплекса. Тогда качество покрытия ухудшится, покрытия станут крупнокристаллическими, шероховатыми, серого цвета.

Для ликвидации этого недостатка не следует создавать большую концентрацию роданистого калия. В случае плохого качества покрытия часть электро-

лита необходимо прокипятить в течение 15–20 мин для перевода комплексов в более устойчивую форму в виде  $KAg(CN)_2$ . Состав такого электролита показан в табл. 1.7, где приведены нецианистые электролиты, разряд серебра в которых происходит из цианистого комплекса.

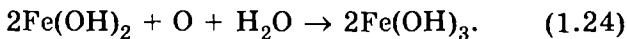
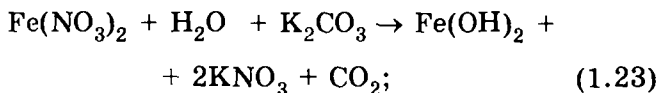
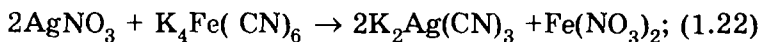
Следующим наиболее востребованным электролитом является *синеродистороданистый электролит* (номер 2, табл. 1.7). Недостатками этого раствора являются сложность его приготовления и значительные потери серебра на гидрате окиси железа при фильтрации. Чтобы уменьшить потери серебра применяют следующий способ приготовления. Отдельно растворяют требуемые количества азотнокислого серебра, желтой кровяной соли (железистосинеродистого калия) и поташа, все растворы доводят до кипения и затем сливают вместе и кипятят еще 1,5–2 ч. При этом в момент, когда начинает образовываться красно-бурый осадок, добавляют небольшое количество перекиси водорода для ускорения реакции образования цианистого комплекса серебра.

Т а б л и ц а 1.7

Составы нецианистых электролитов на основе дицианаргента-та калия, г/л

Компонент электролитов и режим электролиза	Номера электролитов				
	1	2	3	4	5
Серебро (в пересчете на металл)	25–30	25–30	25–30	5–10	5–15
Углекислый калий	25–30	35–40	35–40	–	–
Железистосинеродистый калий	–	40–60	150–200	–	60–100
Роданистый калий	80–120	80–120	–	100–150	100–150
Температура электролита, °С	18–20	18–20	18–20	18–20	18–20
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	0,3–1,0	0,3–1,0	0,3–1,0	0,3–0,5	0,3–0,5

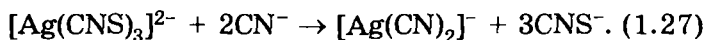
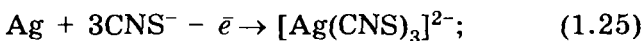
ра. Кипячение следует вести в непрозрачной посуде. При этом идут следующие реакции:



Осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  хорошо промывают, но, несмотря на это, довольно большая часть серебра (до 20 %) может захватываться мелкодисперсным гидратом окиси железа. Для того чтобы вернуть эту часть серебра, растворяют весь осадок в разбавленной соляной кислоте при нагревании под тягой. Гидрат окиси железа растворится, а серебро выпадет в осадок в виде  $\text{AgCl}$ . Полученный ранее электролит имеет желтый цвет, обычно его анализируют на содержание серебра, если требуется, доливают водой. Электролит готов к эксплуатации после введения в него роданистого калия. Электролит близок по своим свойствам к цианистому, так как разряд серебра идет из цианистого комплекса, поэтому и все зависимости в этом электролите будут идентичны цианистому. Выход по току близок к 100 %, рассеивающая способность высокая, даже превышающая цианистый электролит.

Синеродистороданистый электролит серебрения устойчив в работе и позволяет получать мелкокристаллические, светлые покрытия, ничем не отличающиеся от покрытий из цианистого электролита.

Добавка роданистого калия уменьшает анодную поляризацию и устраняет пассивацию анодов. Растворение серебра, как и в предыдущем электролите, происходит с образованием роданистого комплекса серебра, а в процессе взаимодействия в объеме электролита с освободившимися при разряде серебра анионами  $\text{CN}^-$  вновь образуется устойчивый цианистый комплекс серебра по следующей схеме:

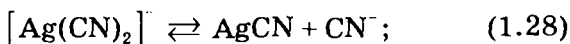


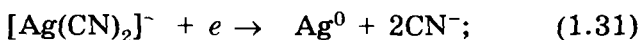
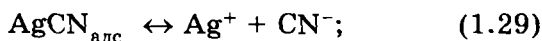
Увеличение концентрации серебра благоприятно влияет на анодный процесс, уменьшая поляризацию анода. Синеродистороданистый электролит, в отличие от цианистого и дицианаргентатнороданистого электролитов, обладает большей поляризацией и отсутствием контактного выделения серебра на деталях из меди и ее сплавов. Для дицианаргентатнороданистого электролита в технологических схемах следует вводить электролиты предварительного серебрения (номера 4 и 5, табл. 1.7).

Из числа нецианистых электролитов наибольшей катодной поляризацией и рассеивающей способностью отличается *железистосинеродистый электролит*. Этот электролит отличается от синеродистороданистого электролита тем, что в его составе отсутствует роданистый калий, а количество железистосинеродистого калия увеличено до 200 г/л (номер 3, табл. 1.7). Электролит позволяет получать светлые мелкокристаллические покрытия, устойчив в работе. Недостатки электролита: сложность анодного процесса; большая длительность кипячения; необходимость работать наряду с растворимыми серебряными анодами еще и с нерастворимыми, так как растворимые аноды быстро пассивируются и на аноде будет выделяться ядовитый газ — дициан ( $\text{C}_2\text{N}_2$ ). Работа с нерастворимыми анодами приводит к быстрому истощению электролита и частой его корректировке.

Механизм разряда — ионизации серебра — предложен следующий [4]:

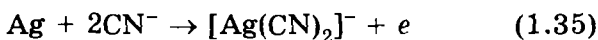
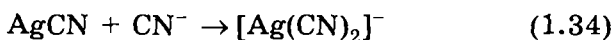
(-)  
катод:





(+)

анод:



При нехватке ионов  $\text{CN}^-$  может пойти реакция:



При малых плотностях тока реакция растворения анодов происходит, но недостаточная диффузия ионов  $\text{CN}^-$  ведет к образованию пленки  $\text{AgCN}$  и пассивации анодов. Увеличение концентрации  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  смещает потенциал катода в отрицательную область потенциалов, приводит к образованию мелкозернистых осадков и действует деполяризирующе на анодный процесс. Образующаяся на аноде пленка становится рыхлой, и полной пассивации анода не наступает.

*Роданистый электролит* близок к перечисленным выше электролитам, так как одним из компонентов в нем является роданистый калий как активатор анодного процесса.

В своем составе роданистый электролит не имеет железистосинеродистого калия, и серебро в нем представлено в виде роданистого комплекса  $[\text{Ag}(\text{CNS})_3]^{2-}$ . Составы электролитов приведены в табл. 1.8 (номе-



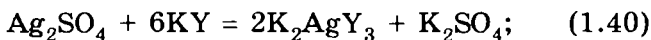
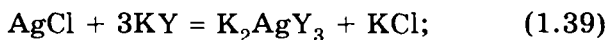
Составы нецианистых электролитов серебрения, г/л

Компонент электролита и режим электролиза	Номера электролитов						
	1	2	3	4	5	6	7
	пирофосфатный	пирофосфатный	йодистый	аммиакатный	роданистый	роданистый	Аммиакатно-сульфосалицилатный
Серебро (в пересчете на металл)	15	30	15-20	20-30	20-25	10-15	20-30
Роданид калия	-	-	-	-	200-250	120-200	-
Пирофосфат калия	100-110	350-360	-	-	-	-	-
Йодид калия	-	-	230-300	-	-	-	-
Углекислый аммоний	20-25	40-60	-	20-30	-	-	30-35
Аммиак (25 %)	-	-	-	pH < 9,0	-	-	-
Сульфосалицилат аммония	-	-	-	70-90	-	-	90-120
Сульфат аммония	-	-	-	45-70	-	-	60-70
Препарат ОС-20	-	-	-	-	5-10	-	-
Температура электролита, °С	18-25	18-25	18-25	18-25	18-25	18-25	18-25
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	0,5-0,7	0,5-1,0	0,2-0,5	0,5-1,5	0,5-0,7	0,5-0,7	1,0-1,6
pH электролита	8,5-8,7	8,5-9,0	-	9,0-9,5	-	8-10	9,0-9,5

ра 5 и 6). Поляризация в таких электролитах мала, и, как следствие, невысока и рассеивающая способность. Покрытия из такого электролита получаются крупнокристаллическими, но для деталей несложной конфигурации этот электролит применим; он стабилен в работе и дает возможность при высоком выходе по току вести электролиз при больших плотностях тока. Значительное влияние на рост катодной поляризации оказывают снижение концентрации серебра (номер 6, табл. 1.8) и увеличение содержания KCN. В качестве добавок, улучшающих структуру и качество покрытия, применяют пиросульфат натрия и препарат ОС-20.

Установлено также, что катодная поляризация в роданистом электролите при малых значениях имеет смешанную природу (химическую и концентрационную), при больших — чисто концентрационную. Катодный и анодный выходы по току в роданистом электролите при высоких плотностях тока около 100 %. Этот электролит отличают стабильность в работе и простота приготовления.

*Йодистый электролит* серебрения в основном используется для небольшого объема работ. В этом растворе серебро находится в виде комплексной соли  $K_2AgY_3K_n \approx 10^{-19}$ , получающейся растворением хлористого, серноокислого или азотнокислого серебра в концентрированном растворе йодистого калия по следующей схеме:



Состав электролита приведен в табл. 1.8 (номер 3). Электролит прост в приготовлении, не требует кипячения и фильтрации и не имеет потерь серебра. Покрытия, получаемые из этого электролита, мелкокристаллические, светлые с желтоватым оттенком, что не влияет на его физико-химические свойства. Вы-

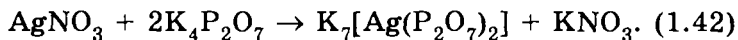
ход по току в йодистом электролите равен 100 %, повышение концентрации серебра в растворе позволяет поднять допустимую плотность тока. Рассеивающая способность этого электролита достаточно высока и дает возможность покрывать сложнопрофилированные детали. При загрузке деталей под током не требуется предварительного серебрения, так как йодистый комплекс серебра достаточно прочный ( $K_n = 10^{-19}$ ). Недостатками электролита являются высокая стоимость йодистого калия, который содержится в большом количестве (более 300 г/л), и желтоватый оттенок покрытия.

Йодистые электролиты стабильны, безвредны и не требуют частой корректировки. Используются растворимые аноды. Благоприятное влияние на качество покрытия оказывают добавки пиросульфата натрия и поливинилового спирта.

*Пирофосфатный электролит* является одним из наиболее исследованных, его состав приведен в табл. 1.8 (номер 2).

Исследованиями В. В. Ореховой показано, что  $K_n$  комплекса  $K_7Ag(P_2O_7)_2$  невысока, порядка  $10^{-7}$ , но, несмотря на это, комплекс работает в щелочной области при  $pH = 9 \div 10$  и позволяет получать покрытия мелкокристаллические и плотные.

Приготовление электролита несколько осложнено плохой растворимостью пирофосфата серебра в избытке пирофосфата калия по следующей схеме:



Для лучшего растворения пирофосфата серебра добавляют небольшими порциями водный раствор аммиака, и тогда в растворе будет образовываться смешанный аммиачно-пирофосфатный комплекс типа  $[Ag(NH_3)_2]_4P_2O_7$ . Установлено, что в присутствии двух лигандов  $K_4P_2O_7$  и  $(NH_4)_2CO_3$  резко увеличивается катодная поляризация, приближаясь к поляризации цианистого электролита. Это можно объяснить образованием более сложных смешанных комплексов

либо затруднениями, возникающими вследствие взаимного влияния комплексных ионов. При использовании  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  электролит становится более устойчивым. Увеличение концентраций  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  смещает катодную поляризацию в отрицательную область потенциалов, но при этом снижаются значения предельных токов. Положительное влияние на анодную растворимость оказывает увеличение концентраций аммиака и свободного пирофосфата калия. Поляризация уменьшается, что можно объяснить образованием аммиачного комплекса у анода. Серебро в аммиачном комплексе входит в катионную часть  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , поэтому отвод ионов серебра от поверхности анодов будет происходить быстрее.

Пирофосфатный электролит обладает невысокой рассеивающей способностью, и сложнопрофилированные детали в нем покрывать нельзя. Кроме того, стойкость и пирофосфатного, и смешанного комплекса невысока, поэтому изделия из меди и ее сплавов требуют предварительного серебрения. Приведенные два состава электролита применяют следующим образом: первый, разбавленный по серебру, применяют для покрытия более сложных деталей, для затяжки; для дальнейшего наращивания серебра изделия следует перенести во второй электролит, более скоростной. Пирофосфатный электролит имеет много недостатков, поэтому не нашел широкого применения в промышленности. Главными недостатками электролита являются дефицитность и высокая стоимость основного компонента электролита — пирофосфата калия. Пирофосфатный электролит обладает хорошей стабильностью, работает без подогрева. Свойства осадков серебра, такие как коррозионная стойкость, микротвердость, удельное и переходное электросопротивление, полученных из пирофосфатного электролита, приблизительно такие же, как и из цианистого электролита.

Наиболее доступным из всех нецианистых электролитов является *аммиакатносультфосалицилатный электролит* серебрения, разработанный Д. С. Исако-

вой, позволяющий получить высококачественные матовые серебряные покрытия при высоких плотностях тока (номер 7, табл. 1.8).

Увеличение концентрации серебра выше 45 г/л не рекомендуется из-за ухудшения качества покрытия. Увеличение концентрации сульфосалициловой кислоты до 120–140 г/л, наоборот, значительно улучшает качество покрытия. Сульфосалициловая кислота в этом электролите играет двойную роль. С одной стороны, она является поверхностно-активным соединением и, адсорбируясь на катоде, тормозит разряд серебра, создает повышенную поляризацию. С другой стороны, она принимает участие в создании внешне-сферных комплексов серебра  $\{[Ag(NH_3)_2 S_{SAI}]^-\}$ , что создает также условия для увеличения поляризации. По этой же причине покрытия серебром в электролите получаются хорошими, несмотря на не очень прочный комплекс серебра. Электролит работает только в щелочной области рН, и добавляемые аммиачные соли вводятся для создания буферности, причем присутствие всех трех солей не обязательно. Лучшие результаты по стабильности электролита и качеству покрытия были получены в присутствии углекислого аммония. Электролит работает при комнатной температуре, при перемешивании его возможно применение более высоких плотностей тока без ухудшения качества покрытия.

На качество покрытия особенно большое воздействие имеет рН. При работе в кислой области осадки серебра получаются грубые и темные, начиная с рН = 8,5 и до рН = 10,5 покрытия становятся плотными мелкокристаллическими и в отдельных случаях полублестящими. Выбранный электролит может работать при плотности тока 1,2 – 1,6 А/дм<sup>2</sup>, он стабилен в работе и не вызывает затруднений при приготовлении. К расчетному количеству азотнокислого серебра добавляется сульфосалициловая кислота. Выпавший при этом осадок растворяют в возможно малом количестве водного раствора аммиака так, чтобы свободного аммиака в растворе не оставалось, затем вводят все необходимые добавки, и электролит готов к работе.

Поскольку электролит работает с растворимыми анодами, то корректировки по серебру не требуется. Корректировка раствора заключается в поддержании требуемого рН с помощью аммиака.

Электролит обладает высокой рассеивающей способностью, приближающейся к рассеивающей способности цианистого электролита. Исследования рассеивающей способности аммиакатносulfосалицилатного электролита показали, что на увеличение ее в основном влияет введение sulfосалициловой кислоты. Сильное влияние этой кислоты можно объяснить значительным повышением катодной поляризации в ее присутствии. Кроме того, было обнаружено, что для аммиакатносulfосалицилатного электролита не наблюдается зависимости рассеивающей способности от средней катодной плотности тока. Это связано с тем, что в рассматриваемом интервале плотностей тока поляризуемость катода незначительно зависит от средней плотности тока.

Наряду со всеми положительными качествами этого электролита необходимо отметить и недостатки. Перед покрытием изделия из цветных металлов следует защищать подслоем серебра или амальгамы, так как в аммиакатносulfосалицилатном электролите происходит подтравливание основы, но при этом надо отметить, что все нецианистые электролиты, за исключением синеродистороданистого электролита, требуют подслоя серебра или амальгамирования перед покрытием.

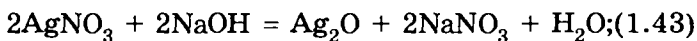
Значительно меньше исследованы и имеют меньшее практическое значение следующие электролиты серебрения.

*Сульфитный электролит* получают при растворении солей серебра в насыщенном растворе сульфита натрия; серебро в растворе содержится в виде комплекса  $\text{Na}[\text{Ag}(\text{SO}_3)]$ . Из такого электролита получают мелкокристаллические покрытия.

Еще одними малоисследованными электролитами являются *хлоридные и бромистые электролиты*, в которых серебро может находиться в виде

комплексных солей  $(\text{NH}_4)_2\text{AgBr}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{AgCl}_3$ . Основными компонентами таких электролитов являются соли  $\text{AgCl}$  ( $\text{AgBr}$ ),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $\text{NH}_4\text{Br}$ ), для подкисления используются соответствующие кислоты  $\text{HCl}$  ( $\text{HBr}$ ). Электролиты, полученные из таких комплексов, имеют показатель  $\text{pH} < 1 \div 2$ . Из электролитов получают мелкокристаллические покрытия, перед серебрением требуется защита основы.

*Сульфаматные электролиты* приготавливаются растворением окиси серебра в сульфаминовой кислоте:



Можно также получить эту соль анодным растворением серебра в сульфаминовой кислоте. Исследования, проведенные Е. А. Ефимовым, показали, что щелочные цианистые электролиты можно сделать более безопасными, если свободный цианистый калий заменить фосфатами или оксалатами. Автором предложены следующие составы электролитов, г/л:

1)  $\text{KAg}(\text{CN})_2 - 30$ ;  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 - 10$ ;  $\text{K}_2\text{HPO}_4 - 2,5$ ;

2)  $\text{KAg}(\text{CN})_2 - 30$ ;  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - 10-20$ .

Показатель  $\text{pH}$  таких электролитов 7–8; температура 65–70 °С; катодная плотность тока 0,2–1,0 А/дм<sup>2</sup>.

Замена свободного цианистого калия позволяет уменьшить токсичность электролитов, при этом качество и физико-механические свойства осадков остаются на уровне полученных из цианистого электролита. Нейтральный характер электролитов ( $\text{pH} = 7 \div 8$ ) позволяет расширить область их применения (локальное серебрение и серебрение в производстве печатных плат с использованием фоторезистов, чувствительных к  $\text{OH}^-$ ). К недостаткам таких электролитов следует отнести необходимость применения нерастворимых анодов.

Кроме перечисленных существуют электролиты на основе аминоккомплексов (трилонатные, этанол-аминовые) и нетоксичных органических соединений (парасульфамидобензойной кислоты).

### 1.3. АНОДНЫЙ ПРОЦЕСС

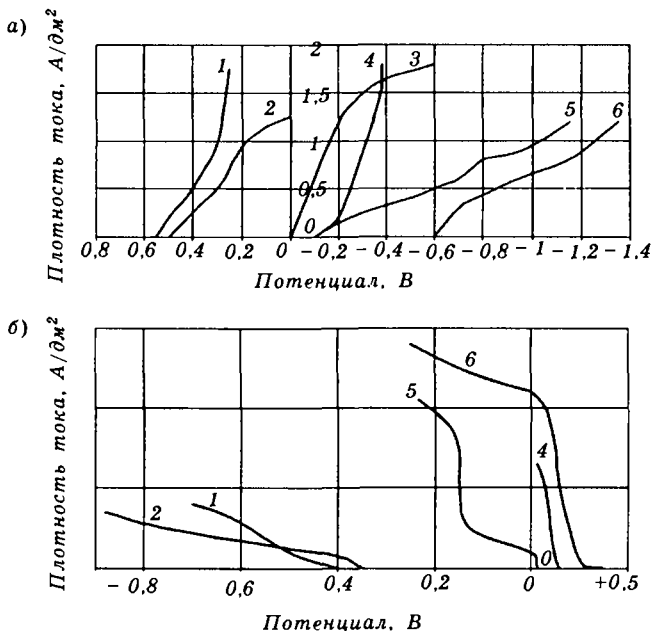
Серебрение в нецианистых электролитах часто тормозится трудностями анодного процесса. Анодные процессы изучены значительно хуже, чем катодные. Наиболее близким по своим свойствам к цианистому оказался *синеродистороданистый электролит*. В чистом синеродистом электролите анодный выход по току равен нулю. Добавка роданистого калия делает возможным работу в этом электролите со стопроцентным выходом по току. Причем введение уже 50 г/л роданида калия повышает ток анодной пассивации до 0,5 А/дм<sup>2</sup>, а введение больших количеств роданида приводит к резкому повышению анодного пассивационного тока (рис. 1.3). Это говорит о том, что растворение серебра, по-видимому, протекает с образованием роданистого комплекса и при миграции его к катоду происходит обмен аниона CNS<sup>-</sup> на CN<sup>-</sup> по реакции (1.46):



Роданистый калий выступает в роли промежуточного комплексообразователя, который не дает ионам серебра накапливаться у анода. В связи с этим пассивации анода не наступает. Все остальные факторы влияют незначительно.

При длительной эксплуатации электролитов с роданистым калием наблюдаются ухудшение сцепления покрытия с основой, а также появление шероховатости и хрупкости осадков. Это связывается с разрядом серебра одновременно из цианистого и роданистого ком-





**Рис. 1.3.** Катодные (а) и анодные (б) поляризационные кривые серебра при одинаковом его содержании в электролитах:

1 — пиррофосфатный; 2 — роданистый; 3 — йодистый; 4 — аммиакатносульфосалицилатный; 5 — цианистый; 6 — синеродистороданистый

плексов, что является отличительной особенностью именно производственных ванн. В свежеприготовленном электролите, по данным некоторых авторов, серебряный анод растворяется с образованием комплекса  $\text{Ag}(\text{CNS})_4^{3-}$ , а на катоде разряжается комплекс типа  $[\text{Ag}(\text{CN})_2(\text{CNS})_2]^{3-}$ . Считается, что в процессе эксплуатации таких электролитов возможно уменьшение концентрации свободного цианида в приэлектродном слое за счет уноса его с деталями и расхода на образование цианидного комплекса меди, ионы которых появляются вследствие контактного обмена. Это приводит к тому, что в производственных условиях разряжается на катоде не только ион  $[\text{Ag}(\text{CN})_2(\text{CNS})_2]^{3-}$ , но и комплекс  $\text{Ag}(\text{CNS})_4^{3-}$ , что было подтверждено изменением

формы поляризационной кривой, на которой вблизи равновесного потенциала появляется дополнительная волна. Кипячение электролита приводит к восстановлению формы поляризационной кривой за счет разрушения роданидного комплекса серебра.

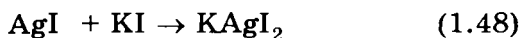
Покрытия, осаждаемые из электролита после кипячения, имели защитную способность и качество, не отличающиеся от осадков, полученных из свежеприготовленного электролита. К сожалению, дицианаргентатнороданистый электролит имеет те же недостатки, что и синеродистороданистый: при длительной эксплуатации происходит накопление избытка роданида серебра, но восстановление его ионного состава невозможно из-за отсутствия в его составе ферроцианида.

В *пирофосфатном электролите*, по данным автора, наибольшее влияние на анодный процесс оказывает увеличение концентрации пирофосфата калия и водного раствора аммиака. Увеличение концентрации свободного пирофосфата калия с 50 до 500 г/л повышает анодный ток пассивации в два раза — с 0,5 до 1 А/дм<sup>2</sup>. Однако в большей степени облегчает анодный процесс увеличение концентрации свободного аммиака. Так, увеличение последнего с 0 до 40 г/л приводит к возрастанию тока пассивации с 0,8 до 1,6 А/дм<sup>2</sup>. При этом резко уменьшается поляризация анода, что говорит об ускорении анодного процесса и растворении его в виде аммиакатных комплексов, которые в глубине раствора переходят в смешанные пирофосфатноаммиакатные. Для нормальной работы анодов необходимо, чтобы анодная плотность тока не превышала 0,6–0,7 А/дм<sup>2</sup>. Все остальные факторы не влияют на анодный процесс.

При исследовании анодных зависимостей в йодистом электролите автором было обнаружено, что увеличение концентрации йодистого калия с 250 до 500 г/л повышает ток пассивации в несколько раз. Это объясняется тем, что при наличии большого избытка йодистого калия пассивная пленка, состоящая из AgI, который может образовываться на аноде по реакции



и избытке йодистого калия будет растворяться, т. е.



пассивации не наступит. Кроме того, избыток йодистого калия обуславливает устойчивость серебряного комплекса, диссоциация его уменьшается, поэтому возможность образования  $\text{AgI}$  сдвигается в сторону больших плотностей тока. Однако при повышенных плотностях тока резко наступает торможение анодного процесса, что, по-видимому, связано с тем, что диффузия отстает от скорости электрохимического процесса. Все остальные факторы мало влияют на анодный процесс.

В сульфосалицилатноаммиакатном электролите на растворимость анодов наибольшее влияние оказывает присутствие свободного аммиака, в связи с чем аноды растворяются со 100%-ным анодным выходом по току.

#### 1.4. ЭЛЕКТРОЛИТЫ БЛЕСТЯЩЕГО СЕРЕБРЕНИЯ

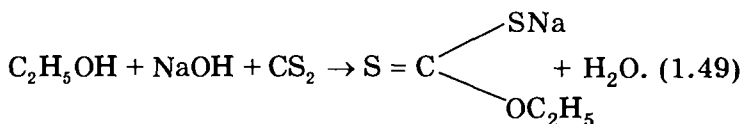
Обычно из электролитов серебрения осадки получаются матовые, и последующее полирование вызывает увеличение потерь серебра в процессе полировки. Избавиться от этих потерь можно, только применив электролиты блестящего серебрения. Эти электролиты позволяют получать хорошие по качеству образцы. Работать с ними надо при более высоких плотностях тока. Механизм образования блестящих покрытий сложен. До сих пор не существует единой теории получения блестящих покрытий. Блестящие покрытия получают в основном при применении различных органических и неорганических добавок.

Ввиду того что цианистые электролиты серебрения на основе цианистых комплексов (цианистый, синеродистороданистый и дицианаргентатнороданистый) являются наиболее распространенными, большое чис-

ло блескообразующих добавок известно именно для этих электролитов. Добавки разделяют на следующие группы:

- 1) сероуглерод и его производные;
- 2) неорганические соединения серы;
- 3) соединения селена и теллура;
- 4) органические соединения серы;
- 5) металлы IV и V групп Периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

Сероуглерод в качестве блескообразователя известен давно, но из-за сильной ядовитости не применяется в чистом виде. Причины, по которым сероуглерод обладает блескообразующим действием, до сих пор остаются неясными. Д. Фишер предполагает, что благодаря реакции с серебром, содержащимся в электролите, образуется коллоидный сульфид серебра или другие соединения серы. В настоящее время существует ряд производных сероуглерода, которые более устойчивы и дают хорошие результаты при работе. Таковыми являются соли ксантогенатовой кислоты. Щелочные ксантогенаты образуются при действии этилового спирта на сероуглерод в присутствии щелочи:



В качестве блескообразователя в цианистые электролиты серебрения добавляют ализариновое масло, которое является продуктом обработки касторового масла серной кислотой; избыток кислоты нейтрализуют щелочью. Существует группа блескообразователей, представляющих собой продукт конденсации сероуглерода с кетонами, альдегидами или другими органическими соединениями с двойными или тройными ненасыщенными связями. Полученные продукты конденсации легко растворимы в щелочных растворах.

Блескообразователем может быть тиосульфат натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), однако при его применении получают только полублестящие образцы. Добавка формальдегидсульфоксилата натрия и сульфированного продук-

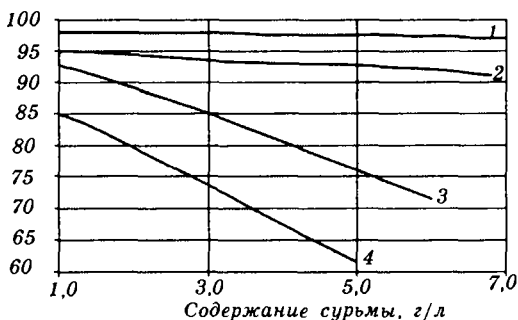
та конденсации жирных кислот повышает блескообразующий эффект тиосульфата. Иногда блескообразователями являются роданиды, которые дают комплексные соединения с серебром, как указывалось выше, и, кроме того, они легко разлагаются до сульфидов. Этого явления можно избежать, если применить вместо роданидов их соединения, например родановый красный.

Соединения серы типа меркаптанов также являются хорошими блескообразователями, например меркаптобензотиазол или гетероциклические соединения меркаптана.

Известно также, что блескообразователями являются некоторые соединения селена или теллура. Для увеличения блескообразующего действия этих соединений обычно добавляют соединения серы. В таких электролитах возможно применение более высоких плотностей тока. В качестве соединений селена могут быть использованы: селениды  $K_2Se$ , селениты  $K_2SeO_3$  или  $KCNSe$ . Во многих случаях блескообразователями могут являться соединения элементов IV и V групп Периодической системы, в особенности соединения сурьмы и висмута. Причем количество добавляемого металла зависит от содержания серебра в электролите. Содержание легирующего компонента в покрытии должно быть не больше 1 %. Зависимость состава покрытия от содержания сурьмы в электролите и плотностей тока представлена на рис. 1.4. Сурьма в этот электролит вводится в виде сурьмяновиннокислого калия.

В качестве блескообразователей могут применяться и другие соединения, не содержащие серы или селена, такие как: органические оксикислоты, аминокислоты, оксиспирты, а также некоторые комплексные ароматические соединения; ненасыщенные или насыщенные аминспирты, которые одновременно могут быть и комплексообразователями. Некоторые примеры цианистых электролитов для получения блестящих покрытий серебром приведены в табл. 1.9.

Получение блестящих покрытий серебром из нецианистых электролитов значительно менее иссле-



**Рис. 1.4.** Зависимость состава покрытия от содержания сурьмы в электролите и плотности тока:

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

довано, чем цианистых. Для бесцианистых электролитов известно лишь несколько рецептов. Так, к аммонийнотрилонатному электролиту серебрения рекомендуют вводить добавку ДЦУ — отходы текстильного производства, однако известно, что трилонатные электролиты, позволяющие получать блестящие покрытия, малоустойчивы, со временем темнеют и перестают работать. Блестящие покрытия могут быть получены из роданистых электролитов при добавке тиосульфата натрия, селенопентатионата натрия или дитиооксанида, но все эти электролиты нестабильны и не имеют практического значения.

Практический интерес могут представлять пирофосфатные электролиты. При совместном введении в них тиосульфата натрия или селенистой кислоты с тиомочевинной получают блестящие осадки, но введение таких добавок вызывает охрупчивание покрытий. С точки зрения покрытий высокого качества для практического применения имеет значение аммиакатносульфосалицилатный электролит, в который введен этилендиамин в значительных количествах (60–90 мл/л), такой электролит является токсичным из-за этилендиамина. Для аммиакатносульфосалицилатного электролита был подобран новый блескообразователь, который, являясь безвредным веществом, позволил полу-

Составы электролитов блестящего серебрения, г/л

Компонент электролита и режим электролиза	Номера электролитов						
	1	2	3	4	5	6	7
Серебро (в пересчете на металл)	20-25	40	30	30	20-25	28-30	20-25
Цианид калия (или натрия)	-	80	30	55	-	18-20	-
Карбонат калия	20-25	15	30	-	25-40	25-30	30-40
Гидроксид калия	3-5	18	-	-	2-3	8-10	3-5
Роданид калия	100-120	-	-	-	100-120	-	100-180
Железистосинеродистый калий	-	-	-	-	30-40	-	30-40
Родановый красный	-	0,10	-	-	-	-	-
Селенит натрия	-	-	5	-	-	-	-
Тиосульфат натрия	-	-	1	-	-	-	-
Нитрат калия	-	-	-	100	-	-	-
Селенит калия	-	-	-	1	-	-	-

Компонент электролита и режим электролиза	Номера электролитов						
	1	2	3	4	5	6	7
Триэтанолламин	-	-	-	-	5	-	-
Сурьмяновиннокислый калий-натрий	-	-	-	-	5-10	-	3-5
Сегнетова соль	-	-	-	-	40-60	-	40-60
Добавка «Эльдин»	2-5 на 1 л	-	-	-	-	-	-
Температура, °С	18-20	18-20	18-20	18-20	18-20	18-20	20-25
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	0,5-2,0	0,5-1,5	0,5-1,0	0,5-1,5	0,5-1,5	0,5-0,7	0,5-1,5

чить зеркально блестящие покрытия серебром. Таким веществом оказались пиперазин и его производное 1,4-ди(1-пиперазин)-этан, оба эти соединения относятся к гетероциклическим аминам. При введении этих добавок в электролит покрытие получается гладким, полублестящим или блестящим, и электролит при этом остается стабильным. Для устранения питтинга, который время от времени появляется на блестящей поверхности, был произведен выбор смачивателей.

В качестве смачивающего вещества можно использовать любое из предложенных в табл. 1.10 веществ. Совместное действие блескообразователя и смачивателя связано с тем, что, адсорбируясь на поверхности электрода, они замедляют скорость роста отдельных граней кристаллов. При этом наибольшим блеском об-



Т а б л и ц а 1.10

Выбор смачивателей в аммиакатносulfосалицилатный электролит серебрения (концентрация пиперазина 20 г/л)

Смачиватель	Концентрация, г/л	Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Внешний вид осадка
Препарат ОС-20	0,5	1,5	Полублестящий
	1,0	1,0	
	1,0	1,2	
	1,0	1,5	
Этиленгликоль	1,0	1,0	Блестящий
	1,0	1,2	
	10,0	1,0	
	20,0	1,2	
	20,0	1,5	
Диэтиленгликоль	0,5	1,5	
	0,5	1,5	
	1,0	1,0	
	1,0	1,5	
	10,0	1,5	
Тетраэтиленгликоль	1,0	1,0	
	1,0	1,5	
	10,0	1,5	

ладали образцы, полученные при введении в электролит этиленгликоля или диэтиленгликоля в количестве 1–10 мл/л при концентрации пиперазина 20 г/л. Эти сочетания и были взяты за комплексную добавку.

Примеры составов электролитов блестящего серебрения приведены в табл. 1.11.

Приведенные электролиты стабильны в работе, повторную корректировку электролита производили после полной потери блеска. Для электролита № 1 — после пропускания 12 А · ч/л, для электролита № 2 — после 7 А · ч/л. Показатель рН электролита измеряли после трех-четырех электролизов, и больших отклонений значений рН от заданного не наблюдалось. После полной потери блеска была произведена корректировка электролита по основному блескообразователю — пиперазину, но полного блеска на образцах не удалось получить. Изменением концентрации смачивателя так-

Составы электролитов блестящего серебрения, г/л

Компонент электролита и режим электролиза	Номера электролитов		
	1	2	3
Азотнокислое серебро (в пересчете на металл)	30	30	30
Сульфосалициловая кислота	110	110	110
Углекислый аммоний	20	20	20
Пиперазин	20	20	20
Этиленгликоль	—	1	—
Диэтиленгликоль	—	—	10
pH электролита	9,0–9,2	9,0–9,2	9,0–9,2
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	1,5	1,5	1,5
Температура, °С	20	20	20
Перемешивание	Механическое	Механическое	Механическое

же не удалось получить блестящее покрытие, и только после корректировки по углекислому аммонии появился блеск по всей поверхности. При этом было замечено, что качество покрытий из электролита № 2 выше, чем из электролита № 3; на образцах, полученных из электролита № 3, появлялись вуаль и наброс.

В ювелирной технике одной из основных характеристик является декоративный вид покрытий, поэтому больший интерес представляют электролиты блестящего серебрения. Поскольку серебро в основном осаждают из электролитов на основе дицианаргента калия, наибольший интерес представляют добавки к цианистому электролиту. Во ВНИИювелирпроме был разработан электролит блестящего серебрения состава:

серебро (в пересчете на металл) — 25–30 г/л;

цианистый калий — 100 г/л;

блескообразующая композиция, содержащая селен (элементарный), — 0,003–0,005 г/л.

Катодная плотность тока 0,8–20 А/дм<sup>2</sup>.

В электролитах без свободного цианистого калия применяют добавки, более сложные по составу. Используют электролит следующего состава:

дицианаргентат калия — 55–60 г/л;

роданистый калий — 100–150 г/л;

блескообразующая композиция, содержащая диспергатор НФ и селенсульфат натрия — 1–2 мл/л.

Для усиления блеска в электролит можно вводить сурьмяновиннокислый калий и сегнетову соль.

В. А. Кайкарисом и др. был также разработан электролит на основе дицианаргентата калия без свободного цианида с добавкой сурьмы, обеспечивающий получение твердых и блестящих осадков:

серебро [в виде  $KAg(CN)_2$ ] — 15–30 г/л;

роданистый калий — 200–300 г/л;

сегнетова соль — 50–100 г/л;

сурьма (в виде сурьмяновиннокислого калия) — 9–15 г/л;

тетрагидрофурфуриловый спирт — 50–80 мл/л;

ализариновое масло — 15–50 мл/л.

Катодная плотность тока 0,1–0,4 А/дм<sup>2</sup>, температура 18–25 °С.

Этот режим дан авторами для работы в барабанных и колокольных ваннах. В стационарных ваннах блестящие покрытия получают при плотности тока выше 0,5 А/дм<sup>2</sup>. При этом надо помнить, что при увеличении плотности тока будет возрастать содержание Sb в покрытии. При увеличении содержания Sb в покрытии более 2 % ухудшаются электрические свойства покрытий, а более 3 % — покрытия становятся хрупкими с высокими внутренними напряжениями.

Блестящие серебряные покрытия можно получить из йодидного электролита:

йодистое серебро — 20–80 г/л;

йодистый натрий — 400–650 г/л;

поливиниловый спирт — 0,2–3,0 г/л;

тиосульфат натрия — 0,8–8,0 г/л;

борная кислота (винная, лимонная или другие карбоновые кислоты) — 1,0–10 г/л.

Катодная плотность тока 0,3–1,7 А/дм<sup>2</sup>, температура 18–25 °С.

Из такого электролита покрытия получают с высокой степенью блеска, но при использовании органических кислот эти растворы со временем темнеют.

### 1.5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОСАДКОВ СЕРЕБРА

Все свойства гальванических осадков определяются их структурой. Поскольку серебро осаждается из комплексных электролитов, то покрытия получают мелкокристаллическими, а из электролитов с блескообразующими добавками — текстурированными.

**Микротвердость.** Электролитические осадки металлов в большинстве случаев имеют значительно большую микротвердость, чем полученные из расплава. Еще более высокую микротвердость имеют покрытия, полученные из комплексного электролита. Микротвердость катаного серебра 300–500 МПа, в то время как при получении покрытия из цианистого электролита микротвердость находится в пределах 900–1100 МПа. Микротвердость серебряных покрытий, полученных из электролитов с блескообразующими добавками, может быть в очень широком интервале — 1300–2400 МПа. При нагреве осадков серебра микротвердость снижается вследствие рекристаллизации, которая заканчивается при 600 °С. Это так называемый ускоренный метод старения. Естественному старению подвержены все осадки серебра, полученные электролитическим способом. Происходят увеличение зерна и постепенное снижение микротвердости; причем снижение идет интенсивно в первый месяц, затем замедляется, и через полгода микротвердость стабилизируется. Так, микротвердость блестящих серебряных покрытий из аммиакатносльфосалицилатного электролита через полгода с 2400 МПа уменьшилась до 1900 МПа и стабилизировалась. Стабилизировать микротвердость в про-

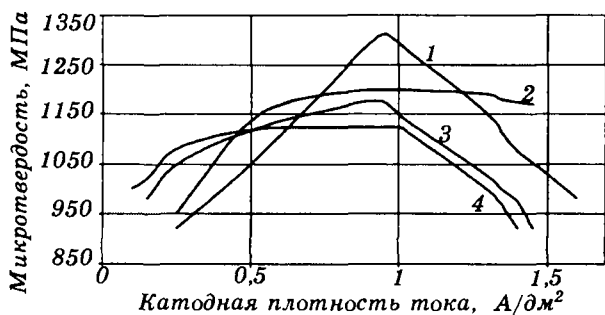


Рис. 1.5. Микротвердость серебряных покрытий, легированных никелем, полученных из цианистого электролита:

1 — 0,5 г/л Ni; 2 — 1,0 г/л Ni; 3 — 2,0 г/л Ni;  
4 — 7,0 г/л Ni

цессе старения удается, легируя его небольшими присадками неблагородных металлов, причем как из цианистых, так и из нецианистых электролитов. Такие добавки, как никель, кобальт, сурьма, висмут, дают возможность повысить и стабилизировать микротвердость, как это видно на рис. 1.5.

Интересные исследования провел Е. Рауб, установивший, что наивысшую микротвердость (1000 МПа) серебряные осадки из цианистого электролита имели при катодном потенциале 860 мВ, а наименьшую (430 МПа) — при потенциале 410 мВ.

На микротвердость кроме блескообразующих добавок большое влияние оказывают плотность тока (рис. 1.5) и температура. Увеличение плотности тока повышает катодную поляризацию, а увеличение температуры снижает ее и тем самым снижает микротвердость.

Интересно отметить, что микротвердость, по данным некоторых авторов, снижается после полирования. Е. Рауб замечает, что на твердые осадки серебра полирование не влияет, а микротвердость мягких осадков изменяется значительно.

Износостойкость серебряных покрытий очень невелика, так как известно, что серебро — чрезвычайно мягкий металл. При оценке износостойкости обычно

за эталонное значение (за 1) принимают износ серебряного покрытия толщиной 5 мкм. Обычно такое покрытие истирается за 2,5–4 ч. При этом чистому серебру свойственно при износе еще одно «неприятное» свойство — при истирании металл переносится с одного места на другое, «скатывается», что при покрытии контактов является чрезвычайно вредным явлением. Бороться с этим явлением и вообще уменьшить износ серебра можно, легируя его различными металлами. Получаемые при этом механические свойства представлены в табл. 1.12.

Т а б л и ц а 1.12

**Микротвердость и износостойкость серебряных покрытий, легированных различными металлами**

Состав покрытия	Содержание легирующих компонентов, масс. %	Микротвердость		Износостойкость по сравнению с чистым серебром, принятым за 1 при толщине 5 мкм
		кгс/мм <sup>2</sup>	МПа	
Серебро	0	90	900	1,0
Серебро—сурьма	Следы	95	950	2,0
	0,5	115	1180	4,0
Серебро—кадмий	1,4	117	1170	9,0
	15,0	180	1800	10,0
Серебро—палладий	1,0	15	1250	2,0
	4,0	157	1570	4,0
Серебро—никель	1,5	120	1200	5,0
	3,5	130	1300	20,0
Серебро—кобальт	1,0	105	1050	3,0
	7,3	125	1250	23,0
Серебро—висмут	1,5	190	1900	4,0
Серебро—олово	4,0	180	1800	7,0
Серебро—галлий	5,0	150	1500	4,0
Блестящее серебро	0	240	2400	4,0

Внутренние напряжения серебряных покрытий обусловлены целым рядом причин, в первую очередь условиями осаждения, а также различными добавками, которые в последнее время все чаще применяются в гальванической практике. Так, в цианистых электролитах возникают в основном напряжения растяжения, причем между внутренними напряжениями и другими механическими свойствами существует определенная взаимосвязь. Кроме того, внутренние напряжения оказывают большое влияние на прочность сцепления осадка с основой, при наличии напряжений растяжения может происходить отслаивание осадка. Напряженные покрытия даже при хорошем сцеплении могут образовывать трещины, что приводит к ухудшению электрических характеристик покрытия.

Внутренние напряжения покрытий, полученных из электролитов с блескообразующими добавками, значительно больше, чем у покрытий без них. Поэтому обычно подбирают комплекс добавок так, чтобы возникающие напряжения от одной добавки уничтожались напряжениями другого рода от другой добавки. Так, в аммиакатносльфосалицилатном электролите добавка пиперазина вызывает напряжения растяжения, и при ее увеличении может произойти растрескивание покрытия. При совместном действии пиперазина и этиленгликоля наблюдается переход напряжений растяжения в напряжения сжатия.

*Электрические свойства.* Серебро — самый электропроводный из металлов, и это свойство обуславливает его применение при покрытии проводящих частей деталей, особенно при покрытии в высокочастотной технике и для волноводов. Известно, что и удельное, и переходное электрические сопротивления выше у блестящих и твердых осадков. Удельное и переходное электрические сопротивления являются структурочувствительными свойствами, как и микротвердость. Поэтому они сильно зависят от режима процесса, а также от включений в покрытие.

Как видно из табл. 1.13, значения сопротивлений для многих легированных осадков значительно выше,

**Электрические характеристики серебра, легированного различными металлами**

Состав покрытия	Содержание легирующей добавки, масс. %	Удельное электрическое сопротивление, Ом · м	Переходное электрическое сопротивление, Ом, при токе 50 мА при нагрузке, г	
			10	50
Матовое серебро	0	0,0155	0,0015	0,0014
Блестящее серебро	0	0,0200	—	0,0019
Серебро—сурьма	0,5	0,0250	0,0040	0,0024
	2,0	0,0330	0,0062	0,0041
Серебро—палладий	1,0	—	0,0020	0,0018
	4,0	0,0470	0,0028	0,0023
Серебро—никель	1,5	0,0190	0,0032	0,0029
	3,5	0,2000	0,0320	—
Серебро—кобальт	1,0	0,025	0,0027	0,0022
	7,3	0,35	0,0040	0,0035
Серебро—висмут	1,5	0,0165	0,0036	0,0014
Серебро—олово	4,0	0,150	0,0039	0,0025
Серебро—галлий	5,0	0,300	0,0033	0,0016

чем у чистого серебра, но во многих случаях целесообразно идти на некоторое ухудшение электрических характеристик, чтобы выиграть в микротвердости и износостойкости.

Серебро — белый металл с высокой отражательной способностью, причем из большинства электролитов покрытия получаются матовыми, и для придания блеска их надо полировать.

Покрытия, получаемые из электролитов с блестящими добавками, имеют высокую степень отражения — 97–98 %, однако благодаря возникновению на поверхности тонких сульфидных слоев отражательная способность быстро падает.

**Химические свойства серебра.** Серебро обладает высокой химической стойкостью, благодаря этому его применяют в химическом машиностроении при про-



изводстве лекарственных препаратов и в пищевой промышленности. Благодаря своему высокому потенциалу (+0,799) оно не растворяется в кислотах с выделением водорода, и только в кислотах, содержащих окислители, серебро может раствориться (в  $\text{HNO}_3$ , в горячей  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Соляная кислота не действует на серебро, больше его разъедает хлорид аммония ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). В большинстве органических кислот серебро устойчиво, так же как и в щелочах. Поведение серебряных покрытий зависит в первую очередь от состояния поверхности и толщины покрытия. На воздухе поверхность серебра покрыта окисной пленкой. Матовые серебряные покрытия быстро образуют на своей поверхности окисные и сульфидные пленки, к тому же они при толщине покрытия до 20 мкм пористы; через поры влияние подложки будет сказываться на состоянии поверхности. Блестящие покрытия меньше подвергаются образованию на поверхности окисных и сульфидных пленок, и они значительно менее пористы — при 5 мкм не имеют пор (табл. 1.14).

Т а б л и ц а 1.14

Пористость серебряных покрытий, полученных из аммиакатносульфосалицилатного электролита

Концентрация блескообразователя, г/л	Толщина покрытия, мкм	Пористость при катодной плотности тока, А/дм <sup>2</sup>		
		0,8	1,5	1,8
0	5	Сплошная	Сплошная	Сплошная
	10			
	15			
0	20	Единичные поры	Единичные поры	Единичные поры
	30			
10	40	Без пор	Без пор	Без пор
	5	Единичные поры	Единичные поры	Единичные поры
	15	Без пор	Без пор	Без пор
20	5	Единичные поры	Единичные поры	Единичные поры
	10	Без пор	Без пор	Без пор

Т а б л и ц а 1.15

Пористость покрытий из наиболее употребляемых электролитов (по данным Э. З. Напуха)

Электролит	Толщина покрытия, мкм	Площадь пор, %
Синеродистороданистый № 1	1,4	0,07
	2,0	0,03
	6,9	0,003
	8,7	0,0027
Дицианаргентатнороданистый № 2	1,7	0,06
	2,0	0,035
	6,3	0,012
	10,8	—
Цианистый № 3	1,5	0,14
	2,7	0,043
	5,0	0,013
	9,1	0,0036

С точки зрения химической стойкости выгоднее получать блестящие серебряные покрытия.

Пористость покрытий из наиболее употребляемых электролитов приведена в табл. 1.15 (по данным Э. З. Напуха).

Полученные результаты показали, что покрытия из синеродистороданистого электролита обладают наименьшей пористостью. Авторы связали пористость покрытия со скоростью контактного обмена из этих электролитов. Ими установлено, что скорость контактного обмена в зависи-

мости от типа применяемого электролита изменяется в ряду электролитов следующим образом: электролит № 3 > № 2 > № 1, что хорошо согласуется с данными по пористости. Пониженная пористость и повышенные защитные свойства серебра из синеродистороданистого электролита связаны с уменьшением скорости контактного обмена по сравнению с цианистыми и дицианаргентатнороданистыми. Понижая скорость цементации в электролите, можно добиться снижения пористости покрытия, а значит, можно снижать толщину серебряного покрытия. Уменьшения скорости цементации можно достичь, применяя соответствующие ингибиторы. Так, по данным этих же авторов, пропитка серебряного покрытия в 0,1 нормального раствора бензотриазола в течение 30 мин при 40 °С позволяет значительно повысить защитные свойства покрытия.

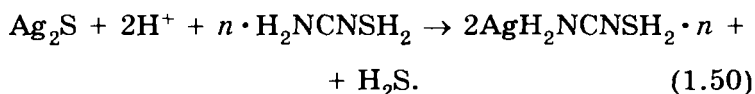
В пара́х серы и ее соединений, особенно в присутствии влаги, серебро неустойчиво, на его поверхности

образуются тонкие радужные пленки, которые по мере утолщения превращаются в коричневые, а затем и в черные покрытия. Для очистки поверхности серебра применяют различные химические, механические и электрохимические методы. Одним из простых способов является легкое полирование поверхности в следующей смеси:

- мыльная стружка — 40 г;
- карбонат аммония — 60 г;
- кизельгур<sup>1</sup> (инфузорная земля) — 100 г;
- кремнистый мел ( $\text{CaSiO}_3$ ) — 60 г;
- вода — до 1 л.

Из химических методов надо отметить обработку поверхности в горячем щелочном растворе. В 10%-ный раствор соды погружают изделия вместе с кусочками алюминия, выделяющийся водород при этом восстанавливает сульфид серебра.

Другой метод основан на том, что сульфид серебра растворяется тиомочевинной в присутствии минеральных кислот по следующему уравнению:



Состав раствора:

- тиомочевина — 80 г;
- серная кислота — 10 г;
- вода — до 1 л.

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

Сульфидные пленки обладают хорошей электропроводностью, но значительно мешают пайке изделий, так как существующие флюсы не растворяют этих пленок. Поэтому посеребренные изделия под пайку необходимо защищать, например с помощью полиуретанового лака. Разница в паяемости блестящих, твердых серебряных покрытий и обычных матовых не обнаружена.

---

<sup>1</sup> Кизельгур — пористая, рыхлая горная порода.

## 1.6. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС СЕРЕБРЕНИЯ ЛАТУННЫХ И МЕДНЫХ ДЕТАЛЕЙ

Серебрению подвергаются в основном изделия из меди или ее сплавов, а если необходимо серебрить изделия из других металлов (стали, ЦАМ или др.), то все равно их перед серебрением подвергают электролитическому меднению. В конечном итоге серебрить надо медную поверхность. Схема серебрения следующая.

1. Промывка деталей в органическом растворителе (если они поступили после полировки) и сушка.

2. Монтаж деталей на приспособление; приспособление лучше изготавливать из титана, нерабочие участки изолировать фторопластом, полиэтиленом, винилпластом или перхлорвиниловой эмалью.

3. Катодное обезжиривание в щелочных электролитах обычно применяемых составов (например, сода и тринатрийфосфат по 40 г/л) при температуре 60–70 °С и плотности тока 5–10 А/дм<sup>2</sup>, продолжительность 2–3 мин.

4. Промывка в горячей и холодной воде.

5. Химическая активация в 10%-ном растворе серной кислоты для снятия тонких окисных пленок в течение 0,5–1,0 мин.

6. Промывка в холодной воде.

7. Предварительное серебрение в сильно разбавленном электролите. Последняя операция необходима для предотвращения контактного осаждения серебра в момент загрузки.

Цианистый электролит предварительного серебрения:

серебро (в виде цианистого комплекса) — 1–1,5 г/л;

медь (в виде цианистого комплекса) — 6–7 г/л;

цианистый калий — 50–60 г/л.

Температура 18–20 °С.

Нецианистый электролит предварительного серебрения:

серебро (в пересчете на металл) — 1,2 г/л;

железистосинеродистый калий — 40–60 г/л;  
роданистый калий — 80–100 г/л;  
температура 18–20 °С.

Плотность тока в обоих случаях не превышает 0,1–0,2 А/дм<sup>2</sup>, время выдержки 3–5 мин. Аноды нерастворимые (никель или сталь). Детали завешивают под током.

8. Промывка в холодной воде (уловители).

9. Основное серебрение.

10. Промывка в непроточной воде (уловитель 1).

11. Промывка в непроточной холодной воде (уловитель 2).

12. Отделочная обработка (пассивирование, оксидирование).

13. Промывка в холодной воде.

14. Промывка в горячей воде.

15. Сушка.

## 1.7. ЧАСТНЫЕ СЛУЧАИ СЕРЕБРЕНИЯ

К особым случаям серебрения относятся покрытия таких металлов, как алюминий, магний и титан.

Серебрение алюминия и его сплавов может быть осуществлено непосредственно осаждением серебра и с применением подслоев. Для этого либо удаляют окисную пленку с поверхности алюминия, либо, наоборот, наращивают ее до значительной толщины.

Наиболее распространен цинкатный метод подготовки. Детали перед покрытием серебром подвергаются двукратной цинкатной обработке в растворе следующего состава:

окись цинка — 30 г/л;

едкий натр — 120 г/л.

Время первой выдержки 25–30 с, второй — 8–10 с. Затем производят серебрение последовательно в трех электролитах с повышением концентрации серебра (табл. 1.16).

## Составы электролитов для серебрения алюминия

Компонент и режим электролиза	Концентрация компонентов, г/л, электролитов		
	1-го предвари- тельного	2-го предвари- тельного	рабочего
Серебро (в пересчете на металл)	0,7–0,8	4–4,5	24–25
Цианистый натрий общий	90–95	65–70	–
Цианистый натрий свободный	85–90	60–65	–
Цианистый калий общий	–	–	65–70
Цианистый калий свободный	–	–	10–15
Поташ	–	–	40–50
Температура электролита, °С	20–25	20–25	20–25
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	1,5–2,5	1,5–2,5	0,5
Выдержка, с	10	10	До заданной толщины

Для непосредственного осаждения серебра на алюминий применяют анодное оксидирование в фосфорнокислом электролите. Это объясняется, по-видимому, тем, что при анодировании в фосфорнокислом растворе поры в оксидной пленке больше и достигают размеров 330 Å, в то время как в пленках, полученных в сернокислых растворах, они меньших размеров (30 Å). Размер пор существенно влияет на дальнейшее электроосаждение серебра и прочность сцепления металла с подложкой. Электролит для анодирования должен содержать фосфорную кислоту в пределах 250–500 г/л. Режим оксидирования: температура электролита 20–25 °С; плотность анодного тока 1,2 – 3 А/дм<sup>2</sup>; выдержка 10–15 мин.

Необходимо отметить, что анодированию в фосфорной кислоте кроме алюминия можно подвергать только небольшое число сплавов, таких как Д16-АТ, АМ<sub>Г</sub>-3М, АМ<sub>Г</sub>-5В, АМ<sub>Г</sub>-5В, АМ<sub>Г</sub>-6, АМЦ и др., что является существенным недостатком этого метода. Канзанские исследователи отмечают, что если сплавы

подвергнуть дополнительному травлению в 15%-ном растворе соляной кислоты с добавкой 13 г/л фторида натрия, то это позволит увеличить прочность сцепления покрытия с основой.

Для анодирования с непосредственным осаждением покрытия предложены и другие электролиты. Так, хорошие результаты были получены на алюминии марок АВ000, АД, АД-1, АМЦ и АМ<sub>г</sub> в хромово-борном электролите следующего состава:

окись хрома (CrO<sub>3</sub>) — 30 г/л;

борная кислота — 2 г/л.

Режим ванны регулируется напряжением: 5 мин напряжение 40 В и 5 мин напряжение 80 В. Температура различается для разных сплавов. Так, при температуре 45 °С можно обработать детали из АВ000, АД, АД-1. Для деталей из сплавов АМЦ и АМ<sub>г</sub> оптимальной является температура 40 °С, для деталей из Д-1, Д-16 — температура 50 °С и напряжение 40–50 В.

Катодами во всех случаях является коррозионно-стойкая сталь. Соотношение катодной и анодной поверхностей 1 : 2 или 1 : 3. Толщина пленок 3–4 мкм.

Дальнейшее нанесение покрытий осуществляют в цианистом и кислом электролитах меднения, а затем производят серебрение. Причем, надо отметить, что первые слои осаждаемого металла могут иметь темный цвет. Это объясняется тем, что в порах оксидной пленки осаждаются тонкодисперсные волокна, которые потом срастаются, как бы перебрасывая мостики через пленку. По мере увеличения толщины покрытия светлеют.

Разработанный процесс серебрения алюминиевых сплавов по анодированной поверхности выгодно отличается от других схем, так как наличие анодной пленки препятствует контактному выделению металла. Это способствует образованию прочносцепленного гальванопокрытия, что позволяет наносить серебро сразу из рабочего раствора, минуя предварительный. Климатические испытания таких покрытий показали, что они лучше противостоят коррозии, чем образцы с цин-

катной обработкой, и лучше паяются припоями типа ПОС-40, ПОС-60.

Серебрение алюминия и некоторых его сплавов можно производить после того, как алюминиевая основа подвергнута обработке в растворе химического никелирования следующего состава:

- хлорид никеля — 30–35 г/л;
- гипофосфит натрия — 25–30 г/л;
- ацетат натрия — 30–40 г/л.

Показатель рН 4–5 г/л, температура электролита 85–90 °С, выдержка 15–20 мин.

Причем серебряное покрытие, нанесенное по слою химического Ni, обладает более высокими физико-химическими свойствами (микротвердостью, защитной способностью), чем покрытие, нанесенное по слою меди.

Для защиты стыков алюминиевых шин рекомендуется следующая технология.

1. Глубокое травление в 10%-ном растворе NaOH.
2. Осветление в 20%-ном растворе азотной кислоты.
3. Никелирование алюминия в растворе хлористого никеля, подкисленного соляной кислотой при плотности 1,5 А/дм<sup>2</sup>.

#### 4. Серебрение.

Непосредственное серебрение магниевых сплавов не дает хороших результатов, поэтому некоторые исследователи рекомендуют следующую технологию. Вначале производят дробеструйную обработку, травление в течение 2 с, цинкатную обработку, после чего наносят слой меди, а затем уже серебрят последовательно в двух электролитах с увеличивающимся содержанием серебра.

Д. В. Натвик рекомендует нанесение серебра на магний, бериллий, алюминий по следующей схеме.

1. Тщательная очистка.
2. Травление в 10%-ном растворе азотной кислоты с наложением переменного тока.
3. Нанесение тонкого слоя цинка в целях предохранения поверхности от пассивации (цинк наносят из раствора гексаметафосфата цинка при температуре



50 °С и плотности катодного тока 5–6 А/дм<sup>2</sup>, рН раствора меньше 8).

4. Нанесение второго слоя из раствора состава:  
пирофосфат цинка — 80 г/л;  
пирофосфат калия — 300 г/л;  
лимоннокислый калий — 15 г/л.

Показатель рН раствора 10–11, плотность тока 2,3 А/дм<sup>2</sup>.

5. Серебрение из обычного электролита.

По патентным данным на магний рекомендуется контактно наносить слой цинка из раствора:

- пирофосфат натрия — 100 г/л;
- сернокислый цинк — 40 г/л;
- фтористый калий — 10 г/л;
- углекислый калий — 5 г/л.

Показатель рН раствора 10,2, выдержка 5 мин.

Затем производят серебрение из цианистого электролита с добавкой 5–10 г/л водорастворимого фторида щелочного металла. Это уменьшает пористость покрытий.

Серебрение титана и его сплавов производят по схеме.

1. Обработка деталей наждачным полотном.

2. Обезжиривание венской известью.

3. Промывка в горячей и холодной воде.

4. Травление окисной пленки в растворе:

азотная кислота (HNO<sub>3</sub>) — 150–180 мл/л;

плавиковая кислота (HF) 40 % — 10–25 мл/л.

Температура электролита 15–25 °С, выдержка 1 мин.

При этом металл стравливается на глубину до 2 мкм.

5. Промывка в холодной воде.

6. Активирование в соляной кислоте плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup> при 15–25 °С, выдержка 6–8 с.

7. Детали без промывки переносят в электролит никелирования состава:

хлористый никель — 210–250 г/л;

соляная кислота — 130–200 г/л.

Температура 15–25 °С.

В течение 3–4 мин детали выдерживают без тока, после чего обрабатывают на катоде при плотности тока 4–6 А/дм<sup>2</sup> в течение 4–5 мин.

8. Промывка в холодной воде.
9. Предварительное серебрение.
10. Основное серебрение.

Для химического травления титана предложен еще один неагрессивный раствор:

уксуснокислый аммоний — 150–250 г/л;  
бифторид аммония — 40–50 г/л.

Обработанные в этом растворе изделия перед серебрением рекомендуется меднить в серноокислом или пирофосфатном электролите, причем детали загружают под током и с толчком тока.

## 1.8. ХИМИЧЕСКОЕ СЕРЕБРЕНИЕ

Для создания тонкого токопроводящего слоя на различных диэлектриках используют способ химического серебрения. В основном слой металла, полученный таким способом, служит подслоем для дальнейшего электрохимического наращивания металла. В настоящее время существует много составов растворов химического серебрения, обладающих некоторыми общими особенностями. Во всех случаях необходима тщательная подготовка поверхности перед нанесением покрытия. Все реактивы для химического серебрения должны быть химически чистыми и приготавливаться на дистиллированной воде. Толщина получаемого слоя обычно невелика и составляет 0,1–0,3 мкм. Все растворы химического серебрения обладают общим недостатком — неустойчивостью, и готовят их обычно непосредственно перед процессом. Чаще всего используются аммиачные растворы, но в них возможно образование гремучего серебра. Используют также цианистые растворы, которые, несмотря на токсичность, являются наиболее устойчивыми.

Так, А. Ю. Желене предлагает стабильный раствор только в присутствии  $\text{CN}^-$ , где в качестве восстановителя выступает диметиламиноборан. Оптимальная скорость осаждения из этого раствора 2,5 мкм/ч. Состав раствора:

дицианаргентат калия — 0,02 М/л;  
 цианид калия — 0,03–0,12 М/л;  
 едкий натр — 0,04–0,2 М/л;  
 диметиламиноборан — 0,01–0,02 М/л.  
 Рабочая температура раствора 55 °С.

А. Вашкялис в работе с цианидным комплексом серебра предлагает в качестве восстановителя использовать гидразингидрат ( $N_2H_3OH$ ) и в качестве стабилизатора раствора унитол (2, 3-димеркаптопропансульфонат Na). При определении соотношения компонентов раствора получаются стабильные электролиты химического серебрения. Скорость осаждения серебра в присутствии унитола достаточно высока и составляет 1–3 мкм/ч. Стабильность раствора химического серебрения наряду с унитолом обеспечивает присутствие свободного цианида. В табл. 1.17 представлены соотношения  $[Ag^+]:[CN^-]$  и содержания унитола, позволяющие работать с растворами химического серебрения в течение длительного времени. В приведенных растворах постоянными были концентрации гидразингидрата  $[N_2H_3OH]$  6 М/л и щелочи  $[NaOH]$  1,5 М/л.

В процессе серебрения происходит увеличение концентрации

Т а б л и ц а 1.17  
 Растворы химического серебрения с высокой степенью стабильности

Температура раствора, °С	Концентрация компонентов, М/л			Средняя скорость серебрения, мкм/ч
	Серебро	Цианид натрия	Унитол, $\times 10^{-5}$	
40	0,03	0,10	1	1,1
	0,03	0,19	2	1,5
	0,03	0,10	3	0,9
	0,03	0,10	4	0,8
	0,05	0,16	3	1,1
	0,05	0,16	0	0,6 Раствор нестабилен
50	0,05	0,13	3	2,5
	0,05	0,14	3	2,5
	0,05	0,16	3	2,2
	0,10	0,32	4	2,7
	0,10	0,32	0	4,3 Раствор нестабилен
60	0,05	0,16	3	3,1
	0,05	0,16	4	3,2

ионов свободного  $CN^-$ , что вызывает снижение скорости серебрения, поэтому необходимо восполнять содержание  $Ag$  без увеличения  $CN^-$ . В качестве метода корректировки возможно только анодное растворение  $Ag$ , так как введение  $AgNO_3$  вызывает саморазложение раствора, а введение  $KAg(CN)_2$  приводит к увеличению свободных  $CN^-$  ионов.

На установке с разделением катодного и анодного пространств, где катодом является  $Ag$ -электрод малого размера (проволока), а анодом — пластина из серебра марки 99,99, при термостатировании с поддержанием температуры  $50^\circ C$  в растворе:

нитрат серебра —  $0,05$  М/л;

цианид калия —  $0,16$  М/л;

едкий натр —  $1,5$  М/л;

унитол —  $3 \cdot 10^{-5}$  М/л;

гидразингидрат —  $6,0$  М/л —

за 5 ч было получено  $9$  мкм  $Ag$  на образце из матированного стекла. Скорость растворения анода необходимо уравнивать со скоростью химического осаждения  $Ag$ . Анодная плотность тока  $0,5-1$  мА/см<sup>2</sup>. При длительной работе раствора необходимо вести корректировку и по другим компонентам. Из такого раствора можно покрывать стекло, кварц, керамику и пластмассы. Перед серебрением основу необходимо активировать в растворах  $10$  г/л хлорида олова +  $5$  мл/л соляной кислоты и в растворе  $10$  г/л нитрата серебра.

Перечисленные основы можно серебрить и в других растворах, не содержащих  $CN^-$  ионы, но все эти растворы менее стабильны и не позволяют работать длительное время.

При серебрении стекла, керамики и пластмасс составляют следующие растворы: для серебрения  $4-5$  г азотнокислого серебра растворяют в  $100$  мл воды, затем добавляют по каплям  $25\%$ -ный раствор аммиака до полного растворения выпавшего осадка. Отдельно растворяют  $5$  г  $KOH$ , сливают вместе с аммиачным раствором серебра и перемешивают; если раствор помутнел, добавляют несколько капель аммиака. Хранить такой раствор больше суток не рекомендуется.

Для восстановительного раствора 80–90 г сахара растворяют в кипящей воде, добавляют 2–3 мл серной кислоты и кипятят еще 3–5 мин, после чего объем раствора доводят до 1 л. Детали перед серебрением тщательно обезжиривают известковым молоком до полного смачивания поверхности, затем обрабатывают в течение нескольких секунд в свежеприготовленном растворе хлористого олова с концентрацией последнего 2–3 г/л, после этого детали ополаскивают водой и укладывают в ванночки для серебрения. Восстановление серебра происходит при смешении 200 объемов раствора серебра с 10 объемами восстановительного раствора. Оба эти раствора смешивают непосредственно перед серебрением. Процесс ведут при плавном покачивании ванночки с раствором, продолжительность осаждения 5–10 мин. Детали после серебрения промывают и подвергают дальнейшей обработке. Для получения поверхностей с хорошей отражающей способностью для интерферометров с фиолетовым оттенком применяют следующие растворы:

- 1) 10%-ный раствор нитрата серебра, подкисленный одной-двумя каплями азотной кислоты;
- 2) восстановительный раствор – 10%-ный триэтанолламин.

Восстановление происходит при смешении 25 объемов серебряного раствора с 10 объемами восстановителя с постепенным добавлением восстановителя до растворения образующегося осадка. Для получения необходимого слоя достаточно 10 мин.

Кроме серебрения погружением в раствор можно наносить покрытия натиранием. Этот раствор пригоден для крупных деталей; однако покрытия имеют малую толщину. Состав такого раствора:

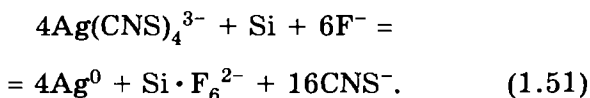
- серебро (в виде хлорида) — 10 г;
- хлорид натрия — 20 г;
- кислый виннокислый калий — 20 г;
- вода — остальное.

Во всех случаях толщина серебряного покрытия не превышает 1 мкм.

Для некоторых основ щелочные растворы непригодны, как, например для кремния. Я. И. Вальсюнене с авторами предлагают раствор для химического серебрения на основе роданидных комплексов серебра:

нитрат серебра — 5 г/л;  
роданид калия — 90–100 г/л;  
фторид натрия — 5–6 г/л.

Показатель pH 3–4, температура электролита 40 °С. Скорость осаждения Ag 0,5 мкм за 10 мин. Раствор стабилен. Процесс серебрения в таком растворе описывается уравнением:



Высокий потенциал реакции 1,4 В свидетельствует о реальной возможности протекания этой реакции. При длительной работе с таким раствором необходимо вести его корректировку введением ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{F}^-$ .

### 1.9. ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ОБРАБОТКА СЕРЕБРЯНЫХ ПОКРЫТИЙ

Для предохранения поверхности серебра от окисления и образования сернистых пленок, а также для декоративной отделки серебро подвергают дополнительной обработке.

Пленки сульфида серебра при нагреве до 885 °С не разрушаются, не растворяются в кислотах и аммиаке, поэтому трудно удаляются с поверхности серебра. Наиболее реальное средство — обработка изделий в концентрированных растворах цианистого калия и растворах тиомочевины.

Источниками сернистых соединений, вызывающих коррозию серебра, являются применяемые в приборостроении различные материалы: резины марок НК, СКБ, СКН<sub>л</sub> 3826(СКН), пластические массы, компаунды и различные герметизирующие материалы.

К методам защиты серебра от потемнения относятся следующие:

- 1) покрытие серебра другими благородными металлами;
- 2) покрытие серебра лаковыми пленками;
- 3) покрытие серебра окислами металлов;
- 4) обработка серебра в хроматных растворах.

*Покрытие серебра другими благородными металлами* можно рекомендовать только в тех случаях, когда не могут быть рекомендованы другие методы. Наиболее экономичным и надежным является покрытие серебра палладием. В особо сложных случаях рекомендуется родирование с толщиной слоя до 1 мкм.

Для чисто декоративных целей можно рекомендовать *покрытие серебра лаковыми пленками*, но тогда изделия не должны подвергаться механическому или температурному воздействию. Лак наносят либо окутанием, либо разбрызгиванием из пульверизатора; в обоих случаях для получения высокого качества лакового покрытия имеет значение вязкость лака. Но даже лучшие лаковые пленки уменьшают отражательную способность серебряной поверхности.

Хорошо защищают от потускнения и одновременно повышают износостойкость серебра — *эпоксидные покрытия*. Тонкая пленка КПЭЦ, состоящая по массе из 25 % канифоли, 20 % синтетического церезина, 30 % полистирола и 25% эпоксидной смолы ЭД-6, хорошо защищает серебро от потускнения и не желтеет от времени.

Наиболее простой и дешевой операцией для защиты серебра является *пассивирование поверхности в растворах бихроматов*. Многие исследователи отмечают, что эта пассивная пленка мало влияет на электрическое сопротивление. Существуют два метода получения хроматных пленок: химический и электрохимический. При последнем способе посеребренное изделие завешивается катодом в раствор бихромата калия в смеси с карбонатом. При химическом пассивировании используется хромовая кислота или растворимая соль шестивалентного хрома. При этом методе

хроматная пленка хорошо сцеплена с основным металлом, но зато электрохимическим методом можно получить более толстые пленки. На качество этих пленок влияют концентрация хрома, рН раствора и режим процесса: температура, плотность тока и способ перемешивания. Поверхность изделия перед хромированием должна быть активирована в кислоте или в щелочи. Полученная пленка, по данным многих авторов, не увеличивает переходного сопротивления и не препятствует пайке изделия. Хроматную пленку можно получить из электролита:

хромовокислый калий — 100–150 г/л;

углекислый натрий — 1–2 г/л.

Показатель рН электролита 8–9, температура раствора 18–25 °С.

При плотности тока 1 А/дм<sup>2</sup> продолжительность обработки 35 мин; при плотности тока 3 А/дм<sup>2</sup> продолжительность можно уменьшить до 20 мин. После обработки детали промывают, сушат при температуре 60–70 °С. В результате этих операций пленка становится плотной, прочной, эластичной и хорошо защищает от потемнения.

Для химической обработки предложено обрабатывать изделия в 1%-ном растворе  $K_2Cr_2O_7$ . Детали выдерживают в этом растворе в течение 20 мин при температуре 18–25 °С при перемешивании, рН раствора поддерживают в пределах 3,0–4,5, корректировку рН производят хромовым ангидридом.

Временную защиту серебра от потемнения можно обеспечить обработкой посеребренных деталей в растворах некоторых органических соединений. Для этой цели могут быть использованы ингибитор И-1-А, а также водный раствор композиции 2-меркаптобензотиазола с добавлением полиоксиэтиленового эфира алкилфенола с гидроксидом аммония.

Для защиты серебра от потускнения предлагают также осаждение бесцветных, прозрачных пленок металлов 3-й, 4-й, 5-й групп Периодической системы. Пленки получают при катодной обработке изделий в растворах хлоридов, сульфатов или нитратов берил-



лия, титана, тория, циркония и других металлов. Наибольшее распространение получил сульфат бериллия. При электролизе происходит электрофоретическое осаждение окиси бериллия на катоде. Раствор содержит 3,4 г сульфата бериллия и 5 г борной кислоты, рН поддерживается в пределах 5,5–5,9 добавлением аммиака. Вне этих пределов рН работать нельзя, так как пленки не образуются. Катодная плотность тока 5–10 мА/дм<sup>2</sup>, время обработки 4–6 мин; аноды состоят из 95 % свинца и 5 % олова. Полученная пленка должна быть высушена и подвергнута термической обработке при температуре 275–300 °С. Такая обработка дегидратирует пленку и делает ее устойчивой. Толщина пленки при этом остается 2–4 мкм. Пленка прозрачная, бесцветная, но с трудом поддается пайке.

В тех случаях, когда внешний вид не играет роли, можно не прибегать к защите серебра, так как получающаяся в естественных условиях пленка чрезвычайно тонка (до 0,01 мкм) и хрупка и такая толщина не может повлиять на электрические характеристики. Образование пленки сернистого серебра происходит неравномерно, и поверхность серебра приобретает грязный нетоварный вид, поэтому во многих случаях предпочитают заранее провести оксидирование серебра в водном растворе сернистых соединений. Толщина получающейся пленки будет около 1 мкм, окрашена она в черный цвет и прочно сцеплена с основой, не стирается даже при крацевании. Серебряные детали завешиваются в качестве анода, катодом при этом служат пластины из коррозионно-стойкой стали. Состав раствора для получения такой пленки:

натрий сернистый  $\text{Na}_2\text{S}$  — 25–50 г/л;

натрий серноватистоокислый (тиосульфат)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  — 15–20 г/л;

серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 3–5 г/л;

ацетон  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  — 3–5 г/л.

Плотность тока 0,05–0,2 А/дм<sup>2</sup>, продолжительность обработки 3–5 мин.

Окисные покрытия на серебре также черного цвета, отличающиеся устойчивостью против коррозии,

## Устойчивость к действию сероводорода в течение времени

Метод обработки поверхности	Коррозионная стойкость, ч									
	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
Нанесение 0,5 мкм палладия	-/К	-/К	K <sub>т</sub> /К	K <sub>т</sub> /К	K <sub>т</sub> /К	K <sub>е</sub> /К	K <sub>е</sub> /К	K <sub>е</sub> /К	K <sub>е</sub> /К	K <sub>е</sub> /К
Электрохимическое хромирование	-	-/К	-/К	-/К	-/К	-/К	-/К	-/К	K <sub>ф</sub> /К	K <sub>ф</sub> /К
Химическое пассивирование	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Примечание. В числителе — коррозионная стойкость к действию сероводорода, в знаменателе — чувствительность к давлению пальцем: «-» — нечувствителен к коррозии; К — коррозия; K<sub>ф</sub> — коррозионные пятна; K<sub>т</sub> — точечная коррозия; K<sub>е</sub> — равномерная коррозия по всей поверхности.

можно также получить с применением переменного тока плотностью 0,006–0,07 А/дм<sup>2</sup> при 60–80 °С в растворе, содержащем 0,05 г/л перманганата калия.

Ф. Фетч и Е. Бен исследовали защитное действие различных покрытий (табл. 1.18).

### 1.10. УЛАВЛИВАНИЕ СЕРЕБРА ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Для полного учета серебра необходимо предусматривать покрытия и на забракованных деталях. Снять серебро можно двумя способами:

1) химическое растворение забракованных покрытий на меди производят в подогретой до 80 °С смеси серной и азотной кислот, взятых в соотношении 19 : 1;

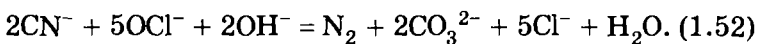
2) более полное удаление серебра с забракованных изделий производят в электролите, состоящем из раствора цианистого калия с концентрацией 50–70 г/л, завешивая деталь в качестве анода; катодом служит угольная или графитовая пластина.

Из этого цианистого раствора можно извлечь серебро путем восстановления его эквивалентным количеством цинковой пыли или стружки. Можно также извлечь серебро путем осторожного подкисления электролита малыми дозами соляной кислоты. Операция чрезвычайно опасна, и ее надо проводить в вытяжном шкафу с участием только высококвалифицированного исполнителя. Аналогичным путем извлекают серебро из отработанных ванн серебрения.

Серебро осаждается в виде белого творожного осадка хлористого серебра, которому дают отстояться не менее суток; затем делают проверку на полноту осаждения серебра, добавляя соляную кислоту к отфильтрованной пробе раствора. Осадок хлористого серебра фильтруют через плотную бязевую ткань, промывают и сушат при 105–120 °С.

В. Г. Шульгин рекомендует разложение и переработку электролитов серебрения, вышедших из строя, следующими способами.

1. Метод разрушения цианидов раствором гипохлорита натрия:



Образующиеся ионы  $\text{Cl}^-$  взаимодействуют с ионами  $\text{Ag}^+$ , образуя  $\text{AgCl}$ .

Старые электролиты содержат большое количество примесей ионов тяжелых металлов, которые в результате этой реакции будут разрушаться до гидроокисей (это касается меди, железа, никеля и др.). Это потребует повышенного расхода гипохлорита  $\text{Na}$ . После отделения полученного осадка его обрабатывают разбавленной (1 : 1) соляной кислотой, кото-

рая растворяет все гидроксиды металлов. После тщательной промывки осадок хлористого серебра может быть использован для приготовления нового электролита серебрения.

2. Электрохимическое и контактное осаждение серебра в виде металла. Электрохимическим методом серебро высаживают на катоды из титана или коррозионно-стойкой стали марки 1Х18Н9Т в виде металла при постепенном снижении плотности тока с 0,5 до 0,05 А/дм<sup>2</sup> по мере падения концентрации серебра до 7–8 г/л. Аноды используются также из коррозионно-стойкой стали, для повышения их стойкости в электролит следует добавить 2–5 г/л едкого кали и любые поверхностно-активные соединения, улучшающие качество осадка серебра (тиосульфат натрия, тиомочевину и др.). Затем проводят осаждение серебра в виде порошка при плотности тока 5–10 А/дм<sup>2</sup>. Таким способом снижают содержание серебра в растворе до 0,3–0,5 г/л, после этого увеличивают концентрацию щелочи в растворе до 10–15 г/л и производят доосаждение серебра на алюминиевую фольгу. Проверив полноту осаждения, фольгу с осадком вынимают из электролита, промывают и обрабатывают крепкой соляной кислотой для растворения остатков фольги. Все собранное серебро может быть промыто и растворено в азотной кислоте для дальнейшего приготовления ванны серебрения.

Извлечение серебра из промывных непроточных ванн можно производить упариванием воды и затем извлечением серебра с помощью соляной кислоты, как указано выше. Возможно извлечение серебра и других драгоценных металлов путем фильтрования их через колонки, заполненные ионообменными смолами, которые адсорбируют драгоценные металлы. После этого смолу сжигают, а серебро извлекают из огарка азотной кислотой с последующим осаждением в виде хлорида.

## ЗОЛОЧЕНИЕ

Электролиты, применяемые в гальванотехнике для осаждения золота, можно разбить на две основные группы: цианистые и нецианистые, причем вторая группа электролитов находится в стадии разработки и пока практического применения не имеет. Цианистые электролиты, в свою очередь, делятся на три подгруппы: щелочные, нейтральные и кислые.

**2.1. ЦИАНИСТЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ  
ЗОЛОЧЕНИЯ**

*Щелочные электролиты* работают при  $\text{pH} = 11 \div 11,5$  и содержат золото от 0,5–15 г/л, свободный цианистый калий 15–90 г/л и электропроводную добавку 50–100 г/л.

В щелочных электролитах золото находится в виде комплексного одновалентного цианида  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ . Осадки, получаемые из щелочных цианистых электролитов, обычно матовые.

Для получения осадков большой толщины необходима повышенная концентрация золота (8–12 г/л) и свободного цианида (70–90 г/л). Электролиз должен проводиться при повышенных температурах 80–90 °С и энергичном перемешивании, при этом плотности тока могут достигать до 10 А/дм<sup>2</sup>. Недостатком щелочных цианистых электролитов является накопление карбонатов, которые нужно периодически удалять. К преимуществам щелочных электролитов относится возможность получения осадков большой чистоты, особенно в том случае, если электролит свежеприготовленный и концентрация свободного цианида достаточно высока (30–90 г/л), так как примеси благородных металлов при больших концентрациях цианида не соосаждаются. Щелочные электролиты могут

работать с растворимыми анодами, потому что имеют высокое содержание свободного цианида.

*Нейтральные цианистые электролиты* имеют  $\text{pH} = 6,5 \div 7,5$ , содержание свободного цианида в них невелико (1–2 г/л). Для получения осадков золота большой чистоты нейтральная ванна используется мало, так как при таком содержании цианистого калия возможно включение в осадок неблагородных металлов, которые могут накапливаться в электролите при работе. Нейтральные электролиты обычно широко используются при покрытии сплавами золото—медь, для получения блестящих осадков толщиной до 20 мкм и более. Кислотность таких электролитов поддерживается добавлением фосфорной кислоты. В этих электролитах золото находится в виде одновалентного дцианаурата  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ . Работа в них проводится с нерастворимыми анодами. Данные электролиты более производительны, так как выход по току в них близок к 100 %, в то время как у щелочных всего 70–80 %. В нейтральных ваннах можно получать более толстые покрытия без промежуточной крацовки. Недостатком нейтральных электролитов является их нестабильность.

*Кислые электролиты* имеют большое распространение в настоящее время и работают обычно при  $\text{pH} = 3 \div 6$ . Из этих растворов получают блестящие осадки, особенно при добавке таких металлов, как никель, кобальт, цинк, олово и др. Кислотность в них поддерживается с помощью фосфорной или органических кислот (лимонной, винной, щавелевой и др.). Свободного цианида в электролите нет. Золочение в таких ваннах возможно ввиду того, что цианистый комплекс золота очень прочный и не разрушается при этих значениях  $\text{pH}$ , особенно комплекс трехвалентного золота  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4]$ . Вероятно, большинство кислых электролитов в своей основе имеют трехвалентный комплекс золота.

Эти электролиты, как и нейтральные, работают с нерастворимыми анодами. В кислых растворах значительно более низкий выход по току — 30–40 %.

Это связано в основном с тем, что они работают при низких температурах (20–25 °С) и повышенных плотностях тока, что и является их основным преимуществом. Покрытия, полученные из нейтральных и кислых электролитов менее пористы, но зато более хрупки. Недостатком их является низкая рассеивающая способность по сравнению со щелочными (рис. 2.1).

Золото в цианистых электролитах, как уже говорилось выше, может находиться в виде двух комплексов: в виде трехвалентного  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$  и в виде одновалентного  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ . В обычных щелочных цианистых электролитах золото находится в основном в одновалентной форме, хотя при химическом приготовлении может образовываться небольшое количество и трехвалентного комплекса, и только при анодном растворении золото переходит в раствор в виде одновалентного комплекса.

Определение катодных выходов по току при электроосаждении золота при постоянных значениях потенциалов показало, что при малых плотностях тока выход по току составляет 10–60 %, затем при увеличении плотности тока он достигает 100 %, а когда наблюдается выделение водорода, он снова падает, что уже вполне закономерно. Так как в электролите не было трехвалентного золота, то низкий выход по току при малых плотностях тока не может быть свя-

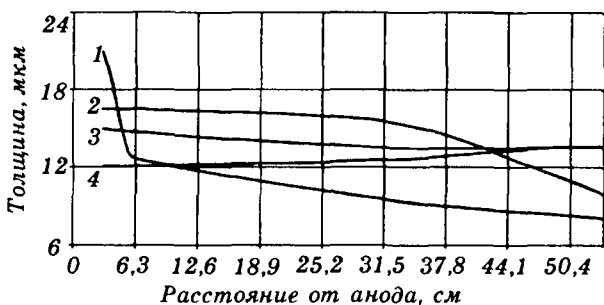
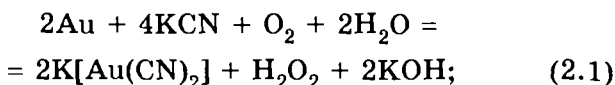


Рис. 2.1. Распределение золота на различно удаленных от анода катодах:

1 — для кислого электролита; 2–4 — для щелочного цианистого электролита при плотностях тока 0,4; 0,2; 0,1 А/дм<sup>2</sup>

зан с его восстановлением. По всей видимости, низкий выход по току может быть обусловлен реакцией ионизации металла:



Опытным путем было определено, что в растворе, содержащем 30 г/л Au и 4,3 г/л KCN (свободного), в отсутствие поляризации золотой электрод растворяется со скоростью  $1,0 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>2</sup>, причем концентрация цианистого калия не влияет на скорость растворения. Поляризационная кривая электроосаждения золота (рис. 2.2) имеет две площадки предельного тока, которые, как было выяснено, имеют диффузионный характер. Если второй предельный ток ограничен скоростью диффузии анионов  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  к поверхности катода, то второй предельный ток должен зависеть от концентрации ионов, содержащих меньшее число цианидов, поэтому предполагается, что второй предельный ток обусловлен скоростью диффузии частиц типа AuCN или  $\text{Au}_2(\text{CN})_2$ , концентрация которых в прикатодном слое в результате ионизации золота должна

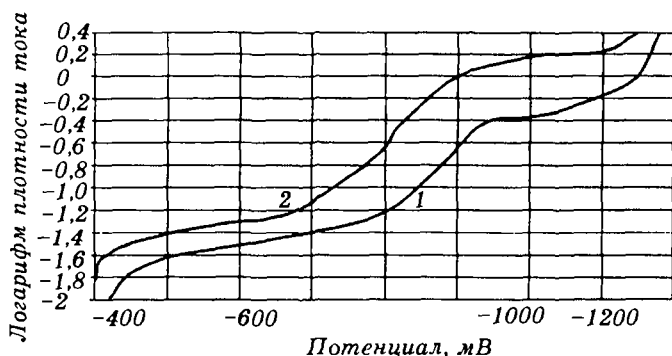
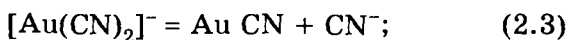


Рис. 2.2. Поляризационные кривые золота в щелочном цианистом электролите при концентрации KCN:

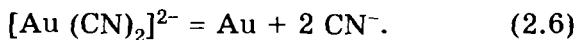
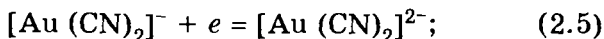
1 — 17 г/л; 2 — 30 г/л



быть больше, чем в основном растворе. Подтверждением этому служат результаты измерения стационарных потенциалов золотого электрода при различных содержаниях цианистого калия. Считая, что реакция, определяющая потенциал электрода,

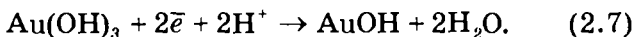


произвели расчет изменения потенциала в зависимости от изменения концентрации KCN. При этом оказалось, что экспериментальные значения потенциалов тем ближе к расчетным, чем выше концентрация свободного KCN в растворе. Таким образом, с учетом всех исследований катодный процесс на различных участках поляризационной кривой объясняется так: на первых двух участках кривой (рис. 2.2) при потенциале 0,4–0,6 В в элементарном разряде участвуют соединения типа AuCN или  $\text{Au}_2(\text{CN})_2$ ; на 3-м и 4-м участках в пределах потенциалов 0,7–0,9 В процесс осуществляется при разряде анионов  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ; на 5-м участке выделяются водород и разряд  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  на предельном токе. Под действием большого электрического поля в двойном слое у катода происходит адсорбция аниона  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  положительным концом к катоду и таким образом облегчается его разряд:



Для кислых электролитов золочения, по мнению Г. А. Курноскина с соавторами, 1-я задержка тока относится к области химического восстановления тока, область же 2-й задержки характерна для электрохимического золочения. Это, по мнению авторов, объясняет то, что осадки, полученные в области 1-й задержки тока, имеют темно-коричневую пленку. По всей видимости, это можно объяснить образованием твердофазной пленки. При ее исследовании наряду

с металлическим золотом обнаружены нерастворимые соединения Au (III), наличие которых может быть связано только с реакцией диспропорционирования поверхностных неустойчивых соединений Au (I). Но  $\text{KAu(CN)}_2$  диспропорционировать не может, поэтому таким соединением будет AuOH. Показатель pH при электродного слоя при этих потенциалах повышается до 8–9 при общем pH электролита 5,7, а при потенциале  $-1,1 \text{ В}$  — до 10,3. Поэтому AuOH, образующийся в прикатодном слое, неустойчив и при диспропорционировании может приводить к образованию  $\text{Au(OH)}_3$ , количество которого мало зависит от времени и уменьшается при переходе от малых поляризации к большим.  $\text{Au(OH)}_3$  является электрохимически активным веществом. С участием протонов в области потенциалов 0,3–0,5 В реакция может протекать по следующей схеме:



Г. А. Курноскиным и В. Н. Флёровым с помощью парциальных поляризационных кривых было показано, что снижение выхода по току золота в лимоннокислых электролитах связано с наличием побочных процессов: восстановления Au (III) до Au (I) и выделения  $\text{H}_2$ . Как показано на рис. 2.3, золото в основном выделяется из Au (I). Доля разряда золота из трехвалентного комплекса невелика, хотя Au (III) постепенно накапливается в электролите за счет анодного процесса и окисления  $\text{Au(CN)}_2$  кислородом воздуха.

Поведение трехвалентного комплекса золота при электроосаждении изучено значительно меньше, чем одновалентного. Так, А. Кнодлер исследовал выход по току в цианистых электролитах, содержащих трехвалентный комплекс золота. Данные помещены в табл. 2.1.

Высокие значения выходов по току (более 100 %) показывают, что на катоде вместе с трехвалентным золотом разряжается и одновалентное. Нагрев в течение 2 ч, а также электролиз при высокой температуре  $70^\circ \text{C}$  способствуют образованию одновалентного золота. Электролит при  $\text{pH} = 8$  более устойчив к высокой

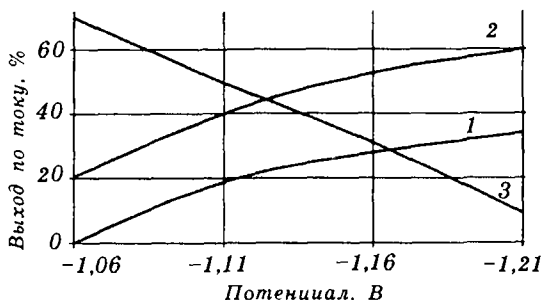


Рис. 2.3. Зависимость выхода по току от потенциала для трех процессов, протекающих в лимоннокислом электролите золочения:

1 —  $H_2$ ; 2 —  $Au^+$ ; 3 —  $Au^{3+}$

температуре при отсутствии  $K_2SO_3$ . Трехвалентный комплекс золота более устойчив при низких pH. Добавка  $K_2SO_3$  увеличивает количество одновалентного комплекса, о чем и свидетельствует выход по току. При изучении перехода  $[Au(CN)_4]^-$  в  $[Au(CN)_2]^-$  было обна-

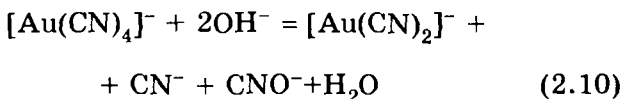
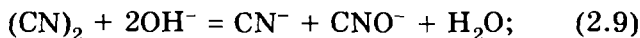
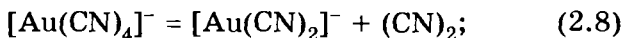
Таблица 2.1

Выход по току в цианистых электролитах, содержащих трехвалентный комплекс золота, %

Температура электролита, °С	Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	pH электролита					
		Без сульфита калия			С 2 г/л сульфита калия		
		11,9	11,9*	8,0	11,9	11,9*	8,0
20	0,2	68,6	257	67,3	83,2	230	116
	0,4	75,9	240	68,5	93,1	212	102
	0,6	83,2	155	77,8	90,2	146	107
	0,8	82,9	112	71,8	89,0	94,8	88,7
50	0,2	63,7	231	69,8	110	202	167
	0,4	79,0	267	79,5	127	238	146
	0,6	84,6	235	80,0	124	228	127
	0,8	86,6	171	83,2	121	166	121
70	0,2	121,0	258	67,3	195	189	191
	0,4	124,0	272	79,5	208	240	146
	0,6	121,0	200	81,6	190	231	126
	0,8	117,0	269	84,4	169	170	110

\* Электролит кипятили 2 ч. Выход по току рассчитывали на трехвалентное золото: концентрация  $Au^{3+}$  2,451 г/л.

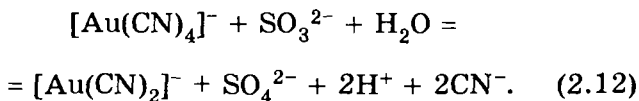
ружено, что скорость разложения тетрацианаурата в сильной степени зависит от рН. Согласно реакции



скорость ее разложения должна увеличиваться с увеличением концентрации  $\text{OH}^-$ , что и наблюдается на опыте. В нейтральных и кислых растворах никакого восстановления трехвалентного золота не происходило даже после нагрева. Обнаружено было также, что в присутствии металлического золота и свободного цианида трехвалентный комплекс золота быстро разлагается с образованием одновалентного по реакции



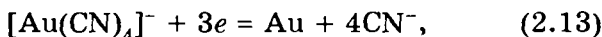
Поэтому в электролитах с трехвалентным комплексом золотые аноды применять не следует. Восстановление трехвалентного золота под действием  $\text{K}_2\text{SO}_3$  будет происходить только в том случае, если ионы  $\text{CN}^-$  будут уходить из реакции:



В щелочных электролитах наличие ионов  $\text{CN}^-$  сдвигает реакцию (2.12) справа налево, и восстановления не происходит. Восстановление может происходить только в кислых или слабокислых растворах, где свободный цианид существует лишь в небольших количествах в виде малодиссоциированной  $\text{HCN}$ .

Поляризация выделения золота из кислого и нейтрального электролитов находится в области более положительных потенциалов по сравнению с выделением

золота из одновалентных комплексов. При возрастании отрицательного потенциала от 0 до 350 мВ возрастает сила тока, которая затрачивается на восстановление  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$  до  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ . При дальнейшем повышении отрицательного потенциала наблюдается начало выделения золота, что связано с началом катодной реакции выделения золота из  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ :



которая идет с большим перенапряжением, чем реакция восстановления золота до одновалентного состояния.

Эти исследования позволили выяснить условия существования цианистых комплексов трех- и одновалентного золота, применяемых в настоящее время при электроосаждении золота.

Комплекс трехвалентного золота образуется при медленном добавлении раствора цианистого калия к калиевой или натриевой соли хлорного золота. Комплекс этот устойчив в кислой среде даже при нагреве. Восстановление его до одновалентного происходит при высоких рН и нагреве. В щелочных цианистых электролитах, работающих при температурах 60–70 °С и рН = 11 ÷ 12, трехвалентное золото может присутствовать только в начальный период их эксплуатации, в дальнейшем происходит его восстановление. Необходимым условием при работе электролитов на основе  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4]$  является применение высоких плотностей тока (1 А/дм<sup>2</sup> и выше), так как при более низких значениях плотности тока идет процесс восстановления  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ .

Составы электролитов были классифицированы Е. Паркером по кислотности (табл. 2.2). Ванны № 1 и № 2 являются типичными щелочными ваннами золочения, они могут применяться для получения подслоя под толстые покрытия или для осаждения декоративных покрытий золотом.

Электролит № 2 с добавками различных металлов, таких как никель, кобальт, серебро, медь или кадмий, обычно применяется для покрытия в ювелирной про-

Составы электролитов золочения, г/л

Компонент электролита	Номера электролитов ванн						
	1	2	3	4	5	6	7
Золото (в пересчете на металл)	2,0	1,0	8,0	4,0	22,0	8,0	15,0-30,0
Цианистый калий (свободный)	15,0	0,1-15,0	20,0	30,0	-	-	-
Двухзамещенный фосфат калия	15,0	15,0	20,0	30,0	-	30,0	-
Углекислый калий	-	-	20,0	30,0	-	-	-
Железистосинеродистый калий	-	-	-	-	200,0	-	-
Цитрат аммония	-	-	-	-	-	-	25,0-50,0
pH	11,0-11,5	10,0-11,5	11,0-11,5	11,0-11,5	-	6,5-7,5	5,0-7,0

мышленности. Электролит № 3 применяется для толстослойного золочения (до 1 мм). Электролит № 4 обычно применяется для ванн колокольного типа. Ванна № 5 — железистосинеродистая — применяется для скоростного золочения. Ванны № 6 и № 7 являются электролитами нейтрального и кислого золочения.

Основными компонентами щелочных электролитов являются золото в виде цианистого одновалентного комплекса  $K[Au(CN)_2]$  или  $Na[Au(CN)_2]$ , свободный цианистый калий и двухзамещенные фосфаты натрия. Иногда эти электролиты содержат еще карбонат и сульфит калия. Последний добавляется для восстановления трехвалентного золота, которое может присутствовать в свежеприготовленном электролите. Карбонаты и фосфаты играют роль электропроводных и отчасти буферных добавок. Все добавки к тому же вызывают повышение поляризации при осаждении золота и, таким образом, способствуют получению мелко-

кристаллических осадков. Щелочные ванны работают при высоких температурах. Если применять нерастворимые аноды, то можно работать и с натриевыми солями, так как при работе с растворимыми анодами на анодах образуется пленка плохо растворимой соли  $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ . Растворимость золотых комплексов понижается в присутствии свободного цианида и электропроводных добавок, поэтому применение концентрированных по золоту электролитов вызывает необходимость применения калиевых солей даже в случае работы с нерастворимыми анодами. Содержание золота в электролите в зависимости от назначения может колебаться от 0,5 до 15,0 г/л. Концентрация цианистого калия для получения гладких мелкокристаллических осадков должна соответствовать соотношению концентрации золота и свободного цианида 1 : 20. Золочение в стационарных ваннах во избежание больших потерь золота обычно производится в сравнительно бедных по содержанию золота электролитах. Обычно рекомендуется следующий состав:

золото — 2–3 г/л;

цианистый калий — 10–15 г/л;

углекислый калий — 30–50 г/л.

Плотность тока 0,13–0,14 А/дм<sup>2</sup>, температура раствора 60–70 °С.

Для получения покрытий большой толщины рекомендуется следующий состав:

дицианаурат калия — 15–25 г/л;

цианистый калий — 8–10 г/л;

углекислый калий — 100 г/л;

едкое кали — 1 г/л;

Плотность тока 2–4 А/дм<sup>2</sup>, температура раствора 55–60 °С.

Режимы в щелочных электролитах золочения ограничены по сравнению с кислыми и нейтральными электролитами. Катодная плотность тока находится в пределах 0,1–1 А/дм<sup>2</sup> в зависимости от концентрации золота. Температура электролита обычно поддерживается в пределах 55–70 °С, кроме того, желательна механическое перемешивание. Приготовление щелоч-

ных цианистых электролитов при отсутствии дицианаурата калия в основном заключается в приготовлении одновалентного комплекса золота: анодным растворением, растворением гремячего золота в цианистом калии и непосредственным растворением хлорного золота в цианистом калии.

*Анодное растворение.* При анодном растворении применяют пористые керамические диафрагмы для разделения катодного и анодного пространств. Диафрагму заполняют католитом — 3%-ным раствором едкого кали или 6–7%-ным раствором поташа; катоды — стальные стержни — завешивают в католит. В анодное пространство заливают анолит — раствор цианистого калия концентрации 20–30 г/л. В качестве анодов применяется чистое золото в виде пластин, завернутых в чехлы. Температура анолита 70 °С, напряжение на ванне 2–8 В — в зависимости от сопротивления диафрагм, анодная плотность тока 1–1,5 А/дм<sup>2</sup>. При анодном растворении золото переходит в раствор в виде цианистого комплекса  $K[Au(CN)_2]$ .

*Растворение гремячего золота в цианистом калии.* Гремячее золото получают осаждением из раствора хлорного золота добавлением аммиака. Хлорное золото получают растворением металлического золота в царской водке с последующим упариванием полученного раствора (на водяной бане). Хлорное золото разбавляют пятикратным количеством воды и переводят в гремячее добавлением 25 % аммиака из расчета 10 мл  $NH_4OH$  на 1 г Au с последующим нагревом раствора для удаления избытка аммиака. Осадок гремячего золота состава  $Au(NH_3)_3(OH)_3$  отстаивают, промывают на фильтре горячей водой (нельзя высушивать, осадок взрывоопасен!) и затем с фильтра переносят в раствор цианистого калия (15–20 г/л), в котором он легко растворяется.

*Непосредственное растворение хлорного золота.* Раствор хлорного золота нейтрализуют раствором поташа до прекращения выделения пузырьков  $CO_2$ , и в нейтрализованный раствор добавляют цианистый калий из расчета 3–4 г на 1 г золота. Для приготовления



электролитов рекомендуется использовать химически чистый цианистый калий, в случае использования технического цианистого калия его рекомендуется обработать активированным углем и, если возможно, прокипятить в течение 1–2 ч, после этого его фильтруют, и он готов к употреблению.

Корректирование щелочных цианистых электролитов, благодаря работе с растворимыми анодами, не составляет трудностей. В процессе работы благодаря 100%-ному анодному выходу по току происходит накопление золота, так как катодный выход по току составляет 70–90 %. Но этого можно избежать, если часть растворимых анодов заменить нерастворимыми (угольными или из коррозионно-стойкой стали), подобрав соотношение площадей так, чтобы количество растворенного золота равнялось осажденному. Цианистый калий добавляют в ванну ежедневно по результатам анализа. В электролите золочения, так же как и в электролитах серебрения, происходит разложение цианистого калия с образованием карбонатов. Накопление карбонатов в электролитах золочения, как отмечают многие авторы, отрицательно влияет на структуру и внешний вид покрытия. Для удаления избытка карбонатов в качестве осаждающих агентов предлагаются цианид бария и кислый фосфат кальция. При этом осаждение надо проводить из горячего раствора с последующим медленным охлаждением и фильтрацией. Сильное влияние на качество покрытия оказывают примеси металлов, которые в процессе работы накапливаются в электролите так, что иногда превышают концентрацию золота. Эти примеси накапливаются в результате растворения основы, причем наличие таких металлов, как свинец, мышьяк или сурьма, в количестве большем, чем 1 г/л, вызывают образование темных губчатых осадков. Накопление меди ведет к осаждению ее с золотом и получению покрытия розового цвета. При покрытии серебра или посеребренных деталей в электролите накапливаются ионы серебра, которые также легко соосаждаются с золотом. При содержании серебра

в покрытии до 5 % оно становится полублестящим и твердым, при большем содержании серебра в покрытии оно приобретает зеленоватый оттенок. Серебро легко удаляется из ванны проработкой током при плотности 0,02–0,05 А/дм<sup>2</sup> с энергичным перемешиванием.

В свежеприготовленном электролите золочения наблюдаются аномалии как в катодном, так и в анодном процессах. Особенно это касается выходов по току, поэтому на практике свежеприготовленный раствор разбавляют электролитом, уже работающим в течение некоторого времени. Отмеченные аномалии можно объяснить, если учесть, что при приготовлении золотого электролита за исключением анодного растворения всегда может образоваться некоторое количество трехвалентного комплекса золота. Катодный выход по току ниже, так как часть тока расходуется на восстановление трехвалентного комплекса золота. Анодные выходы по току будут выше, так как на аноде протекает реакция химического взаимодействия  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$  с металлическим золотом — растворения анода



По мере работы электролита трехвалентный комплекс восстанавливается, и процессы на аноде и катоде стабилизируются. Чтобы уменьшить влияние примесей неблагородных металлов, рекомендуется повысить концентрацию цианистого калия в электролите до 25 г/л, тогда эти металлы не смогут соосаждаться с золотом. Кроме золочения в стационарных условиях используют золочение мелких деталей в колокольчике из следующего электролита:

золото — 4 г/л;

цианистый калий (свободный) — 20–25 г/л.

Начальная катодная плотность тока 0,25–0,4 А/дм<sup>2</sup>, температура электролита 60–70 °С, средняя толщина золочения 1 мкм за 10 мин, анод — угольная пластина.

Электролиз ведут до выработки золота. Перед каждой загрузкой деталей в электролит добавляется необ-

ходимое количество золота для осаждения в виде концентрата. Добавка производится в два приема. Электролиз ведут до начала вспенивания электролита, затем плотность тока снижают до 0,03–0,05 А/дм<sup>2</sup>, что обеспечивает полноту осаждения всего золота. Эта технология исключает перерасход золота на детали. Отклонения от заданной толщины не выходят за пределы допустимых границ. Последующая голтовка деталей со стальными шариками в растворе мыла производит уплотнение покрытия, и оно приобретает полублестящий вид. Этот метод может применяться также для регенерации и утилизации электролитов.

Кислые и нейтральные электролиты (табл. 2.3) содержат кроме основного компонента — комплексной соли золота — еще обязательно органические

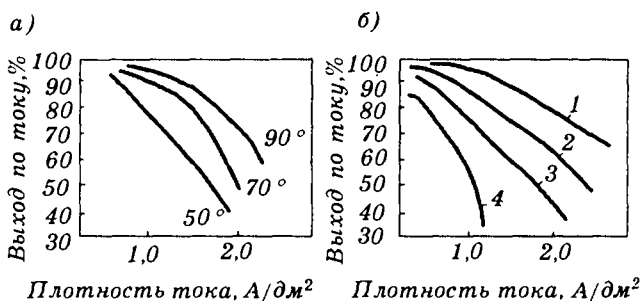
Т а б л и ц а 2.3

Составы кислых и нейтральных электролитов золочения, г/л

Компонент электролита и режим электролиза	Номера электролитов					
	1	2	3	4	5	6
Днцианаурат калия	1–100	8,0	16,0	2,5–3,5	14–15	7–9
Вторичный фосфат аммония	5–500	–	–	–	–	–
Вторичный фосфат калия	5–500	–	–	–	–	35–40
Цитрат натрия	–	80	135	–	–	150–170
Лимонная кислота	–	80	55	80–100	60–80	20–25
Диметилгидразин	–	–	5,0	–	–	–
Никель (в пересчете на металл)	–	–	–	3,0–3,5	–	–
Цинк (в пересчете на металл)	–	–	–	0,2–0,3	–	–
Сульфат калия	–	–	–	–	35–40	–
Трилон Б	–	–	–	–	25–30	–
pH электролита	5,2–5,8	3,6	4,2	4,0–5,0	5,0	6,0–7,0
Температура, °С	70–75	20	70	70	30–40	60
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	0,1–1,5	1	0,2	0,3–0,4	0,5–0,6	0,3–0,5

кислоты и их соли или фосфорную кислоту и ее соли, а также добавки неблагородных металлов, таких как Ni, Co, Cu, Zn, Sn и др. Во всех электролитах допустимая плотность тока, позволяющая работать с высоким выходом по току, зависит от температуры и концентрации золота в электролите (рис. 2.4).

Чем выше температура и концентрация золота, тем выше допустимая плотность тока. Необходимо отметить, что все свойства осадков, полученных из кислых электролитов, а особенно внутренние напряжения, выше, чем из щелочных электролитов, правда внутренние напряжения с повышением температуры уменьшаются. Температура электролита, по данным Э. З. Напуха, играет очень важную роль: исследования пористости золотых покрытий показали, что по пористости покрытие толщиной 1 мкм, полученное из электролита при 60 °С, соответствует покрытию толщиной 3 мкм, полученному из электролита при 20 °С. Покрытия толщиной 3 мкм, полученные при оптимальных условиях, способны защитить основу в травильных растворах. Пористость золотых покрытий снижается с увеличением концентрации лимонной кислоты, но при этом необходимо помнить, что для нормальной работы электролита и для получения хороших незагрязненных покрытий сле-



**Рис. 2.4.** Влияние плотности тока при различной температуре электролита (а) и различной концентрации золота (б) в растворе:

1 — 13,7 г/л; 2 — 6,8 г/л; 3 — 3,4 г/л; 4 — 1,7 г/л

дует электролиз вести при значительном снижении токовой нагрузки до 0,04–0,05 А/дм<sup>2</sup>.

Данные по влиянию всех перечисленных факторов представлены в табл. 2.4. По данным Э. З. Напуха, хорошее качество покрытия получается положительное потенциала — 0,7 В; при сдвиге потенциала в отрицательную сторону покрытие становится более шероховатым и темным. Эти электролиты при периодической очистке активированным углем могут эксплуа-

Т а б л и ц а 2.4

Зависимость выхода по току (ВТ), %, скорости осаждения (СО), мкм/ч, пористости покрытий (ПП) от потенциала осаждения, рН электролита и концентрации лимонной кислоты при элолении

Параметр	Потенциал, В							
	-0,60	-0,65	-0,70	-0,75	-0,80	0,85	-0,9	-1,00
<i>Лимонная кислота 0,2 М (40 г/л)</i>								
При рН 4,0:								
ВТ	15	10	10	29	42	36	42	34
СО	0,34	0,41	0,75	2,18	5,2	6,5	8,5	12
ПП	5	1,43	2,28	2,36	2,35	1,54	0,42	—
При рН 5,0:								
ВТ	60	55	54	66	80	70	65	55
СО	0,22	0,4	0,69	2,13	5,5	5,4	5,2	5,0
ПП	—	8,0	4,7	6,7	1,0	0,76	1,05	0,62
При рН 5,5:								
ВТ	65	79	89	97	100	92	100	88
СО	0,25	0,4	0,97	3,4	6,44	8,2	7,9	8,1
ПП	8,0	3,33	0,8	0,83	0,83	—	0,7	0,3
<i>Лимонная кислота 0,5 М (100 г/л)</i>								
При рН 4,0:								
ВТ	52	46	69	81	60	44	32	22
СО	0,3	0,47	0,9	2,86	5,0	5,7	5,6	8,8
ПП	9,8	7,3	6,9	3,5	1,8	2,3	1,06	—
При рН 5,0:								
ВТ	74	68	69	87	71	73	60	35
СО	0,3	0,54	0,85	2,78	6,8	6,15	5,9	11,6
ПП	16,0	14,5	10,0	7,2	2,6	0,35	0,59	0,18
При рН 5,5:								
ВТ	87	81	91	98	92	92	80	49
СО	0,39	0,51	1,3	2,85	5,24	6,8	6,16	7,5
ПП	14,5	13,3	7,25	2,8	3,9	1,66	0,6	0,05

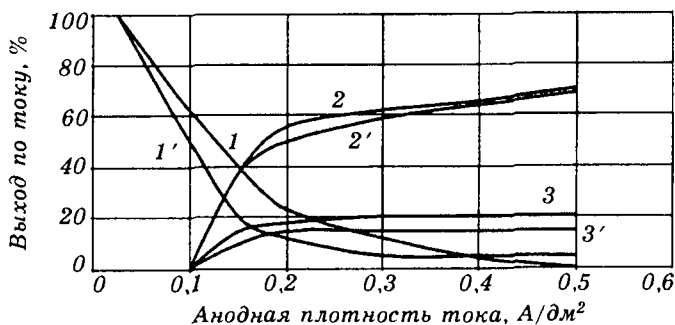
тироваться без регенерации в течение 3–4 лет. По данным того же автора, добавки к цитратному электролиту трилона Б и сульфата калия (электролит номер 5 табл. 2.3) значительно стабилизируют работу электролита и улучшают параметры покрытия, такой электролит может эксплуатироваться даже при комнатной температуре с той же пористостью, что и электролит без добавок, но работающий при 60 °С.

В электролите с добавками повышается выход по току, а следовательно, и скорость наращивания покрытия. Так, в электролите номер 5 (табл. 2.3) получают 1,5–2 мкм за 5 мин.

Лимоннокислые электролиты золочения завоевали широкую популярность у потребителей благодаря высоким физико-химическим свойствам золотых покрытий. Для сварки и пайки многих элементов приборов используют золотые покрытия чистотой 99,9 %, что очень трудно получить из кислого электролита. Так, по данным К. С. Юодказиса покрытие из цитратного электролита содержит до 0,02 % углерода и столько же кислорода и азота (из-за разложения лимонной кислоты или других органических соединений). Поэтому для получения необходимого качества покрытия следует использовать реактивы высокого класса чистоты (или производить их перекристаллизацию), а также не допускать пребывания деталей в ванне без тока. Необходимо также использовать ванну предварительного золочения с пониженным до 0,5 г/л содержанием золота. Лучше всего процесс вести в области значений рН ближе к нейтральным 6–7, а поддерживать рН следует с помощью фосфатов (если необходимо, то можно использовать и фосфорную кислоту). Рекомендуемый этими авторами состав электролита приведен в табл. 2.3 (электролит номер 6).

Кроме того, для цитратных электролитов чрезвычайно важен анодный процесс, в результате которого и накапливаются примеси — продукты разложения лимонной кислоты. Г. А. Курноскин в качестве анодов предлагает только платиновые или золотые аноды. Платиновые аноды предпочтительнее, так как

золотые аноды незначительно, но растворяются в этом электролите и на них тормозятся анодные процессы. Использование анодов из коррозионно-стойкой стали недопустимо из-за их растворения, что влечет за собой загрязнение электролита ионами никеля и железа. На основании исследования анодной поляризации и анодных выходов по току (рис. 2.5) авторы считают, что оптимальной анодной плотностью тока в ванне золочения является  $0,3-0,4 \text{ А/дм}^2$ , т. е. отношение  $S_a : S_k$  должно быть в пределах  $1,5-1,0$ . При таком режиме расход лимонной кислоты будет минимальным, так как основной ее расход при более низких значениях плотности тока идет на поддержание рН электролита, поскольку в процессе работы происходит сильное подщелачивание прикатодного пространства из-за низкого выхода по току. При предложенном режиме снижается катодный выход по току — на 20–25 % из-за перехода Au (I) в Au (III) и частичного разряда Au (III) на катоде, но для небольшого объема работ по Au это не очень важно. Данные Е. А. Ефимова также подтверждают, что при увеличении продолжительности электролиза выход по току окисления лимонной кислоты падает. Так, при увеличении продолжительности электролиза от 1 до 15 выход по току падает с 19 до 6 %; такое



**Рис. 2.5.** Анодный выход по току для золотых и платиновых анодов в лимоннокислом электролите золочения: 1 — окисление лимонной кислоты; 2 — выделение кислорода; 3 — переход Au (I) в Au (III); кривые со штрихом относятся к платиновому аноду

падение, по-видимому, в основном можно связать с накапливающимися продуктами разложения лимонной кислоты, которые тормозят дальнейшее окисление цитрат иона.

Приготовление кислых и нейтральных электролитов также имеет свои особенности. Если нет возможности купить дицианаурат калия, то комплексный цианид золота, необходимый в электролите для кислых и нейтральных электролитов, готовится путем растворения гремучего золота в цианистом калии. Избыток свободного цианида в полученном комплексе не должен быть больше 0,3 г/л, так как иначе наблюдается повышенная напряженность в осадках. Отдельно готовят раствор органической кислоты, который нейтрализуют 10%-ным раствором щелочи до нужного рН. Соли никеля, кобальта или других металлов отдельно растворяют в воде и добавляют в нейтрализованный раствор, после этого вводят растворенный комплекс золота. Для электролитов с низким значением рН обязательна нейтрализация органической кислотой перед сливанием всех растворов, так как возможно разложение одновалентного цианистого комплекса золота, поскольку последний стоек только при рН не ниже 3. Такие электролиты работают с нерастворимыми анодами, и поэтому концентрация золота падает; нормальная работа ванны возможна только при снижении содержания золота до 1,0–1,5 г/л, после чего осадки становятся матовыми. После корректировки электролита и доведения концентрации золота до 2,5–3,5 г/л электролит начинает работать нормально. При концентрации золота в электролите выше 5 г/л получают напряженные растрескивающиеся осадки. Содержание присадок металлов меняется мало, концентрацию органической кислоты определяют измерением рН; при его повышении добавляют органическую кислоту в виде концентрированного раствора. После корректировки ванны качество покрытия улучшается.

В кислых электролитах золочения, работающих при рН < 4, железо может вытравливаться из основы



(инвар, пермаллой) со скоростью  $0,045 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{г})$  (по данным В. Н. Флёрова) и постепенно переходить в  $\text{Fe}^{3+}$ . При этом появляется брак на золоте в виде шероховатости, рыжих пятен и точек. Освободиться от железа рекомендуется в виде гидроксидов.

Произведения растворимости железа следующие:

$$\text{Pr}_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = 1,6 \cdot 10^{-14};$$

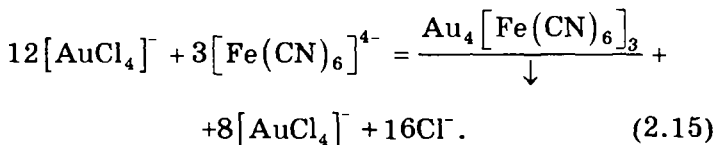
$$\text{Pr}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 1,1 \cdot 10^{-36}.$$

При рН гидратообразования трудно осадить железо в виде гидратов из-за комплексообразования в растворе, поэтому рекомендуется электролит обработать 30%-ным раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$ , затем раствор подщелачивают до  $\text{pH} = 5 \div 6$ ; при этом  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  почти полностью выпадает в осадок. Затем осуществляют фильтрацию, промывку осадка, и электролит после корректировки возвращают в эксплуатацию.

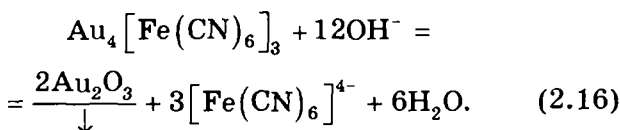
## 2.2. НЕЦИАНИСТЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ЗОЛОЧЕНИЯ

Из бесцианистых электролитов нашел промышленное применение железистосинеродистый электролит золочения. Готовят этот электролит кипячением хлорного золота с  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  и поташем. В электролитах присутствует золото в виде цианистого комплекса, но вопрос о валентности золота до сих пор остается дискуссионным. Роль  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  при приготовлении заключается в том, чтобы перевести малоустойчивый железистосинеродистый комплекс в форму трехвалентного цианистого комплекса. При этом освобождается двухвалентное железо, которое постепенно образует нерастворимые соединения. Состав и цвет осадков зависят от соотношения  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{HAuCl}_4$  и рН раствора. В зависимости от этого соотношения осадки получают различных цветов: желтого, коричневого, зеленого или синего. Если добавлено менее  $1/3$  эквимольного ко-

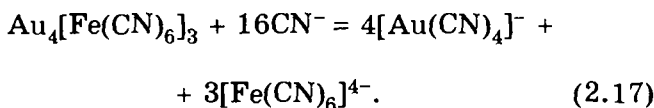
личества  $K_4[Fe(CN)_6]$ , то выпадает желтый осадок  $Au_4[Fe(CN)_6]_3$ , не растворимый в воде и кислотах:



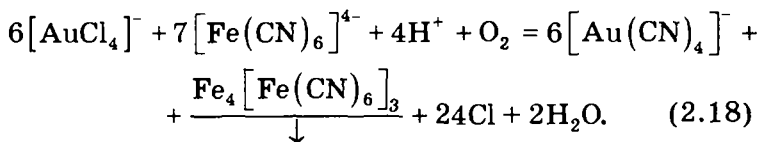
При добавлении щелочи желтый осадок темнеет, по-видимому, образуя окись золота:



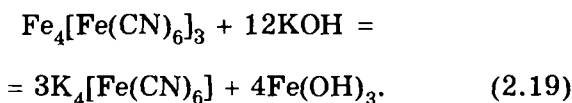
Но этот же желтый осадок может растворяться в избытке цианистого калия:



Если же золотохлористоводородную кислоту кипятят больше, чем с эквимольным количеством  $K_4Fe(CN)_6$ , то образуется синий осадок:



Если к этому осадку добавить щелочь, то образуется гидроксид железа, а золото в растворе будет находиться в виде трехвалентного цианистого комплекса:

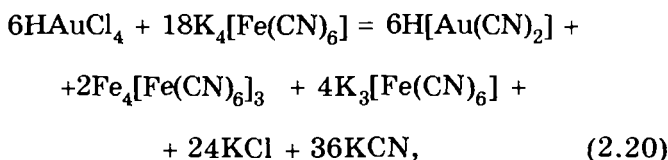


Все эти процессы ускоряются кипячением.

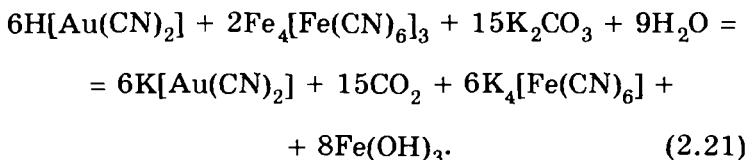
В зависимости от рН раствора будет иметь место та или иная реакция. Если  $\text{pH} < 6$  и имеется избыток  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , то образовавшиеся ионы  $\text{Fe}^{3+}$  по реакции (2.18) будут образовывать берлинскую лазурь; если  $\text{pH} > 6$ , то из берлинской лазури по реакции (2.19) будет образовываться гидрат окиси железа. Из всего вышеприведенного следует, что на каждый моль золота требуется  $2/3$  моля  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  и избыток его необходим только при работе с растворимыми анодами и при высоких плотностях тока. При работе с нерастворимыми анодами в электролите постепенно накапливается цианистый калий, причем на каждый моль золота выделяется 4 М KCN.

При приготовлении электролита по вышеприведенным реакциям с  $\text{pH} < 6$  существование трехвалентного комплекса золота вполне обоснованно, так как при этих значениях рН он устойчив даже при кипячении. Кипячение раствора после его подщелачивания может вызвать разложение трехвалентного комплекса до одновалентного.

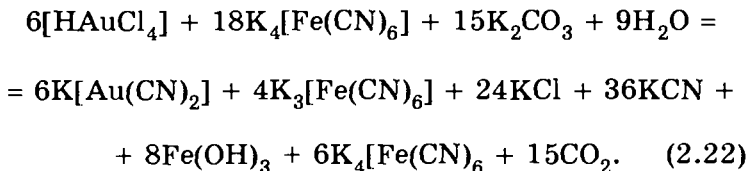
В. Л. Хейфец предлагает другой способ приготовления железистосинеродистого электролита — кипячение в щелочной среде, где трехвалентный комплекс золота существовать не может:



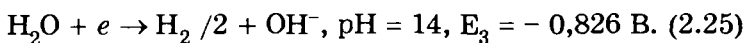
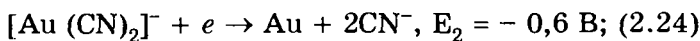
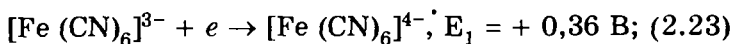
а при добавлении поташа



Суммарная реакция:



Из приведенной схемы ясно, что отношение  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  к  $\text{HAuCl}_4$  составляет 3 : 1. Исходя из состава электролита предполагается протекание следующих реакций на катоде:



Поляризационные кривые, снятые в этом электролите (рис. 2.6) имеют две площадки, соответствующие реакциям (2.24) и (2.25).

В железистосинеродистом электролите низкие значения выхода по току связаны с восстановлением  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  по реакции (2.22) и (2.23). Увеличение выхода по току в железистосинеродистом электро-

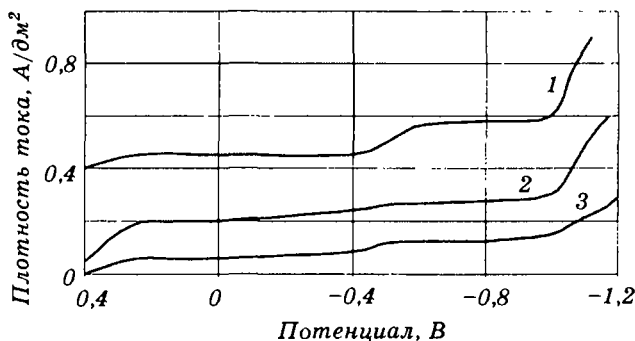
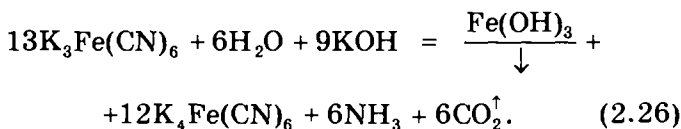


Рис. 2.6. Поляризационные кривые золота в железистосинеродистом электролите золочения при различных концентрациях золота:

1 — 15,0 г/л; 2 — 5,0 г/л; 3 — 1,7 г/л

лите возможно при кипячении электролита, при этом уменьшается количество  $K_3Fe(CN)_6$ , так как в щелочных растворах при  $70^\circ C$  происходит разложение  $K_3Fe(CN)_6$ :



Увеличить выход по току и поднять плотность тока позволяет реверсирование тока с соотношением катодного и анодного периодов 13 : 1, при этом плотность тока можно поднять до  $1,6 \text{ А/дм}^2$ . Покрытия получаются светлыми, гладкими, имеют повышенную твердость и отражательную способность. Такие же результаты дает наложение асимметричного тока на постоянный. Железистосинеродистые электролиты, применяемые на практике, имеют различные составы в зависимости от содержания золота (табл. 2.5).

Добавки в электролит номер 3 роданистого калия и сегнетовой соли применяются для осаждения с растворимыми анодами и с использованием реверса. Корректировка электролитов, работающих с нерастворимыми анодами, заключается в добавлении концентрата, приготовленного так же, как и обычный электролит. Четвертый электролит применяют для получения толстых осадков. Ванна номер 5 является этилендиаминовым электролитом, в который золото вводится в виде сульфитного комплекса, причем покрытия получаются зеркально блестящие, но более пористые, чем из цианистого электролита. На практике этот электролит из-за этилендиамина не может быть применен.

Попытки получить новые нецианистые комплексы золота продолжаются. Найдено, что золото образует комплексы смешанного типа на основе сульфита золота с этилендиаминтетрауксусной кислотой (EdTA), с нитрилтриуксусной кислотой (NTA), с ок-

Составы нецианистых электролитов золочения, г/л

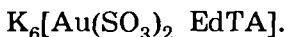
Компоненты электролитов	Номера электролитов									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Золото в пересчете на металл в виде дицианаурата калия	-	-	4,0	25-40	-	5-7	10	10	-	-
Золото (в пересчете на металл в виде сульфитного комплекса)	-	-	-	-	3-5	-	-	-	10	-
Золото (в пересчете на металл в виде сульфитноэтилендиаминтетрауксусного комплекса)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10
Золотохлористоводородная кислота	2,6	50	-	-	-	-	-	-	-	-
Железистосинеродистый калий	15,0	200	200	-	-	-	-	-	-	-
Углекислый калий	15,0	50	65	-	-	-	-	-	-	-
Роданистый калий	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-
Сегнетова соль	-	-	60-70	-	-	-	-	-	-	-
Хлористый натрий	-	-	-	10-30	-	-	-	-	-	-
Серная кислота	-	-	-	10-20	-	-	-	-	-	-

Соляная кислота	-	-	~	20-50	-	-	-	-	-	-
Двухзамещенный фосфат калия или аммония	-	-	-	-	-	20-30	-	60	-	40
Этилендиамин	-	-	-	-	30-90	-	-	-	-	-
Натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты	-	-	-	-	-	20-40	-	-	40	100
Сульфат аммония	-	-	~	-	10	-	-	-	-	-
Сульфит калия или натрия	-	-	~	-	-	-	-	3	75	-
Сульфат калия или натрия	-	-	~	-	10	20-75	-	-	40	-
Лимоннокислый натрий	-	-	-	-	-	-	70	-	-	-
Однозамещенный фосфат аммония	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-
Лимонная кислота	-	-	~	-	-	-	30	-	-	-
Борная кислота	-	-	~	-	-	-	-	35	-	-
pH электролита	-	-	~	-	-	8,2-8,5	5,5	5,5	9,0	9,0
Температура электролита, °C	18-25	70	50-60	70	40	65-70	40-60	40-60	40-60	40-60
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	0,1	4-6	0,2-0,3	До 10	0,8	0,2-0,4	0,4-1,0	0,4-1,0	0,5-1,0	0,5-1,0

## Выравнивающая способность нецианистых электролитов золочения

Номер электролита	Катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Выравнивающая способность	Номер электролита	Катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Выравнивающая способность
1	0,4	+0,02	3	0,4	0,18
	1,0	-0,02		0,4	-0,30
2	0,4	-0,06	4	0,4	+0,51
	1,0	-0,12		1,0	+0,44

сиэтилиминодиуксусной кислотой. Получающиеся комплексы имеют структуру хелатного типа. Наибольшая стойкость отмечена для комплекса золота с  $\text{EdTA}$   $K_n = 10^{-23}$



На его основе и создан электролит, состав которого представлен в табл. 2.5 под номером 6. Электролит устойчив, отличается высокой катодной поляризацией, скорость осаждения в нем 7–14 мкм/ч. Выравнивающая способность (табл. 2.6) нецианистых электролитов золочения рассмотрена в работе Г. И. Ефимова. Выравнивающая способность исследовалась при плотности тока 0,4 и 1,0 А/дм<sup>2</sup> и температуре 60 °С.

Цитратный электролит номер 1 обладает при малых плотностях тока слабым положительным выравниванием. Фосфатный электролит номер 2 имеет слабое отрицательное выравнивание. Сульфитный электролит номер 3 имеет отрицательное выравнивание, усиливающееся с увеличением плотности тока. Сильным положительным выравниванием обладает сульфитотрилонатный электролит номер 4, из которого получают мелкозернистые покрытия высокой степени чистоты — 99,8 %.



### 2.3. ЭЛЕКТРОЛИТЫ БЛЕСТЯЩЕГО ЗОЛОЧЕНИЯ

До конца выявить роль блескообразователей в процессе золочения до сих пор не удастся. Это связано с недостаточностью экспериментальных данных о влиянии различных добавок на кинетику катодного процесса. Анализируя те данные, которые имеются в литературе, можно сделать заключение, что в основном все блескообразующие добавки (как органического, так и неорганического происхождения) затрудняют процесс разряда золота. Так, Б. С. Красиков при электроосаждении блестящего сплава золото—медь из электролита, содержащего тиомочевину, обнаружил увеличение катодной поляризации золота. Е. Рауб установил, что этилксантат калия затрудняет процесс разряда золота. Такое же торможение процесса наблюдается в присутствии небольших количеств серебра в электролите.

В патентной литературе предложено большое количество составов электролитов блестящего золочения, некоторые из них приведены в табл. 2.7.

Большое количество патентов и ссылок имеется на применение в качестве добавки внутрикомплексных соединений никеля или кобальта. Например, из электролита номер 2 (табл. 2.7) при введении 1–5 г/л внутрикомплексного соединения никеля с аминополикарбонической кислотой (нитрилтриуксусной, этилендиаминтетрауксусной и т. д.) или их солей можно получить довольно чистое покрытие, содержащее 99,8 % золота. В приведенном примере используются нерастворимые аноды из платины или золота. Показатель pH регулируют органической кислотой того комплекса, который применяют, или алифатическими кислотами с 2–8 атомами углерода, такими, как муравьиная, уксусная, лимонная, винная, молочная, глюконовая или цитраконовая и др.; можно использовать смеси этих кислот.

Соли металлов группы железа часто осаждаются вместе с золотом. Для получения чисто золотого

Составы электролитов для блестящего золочения

Компоненты электролита и режим электролиза	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Золото (в пересчете на металл)	6	-	-	8	-	-	-	-	-	-	2-8
Дицианаурат калия	-	5-25	4-20	-	4-32	8	1100	75	0,25-1,0	4	-
Цианистый калий	100	-	-	90	30-120	90	1	-	-	-	-
Тиосульфат натрия	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Комплексное соединение кобальта или никеля с ЭДТА	-	20-30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Серебро (в пересчете на металл)	0,12	-	0,025-0,3	3	-	-	-	-	-	-	-
Калий сульфат	-	-	5-100	-	-	-	-	-	-	-	-
Кали едкое	-	-	-	-	15-45	-	-	-	-	-	-
Сурьма (в пересчете на металл)	-	-	-	-	0,15-1,2	-	-	-	-	-	-
Многоатомный спирт	-	-	-	-	7,5-45	-	-	-	-	-	-

Сульфированное масло, мл/л	-	-	-	-	2,3-22,5	0,5-25	-	-	-	-	-
Сернокислый ни- кель	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-
Триэтаноламин	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-
Фосфорнокислый аммоний	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-
Фосфорнокислый калий	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-
Тиомочевина	-	-	-	-	-	-	-	200	-	-	-
Йодистое соедине- ние калия	-	-	-	-	-	-	-	60	-	-	-
Цитрат щелочного металла (или ли- монная кислота), блескообразователь (дицианамид + мас- ляная кислота)	-	-	-	-	-	-	-	-	400	-	80 [0,9-1,0]
Титан (в пересче- те на металл)	-	-	-	0,12	-	-	-	-	-	-	-
Селен (в пересчете на металл)	-	-	-	0,12	-	-	-	-	-	-	-
pH электролита	-	6,5-7,0	-	-	11,5-13,7	-	5,2-5,8	1	3-8	3-4	4,5-5,5
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	0,1-0,2	До 6,5	0,1-0,5	До 0,5	0,2-0,65	0,1-0,6	0,8	4,0	-	1,5	0,3-0,4
Температура электролита, °С	20-25	15-35	До 45	-	20-30	До 40	70-75	50	20 -100	46	30-35

покрытия в электролит предлагают вводить оксала-тионы (щавелевую кислоту), которые регулируют количество соосаждаемого металла. При концентрации щавелевой кислоты в электролите 3,2 г/л соосаждение металлов поддается регулированию, при концентрации 12,8 г/л оно полностью подавля-ется.

В качестве блескообразователя применяют соеди-нения серебра в нейтральных электролитах (номе-ра 1, 3 и 4, табл. 2.7). Такие электролиты мало чувствительны к присутствию посторонних ионов. Обычно для увеличения электропроводности элект-ролита в раствор добавляют соли калия в виде суль-фатов, фосфатов, нитратов, цитратов, тартратов, лактатов, бензосульфататов. Кроме соединений се-ребра в электролите часто присутствуют и ионы других металлов (никеля, кобальта), правда, покры-тия становятся более хрупкими, хотя и более блес-тящими. В качестве комплексообразователя для серебра используют органические соединения типа этилендиаминтетрауксусной кислоты или амины (пиридин, диэтаноламин и др.). Добавление солей титана делает покрытие более блестящим и менее зеленым. Зеркально-блестящими становятся покры-тия, если кроме солей титана еще присутствует се-лен, тогда покрытия приобретают цвет золота. Осо-бенно хорошие результаты получаются, если титан в электролит вводится в виде соединений с органи-ческими веществами типа многоатомных спиртов или алифатических аминоспиртов, сообщающих устойчивость соединениям титана, причем чем боль-ше групп ОН, тем более устойчиво такое соедине-ние.

Соединения сурьмы также могут служить блес-кообразующими добавками (электролит номер 5, табл. 2.7). Причем соединения сурьмы вводят вме-сте с многоатомными спиртами и поверхностно-ак-тивными соединениями, и тогда получают бледно-желтые зеркально-блестящие покрытия. Сурьма в электролит может вводиться в виде окиси сурьмы,

тартрата и других соединений. Многоатомными спиртами могут быть глицерин, сорбит, диэтиленгликоль и др., поверхностно-активными соединениями — сульфированное касторовое (ализариновое) масло.

Блестящие золотые покрытия, не тускнеющие при температуре 190 °С и хорошо паяющиеся, можно получить из электролита, где блескообразователем служил продукт реакции ацетонил-ацетона с сероуглеродом в щелочном растворе.

Все рассмотренные электролиты работают в области  $\text{pH} = 3 \div 6$  — это кислые электролиты, они отличаются безвредностью и стабильностью. В электролит всегда вводятся различные добавки, взаимодействующие с продуктами разложения цианидов — это либо органические кислоты, либо слабые неорганические, такие как фосфорная или пиррофосфорная кислоты. Вместо неорганических кислот можно применять их соли (например, электролит номер 7, табл. 2.7). Покрытия из этого электролита получают твердыми. Изменяя плотность тока, с учетом концентрации золота можно получать от матовых до зеркально-блестящих покрытий.

Из сильно кислых растворов при  $\text{pH} = 1$  (электролит номер 8, табл. 2.7) готовят очень хорошие по качеству покрытия, мелкокристаллические и полублестящие — из электролита, содержащего в значительных количествах тиомочевину либо ее алкил- или арилпроизводные.

Для покрытия печатных плат предложен цитратный электролит, не разрушающий фоторезисты (например, номер 9, табл. 2.7), покрытие при этом получается хорошо сцепленное с основой и практически беспористое.

Твердые покрытия получают из электролита с добавкой никеля (номер 10). Электролит номер 11 позволяет получать чисто золотые покрытия с пониженной пористостью и зеркально-блестящие.

Блестящие покрытия золотом можно получить, производя электрополировку золотого покрытия в

различных электролитах. Растворы, содержащие цианиды, ферроцианиды, фосфат натрия, находят малое применение, так как при них требуется много времени на электрополировку.

В настоящее время существуют более производительные электролиты, содержащие производные церулеина или лучше производные церулеиновой сульфокислоты. Дополнительно в растворы вводят тиомочевину или ее производные. Режим работы: анодная плотность тока 30–180 А/дм<sup>2</sup>, напряжение до 20 В, температура 40–70 °С, время электрополировки 10–20 с.

Другие электролиты позволяют работать при комнатной температуре и содержат фосфорную (718 г/л) и молочную (74 г/л) кислоты, пропиловый спирт (168 г/л) и ионы хлора (26 г/л), причем ионы хлора вводят в виде соляной кислоты, хлорного железа и хлористого алюминия. Напряжение 5–7 В, плотность тока 20–50 А/дм<sup>2</sup>, время электролиза 5 мин, потери драгоценного металла невысоки — 3–6 %, при этом поверхность получается ровная и блестящая.

По данным японского патента очень производительный электролит электрополирования имеет следующий состав:

цианистый калий — 15 г/л;

двухромовокислый калий — 15 г/л;

углекислый калий — 15 г/л.

Температура электролита 70–90 °С, анодная плотность тока 200–400 А/дм<sup>2</sup>, напряжение на ванне 5–20 В, время работы — 5 с.

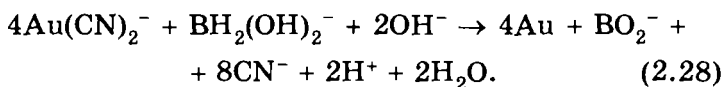
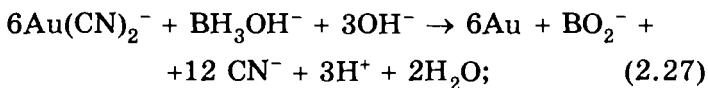
## 2.4. ЗОЛОЧЕНИЕ БЕЗ ТОКА

В технике до настоящего времени применяется метод золочения погружением деталей в раствор за счет взаимного вытеснения золота металлом изделия (иммерсионное золочение), при этом образуются тонкие слои золота. В основном этот

метод применяется для мелких изделий. Обычно такие покрытия малопористы, а если применять еще и различные восстановители, то возможно получение покрытия различной толщины в зависимости от времени золочения. Составы таких растворов приведены в табл. 2.8.

Ванны для такого золочения обычно готовят из коррозионно-стойкой стали или стекла, и выдержка изделий в зависимости от толщины покрытий от нескольких секунд до 5 мин. Состав электролита номер 5 приведен для контактного золочения: раствор заливают в глиняную диафрагму, вставленную в сосуд, содержащий 20%-ный раствор хлористого натрия. В этот раствор погружают цинковый электрод и соединяют его с золоченой деталью; при этом температура около 70 °С.

Химическое золочение Ni, Co, Cu, Ag и коваровых подложек осуществляется из электролита номер 6, скорость осаждения 1,5 мкм/ч. Исследуя механизм осаждения Au из этого раствора, Е. А. Ефимов с сотрудниками, показали, что химическое золочение имеет электрохимический механизм. Реакция протекает путем обмена электронами через материал подложки. Проведенные аналитические измерения показали, что восстановление золота ближе всего к следующей реакции:



Аналитические определения показали превышение опытных данных над расчетными на 20–35 %. Выделяющийся в процессе золочения  $\text{H}_2$  образуется за счет гидролиза  $\text{VH}_4^-$ , а не в результате окислительно-восстановительной реакции.

Концентрации щелочи и цианида имеют оптимальные значения, выше которых процесс хими-

Таблица 2.8

## Составы электролитов химического золочения

Компонент электролита и режим электролиза	Номера электролитов					
	1	2	3	4	5	6
Хлорное золото	0,6	-	-	-	-	-
Хлорид золота	-	0,79	-	-	-	-
Цианаурат калия	-	-	4,0	2,0	-	6
Золото (в пересчете на металл)	-	-	-	-	1,2	-
Цианид калия	10,0	9,75	25,0	-	-	6,5
Фосфат натрия	6,0	9,57	-	-	7,5	-
Сульфит натрия	3,0	-	-	-	0,15	-
Гидроокись натрия (К)	1,0	-	-	-	-	7,0
Хлорид никеля	-	0,79	-	-	-	-
Уксусная кислота	-	3,78	-	-	-	-
Дигидрофосфат натрия	-	-	42,0	-	-	-
Хлорид аммония	-	-	-	75,0	-	-
Цитрат натрия	-	-	-	50,0	-	-
Гипофосфит натрия	-	-	-	10,0	-	-
Борогидрид натрия	-	-	-	-	-	0,4
Железистосинеродистый калий	-	-	-	-	15,0	-
Карбонат калия	-	-	-	-	4,0	-
Вода	-	75,5	-	-	-	-
Температура раствора электролита, °С	100	18-20	80	90	70	92-95



ческого золочения прекращается. Для устойчивого протекания процесса концентрация КОН должна быть не ниже 6–7 г/л, но при ее увеличении скорость процесса падает, а при 15 г/л прекращается, так как затрудняется гидролиз. Концентрация KCN, равная 6,5 г/л, является оптимальной для скорости и стабильности процесса. Уже при 13 г/л процесс полностью прекращается, так как KCN, являясь стабилизатором процесса, обладает большой адсорбционной способностью (каталитический яд).

## 2.5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗОЛОТЫХ ПОКРЫТИЙ

Золото — пластичный желтый металл, физико-химические свойства золотых покрытий во многом зависят от состава электролита, из которого они получены, от тех примесей металлов, которые имеются в электролите, поскольку известно, что многие металлы легко соосаждаются с золотом. В осадках золота в зависимости от условий могут возникнуть как напряжения сжатия, так и напряжения растяжения. Данные по свойствам чисто золотых покрытий, полученных из различных электролитов, представлены в табл. 2.9.

Т а б л и ц а 2.9  
Физико-механические свойства золотых покрытий

Электролит*	pH	Содержание золота, %	Микро-твердость, МПа	Внутреннее напряжение	Предел прочности, кг/см <sup>2</sup>	Относительное удлинение, %
Щелочной цианистый	12,0	99,99	600–800	-1,4	10,2	2,0
	9,0	99,90	1000–1200	+7,0	28,0	2,2
Цианистый нейтральный с блескообразователем	6,0	99,90	600–900	0	16,0	3,3

Электролит*	pH	Содержание золота, %	Микротвердость, МПа	Внутреннее напряжение	Предел прочности, кг/см <sup>2</sup>	Относительное удлинение, %
Цианистый нейтральный без добавок	6,0	99,90	600-900	0	22,0	2,4
Цианистый кислый	4,0	99,90	600-900	0	16,8	2,4
Цианистый кислый с блескообразователем	4,5	90-95	1600-2400	-	-	-

\* Все покрытия получены при температуре электролита 60-65 °С и плотности тока 0,3-0,4 А/дм<sup>2</sup>.

Повышенные физико-механические свойства обычно получают из электролитов с добавками никеля или кобальта.

Состав электролита с добавкой никеля:

золото (в пересчете на металл) — 0,2 г/л;

никель (в пересчете на металл) — 4,0-0,2 г/л;

сегнетова соль — 50 г/л;

пирофосфат калия — 50 г/л.

Температура электролита 50-60 °С, показатель pH = 7 ÷ 8, плотность катодного тока 0,25-0,5 А/дм<sup>2</sup>.

Состав электролита с добавкой кобальта:

золото (в пересчете на металл) — 0,1 г/л;

кобальт (в пересчете на металл) — 4,0-0,2 г/л;

сегнетова соль — 50 г/л;

пирофосфат калия — 100 г/л.

Температура электролита 20-70 °С, плотность катодного тока 0,3-0,5 А/дм<sup>2</sup>, показатель pH = 4.

Микротвердость и износостойкость в зависимости от различных присадок металлов представлены в табл. 2.10-2.13. Золото с присадками никеля и кобальта становится более износостойким; при этом уменьшаются размер зерна, пористость и улучшаются коррозионные свойства покрытий. Такие по-

крытия могут быть получены из щелочных и кислых электролитов.

Данные, представленные в табл. 2.10 и 2.11, подтверждают эти рассуждения. Электрические характеристики покрытий представлены в табл. 2.12.

Электрические характеристики покрытий с присадками никеля и кобальта при увеличении их содержания значительно ухудшаются, но, чтобы улучшить механические характеристики, зачастую идут на такое ухудшение. Значительно меньше ухудшаются электрические характеристики при легировании золота сурьмой и серебром. Данные по этим свойствам представлены в табл. 2.13, из которой видно, что наиболее износостойким является как и у серебра, сплав золото—сурьма.

Как видно из табл. 2.13, наибольшей износостойкостью обладает покрытие с 2 % сурьмы, которые мож-

Т а б л и ц а 2.10  
Физико-механические свойства покрытий золота с добавкой никеля

Состав покрытий		Микротвердость, МПа	Износостойкость по сравнению с чистым золотом
Золото	Никель		
100	0	1046	1
97	3	1900	5-7
90	10	2200	7
85	15	2500	10
85	15	4000	5-7

Т а б л и ц а 2.11  
Физико-механические свойства покрытия с добавкой кобальта

Состав покрытий		Микротвердость, МПа	Износостойкость по сравнению с чистым золотом
Золото	Кобальт		
100	0	1050	1
99,0	1,0	2850	-
95	5,0	2920	10
89,9	10,1	3000	15
99	1,0	2000	-10

но рекомендовать для покрытия электрических контактов, так как значительно увеличивается срок службы контактных поверхностей.

Легирование золота медью производится в основном для декоративной отделки, но эти покрытия также отличаются повышенной износостойкостью и удлиняют срок службы изделий. Данные по свойст-

Т а б л и ц а 2.12

Электрические характеристики сплавов золота с никелем и кобальтом

Сплав золото—никель			Сплав золото—кобальт			
Содержание никеля, %	Электропроводность, Ом·м	Переходное сопротивление, Ом, при нагрузке 20 г и силе тока 50 А	Содержание кобальта, %	Электропроводность, Ом·м	Переходное сопротивление, Ом, при силе тока 50 мА и нагрузке, г	
					20	50
0	0,034	0,0031	0	0,034	0,0041	0,0031
5	0,150	0,0041	1,0	0,040	—	—
10	0,220	0,0017	5,0	0,140	0,0062	0,0042
15	0,400	0,0100	10,1	1,150	0,0130	0,0070
—	—	—	17,0	1,150	0,0130	0,0076

Т а б л и ц а 2.13

Физико-механические и электрические характеристики сплава золото—серебро

Состав сплава, %		Микротвердость, мПа	Удельное сопротивление, Ом/м	Переходное сопротивление, Ом, при силе тока 50 мА и нагрузке, г		Износостойкость по сравнению с чистым золотом, принятым за единицу
Золото	Серебро			20	50	
100,0	0	1000	0,050	0,0017	0,0014	1
95,2	4,8	1400	0,090	0,0039	0,0022	4
90,0	10,0	1650	0,080	0,0033	0,0022	—
84,0	16,0	1840	0,120	0,0033	0	—
69,0	31,0	1850	0,125	0,0040	0,0026	9

Состав сплава, %		Микротвердость, мПа	Удельное сопротивление, Ом/м	Переходное сопротивление, Ом, при силе тока 50 мА и нагрузке, г		Износостойкость по сравнению с чистым золотом, принятым за единицу
Золото	Сурьма			20	50	
100	0	1000	0,030	0,0014	0,0012	1
98	2	2030	0,088	—	0,0050	15
95	5	2100	—	—	—	—
90	10	2350	0,380	—	—	—
85	15	2600	0,520	—	—	—

вам покрытия золотом, легированным медью, представлены в табл. 2.14.

Золото и его сплавы в больших объемах используются для декоративной отделки в ювелирной, часовой, медицинской промышленности, причем могут быть получены покрытия различных цветов, в зависимости от тех присадок, которые применяются в электролитах. Составы электролитов приведены в табл. 2.15.

Желтые сплавы золота обладают большей микротвердостью и износостойкостью и более экономичны из-за низкого содержания золота. Обычно для

Таблица 2.14

Физико-механические свойства покрытий золота с добавкой меди

Состав покрытия, %		Микротвердость, мПа	Удельное электрическое сопротивление, Ом·м	Износостойкость по сравнению с чистым золотом
Золото	Медь			
100	0	1060	0,050	1
90	10	1950	0,085	1,4
85	15	2420	0,130	2,5
80	20	2100	0,160	2,6

Составы электролитов и режимы электролиза для осаждения золота различных цветов, г/л

Компонент электролита и режим электролиза	Цвет, номер электролита													
	Желтый, 1	Золотой, 2	Розовый, 3	Красный, 4	«Загар», 5	Сиреневый, 6	Зеленый, 7	Зеленый, 8	«Античный», 9	Белый, 10	Белый, 11	Розовый блестящий, 12	Желтый, 13	Желтый, 14
Золото (в пересчете на металл в виде цианида)	3,0	0,9–1,8	3,8	2,7	0,37	2,0	3,8	4,0	3,0	7,5	0,9	18,0	3,8	1,2–2,4
Цианистый калий	15,0	3,0–15	7,5	15,0	3,0	15,0	75,0	15,0	7,5	15,0	7,5–15,0	–	15,0	0,1–15,0
Однозамещенный фосфат натрия	–	15,0–30,0	–	–	60,0	–	–	–	–	–	15,0–22,0	–	–	15,0
Цианистая медь	–	–	2,3	0,25	0,5	–	–	–	–	–	–	–	30,0	1,7–13,0
Железистосинеродистый калий	–	–	30,0	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Углекислый калий	–	–	–	25,0	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Цианистый никель	–	–	–	0,9	3,0	–	–	–	–	–	0–22,0	–	0,25	4,0

Хлористый палладий	-	-	-	-	5,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Цианистый цинк	-	-	-	-	-	50,0	-	-	-	-	-	-	-	-
Цианистое серебро	-	-	-	-	-	-	1,1	0,22	3,0	-	-	-	-	0,1- 1,0
Станнат калия	-	-	-	-	-	-	-	-	-	86,0	-	-	-	-
Арсенат натрия	-	-	-	-	-	-	-	-	2,5	-	-	-	-	-
Кали едкое	-	-	-	-	-	-	-	-	-	22	-	-	-	-
Медь, никель, цинк в виде соли этилендиамина тетрауксусной кислоты	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	По 2- 2,5	-	-
Температура электролита, °С	70	60- 70	70	60	60	70	-	55	70	70	70	60	70	55- 70
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	0,1- 0,5	0,1- 0,5	3	0,1	-	10,0	1	0,1	2,0	2,0	3,2- 5,4	2,5	2,0	1,0- 1,5

получения желтых осадков, имеющих вид золота, в электролит добавляют соли никеля (электролит 13). Если золото осаждается на блестящий никель, то добавление в электролит 0,3 г/л никеля улучшает внешний вид осадка и уменьшает процент брака. Из-за хорошей износостойкости сплав золото—никель часто используют как промежуточное покрытие, поверх которого осаждают декоративное золотое покрытие. Желтые и бледно-желтые оттенки золота получают, если в электролит для получения сплава золото—медь (розовые покрытия) вводят соли серебра, никеля, которые делают осадок более белым. Преимуществом этих покрытий является то, что можно получать покрытия менее дорогие с низким содержанием золота. Примером таких сплавов является электролит 14, покрытия из него имеют еще одно название «золото Гамильтона». В покрытиях, содержащих только золото и медь, по мере увеличения меди в сплаве становятся все более красными при содержании меди около 20 %. Если же в электролите кроме меди присутствуют соли серебра, никеля или палладия, переход в цвете совершается более медленно.

Если золоченое изделие получается матовым, то часто его подвергают дополнительной обработке. Способ отделки зависит от требований к состоянию поверхности и размеров изделия. Так, мелкие изделия полируют в голтовочных барабанах со стальными шариками в щелочном растворе. Изделия сложной конфигурации полируют вручную специальными полировальниками из твердых сплавов или кровавика. Изделия, которые нецелесообразно полировать, подвергают крацевке на мягких латунных щетках, смачивая детали 1–2%-ным раствором поташа. Операция крацевания связана с потерями золота с поверхности и используется, если другие виды отделки неприменимы. К дополнительной отделке относится и подцветка изделий под золото 583-й пробы, т. е. повторное золочение в электролите с добавкой солей меди, непродолжительное золочение на толщину 0,2–0,3 мкм.



## 2.6. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Золото из отработанных растворов извлекается несколькими методами. Наиболее эффективным из них является электролитический способ. Для этого золото осаждают на вращающемся катоде из коррозионно-стойкой стали или на неподвижном катоде, но при перемешивании. Плотность тока при выделении составляет  $0,1-0,3$  А/дм<sup>2</sup> при температуре электролита  $70-80$  °С. После осаждения электролит пропускают через ионообменную колонку для извлечения остатков золота. Осадок золота снимают с катода, затем растворяют в царской водке, выпаривают, осаждают аммиаком в виде гремячего золота, которое после отфильтровывания и промывки горячей водой растворяют в цианистом калии. Полученный комплексный цианид золота используют для приготовления или корректирования электролита.

Имеется еще один электролитический способ извлечения золота, разработанный Я. Л. Зельцером, который заключается в переработке электролита в колокольной ванне, работающей по методу полного истощения. Подлежащий утилизации отработанный электролит разбавляют свежим и после анализа на содержание золота корректируют концентратом таким образом, чтобы общее содержание золота в ванне составляло количество, требуемое для покрытия деталей. Электролиз ведут при рабочих плотностях тока, указанных по технологии, до начала выделения пузырьков водорода, после чего плотность тока снижают до  $0,05-0,03$  А/дм<sup>2</sup>. Через 5-10 мин осаждение заканчивается; в электролите содержание золота равно нулю.

Химических способов извлечения золота также несколько. Один из них основан на осаждении золота цинковой пылью или стружкой. В отфильтрованный электролит, содержащий не менее 2 г/л свободного цианистого калия, помещают освинцованную

цинковую стружку шириной 2–3 мм и толщиной 40–50 мкм в количестве 8–10 г/л. Свинцевание стружки производится контактным способом, погружением на 1–2 мин в раствор, содержащий 100 г/л уксуснокислого свинца. Осаждение золота на освинцованной стружке длится 10–15 сут при комнатной температуре с перемешиванием раствора один раз в 2 сут. Если в электролите содержатся примеси других металлов, стружку добавляют через каждые 4–5 сут. При контактном осаждении золота газовыделения не происходит. Проверка на полноту осаждения золота производится путем введения в раствор на 5–7 мин порции блестящей неосвинцованной цинковой стружки, которая не потемнеет, если процесс восстановления закончен. Отработанный раствор фильтруют, а осадок с остатками стружек промывают, переносят в фарфоровую чашку и сушат. Далее осадок обрабатывают соляной кислотой плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>, тщательно промывают, а затем обрабатывают азотной кислотой (плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup>) с подогревом, при этом осадок приобретает цвет металлического золота. Для ускорения осаждения золота электролит разрушают серной кислотой, которую вводят с большим избытком, постепенно, небольшими порциями. В подкисленном растворе производят восстановление золота цинковой стружкой.

По методу Таллиннской ювелирной фабрики в электролит вводят 10%-ный раствор щелочи, раствор подогревают до 50–60 °С, и золото осаждают контактным путем, постепенно вводя полоски листового алюминия толщиной 1 мм; полноту осаждения проверяют по свежей алюминиевой полоске, которая не должна темнеть.

Улавливание золота из промывных вод производится посредством ионообменных смол. Содержание золота в ваннах промывки колеблется от 250 до 1 мг/л; количество металлических частиц золота в промывных водах после галтовки, крацовки и полировки может составлять 6–130 мг/л. Для этого случая предложен метод извлечения благородных

металлов при помощи анионитов. Используются синтетические мало набухающие и высокопористые анионитные смолы марки Н-О и смолы типа МН, ЭДЭ-10, АН-1 и др. Процесс поглощения производится следующим образом: промывные воды нейтрализуются до  $pH = 6 \div 7$  и затем вводят пылевидные отходы указанных смол в количестве 0,5–1 % от количества обрабатываемого раствора. Процесс адсорбции ведут при интенсивном воздушном перемешивании в течение 2–4 ч, после чего осадок смолы отфильтровывают на фильтре, высушивают и сжигают. Оставшееся в осадке после сжигания смолы золото отделяют от золы химическим путем — растворением в царской водке. При большом объеме производства улавливание можно производить непрерывным способом с применением адсорбционной колонки, наполненной анионитной смолой. Промывные воды пропускают с удельной скоростью фильтрования около 40 мл/мин на 1 см<sup>2</sup> площади сечения. Адсорбция драгоценных металлов из солей происходит с частичным восстановлением их до металла. Анионитные смолы способны поглощать до 100 % металла от массы сухой смолы, но коэффициент их использования сравнительно низок.

Необходимо уметь снимать бракованное покрытие с изделия. Электрохимические методы снятия золоты заключаются в анодном растворении в 4%-ном растворе цианистого калия при комнатной температуре и плотности тока 0,5–0,9 А/дм<sup>2</sup>. При этом производится периодическое корректирование раствора цианистым калием. С латуни и меди золотые покрытия могут быть сняты анодно в концентрированной серной кислоте при 20–30 °С, причем конец растворения отмечают по падению силы тока. Химический метод снятия с никеля заключается в обработке при 20–30 °С в 5%-ном растворе цианистого калия, к которому осторожно добавляют 30%-ный раствор перекиси водорода до начала растворения. Тонкие покрытия снимаются за несколько минут. Если в растворе образуется большое количество

пузырьков, вызывающее сильное помутнение раствора, то во избежание взрыва раствор нужно немедленно разбавить водой.

Еще один химический способ заключается в обработке в растворе следующего состава: 1000 мл серной кислоты (пл. 1,89 г/см<sup>3</sup>) и 250 мл соляной кислоты (пл. 1,19 г/см<sup>3</sup>). Перед погружением деталей смесь нагревают до 60–70 °С. Погрузив деталь в смесь, добавляют небольшое количество азотной кислоты для образования царской водки, которая и является растворителем золота.

Для кислого электролита золочения существует регенерация, которую надо производить потому, что в электролите постепенно накапливаются различные примеси, особенно железо. Это связано с тем, что в качестве основы для покрытия выступают пермаллой, инвар, ковар, а при рН = 4, при котором работает электролит, железо вытравливается со скоростью 0,045 г/(м<sup>2</sup> · ч). Железо переходит в раствор в виде Fe<sup>2+</sup>, но при взаимодействии с кислородом с анодов и кислородом воздуха постепенно переходит в Fe<sup>3+</sup> и начинает выпадать в осадок. При этом могут появиться брак на покрытии в виде рыжих точек и пятен, а также шероховатость. К тому же Fe<sup>2+</sup> может разряжаться вместе с золотом, при этом может понижаться микротвердость и происходить залипание контактов. Поэтому допустимая концентрация примеси железа в кислом электролите не выше 0,05 г/л. Рекомендуются освобождаться от железа, высаживая его в виде гидроксидов:

произведение растворимости Fe(OH)<sub>2</sub> = 1,6 · 10<sup>-4</sup>;

произведение растворимости Fe(OH)<sub>3</sub> = 1,1 · 10<sup>-36</sup>.

Осадить железо в виде Fe(OH)<sub>3</sub> трудно из-за комплексобразования в лимоннокислом растворе. Поэтому рекомендуют вначале электролит обработать 30%-ным раствором перекиси водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), затем подщелочить электролит до рН = 5,5 ÷ 6,5, и в этом случае Fe(OH)<sub>3</sub> почти полностью выпадает в осадок. После отстаивания, фильтрации и тщательной промывки осадка электролит возвращают в работу (после полной корректировки по всем параметрам).

Одновалентное золото из-за обработки  $H_2O_2$  может частично перейти в  $Au^{3+}$ , но это не оказывает заметного влияния на процесс.

К технологическим особенностям золочения относится необходимость строгого ежедневного учета расхода анодов и расхода золота на покрытие деталей, а также сохранения и утилизации промывных вод, отработанных электролитов, остатков анодов и бракованных деталей. Для каждой ванны ежедневно составляют баланс расхода золота на покрытие с учетом концентрации золота и убыли массы анодов. Контроль расхода золота на детали для каждой ванны производят ежедневно: взвешиванием всех деталей до и после загрузки или путем выборочного растворения нескольких деталей в азотной кислоте (1 : 4) при нагреве; золотое покрытие после растворения основы промывают, сушат и взвешивают.

*Потери золота в технологическом процессе, % от общего количества*

Приготовление электролита методом анодного растворения золота при температуре 70 °С и выходе анодного тока 70–80 %: унос анолита в вентиляцию; промывка анодных чехлов; промывка анодов при удалении шлака; промывка пористых диафрагм; фильтрование электролита . . . . .	0,1
Приготовление электролита растворения золота в царской водке: разрезание золота на кусочки; разбрызгивание раствора при растворении; отфильтровывание образовавшегося $AuCl_3$ , не растворимого в воде . . . . .	0,5
Гальваническое покрытие золотом:	
унос электролита в вентиляцию при выходе катодного тока 20–70 % . . . . .	2,0
осаждение золота на контактах подвесок или сеток . . . . .	0,5
выгрузка деталей из ванны золочения . . . . .	0,5
Крацевание золоченых деталей с раствором поташа . . . . .	0
Повторное покрытие или подцветка под сплав 583 . . . . .	0
Глянцевка покрытий вручную кровавиком или на станке . . . . .	0
Галтовка в щелочном растворе с шариками . . . . .	0
Сушка в опилках . . . . .	0
Электрополировка золоченых изделий, промывка, регенерация этих растворов . . . . .	0

Периодическое фильтрование электролитов золочения . . . . .	0,2
Периодическая промывка анодов по окончании работ . . . . .	0
Удаление покрытий с поверхности забракованных деталей . . . . .	0
Регенерация золота из отработанных электролитов золочения и снятия золота: методами, указанными в инструкции ВЦМТИ; щелочным восстановлением с алюминием . . . . .	0,01-0,02

Указанные характеристики являются типичными и для других видов покрытия: серебрения, покрытий платиноидами.

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

### 3.1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

Все металлы платиновой группы характеризуются высокой химической стойкостью. На воздухе они покрываются тонкой окисной пленкой и длительное время сохраняют первоначальный вид. Все основные характеристики приведены в табл. 3.1.

Платиновые покрытия стойки в агрессивных средах и не окисляются даже при 1100 °С, поэтому они применяются для работы при высокой температуре в коррозионной атмосфере. Коэффициент отражения платины в видимой части спектра 70 %,

Т а б л и ц а 3.1

Физико-химические свойства платиновых металлов

Металл	Атомная масса	Плотность, г/см <sup>3</sup> , при 20 °С	Температура плавления, °С	Удельное сопротивление, Ом	Отражательная способность, %	Предел прочности, кг/см <sup>2</sup>	Микротвердость, МПа	
							отожженных	электродлитических
Рутений	101,70	12,40	2250	7,1–7,6	63	–	2400–4500	9 000–10 000
Родий	102,91	12,44	1960	4,7	80	48,0	1400	8 000–9 000
Палладий	106,70	12,02	1552	10,0	62	18,5	370–400	2 000–4 000
Осмий	190,20	22,50	3000	9,5	–	–	3300–7600	–
Иридий	193,10	22,42	2410	5,3	70	23,0	2000–2400	9 000
Платина	195,23	22,45	1769	9,8	67	14,3	370–420	2 000–4 000

а в инфракрасной — 96 %. Платиновые покрытия также характеризуются высокой стойкостью в условиях механического и эрозийного износа и поэтому пригодны для покрытия электрических контактов.

Палладий по химической стойкости и твердости уступает родию и платине, но благодаря тому, что он менее дефицитен, он находит все большее применение. Палладий обладает большой каталитической активностью, и на покрытиях палладия может появиться темная окисная пленка, значительно повышающая электрическое сопротивление. Палладий легко адсорбирует водород, который неблагоприятно действует на прочность сцепления с металлом основы. Свойства палладиевых покрытий в значительной мере связаны с условиями их получения, в частности с возникающими внутренними напряжениями. Предполагается, что выделяющийся при электроосаждении водород внедряется в кристаллическую решетку палладия, что сопровождается увеличением объема твердой фазы. Удаление водорода связано со сжатием осадка и соответственно появлением трещин и отслаиванием покрытия от основы. Внутренние напряжения в палладиевых покрытиях, полученных из фосфатного электролита, достигают 70 000 МПа, для аммохлоридного электролита — 20 000–40 000 МПа. Износостойкость палладиевых покрытий, полученных из аммохлоридных электролитов, выше, чем из остальных. Сравнительные характеристики палладиевых покрытий, полученных из разных электролитов, приведены в табл. 3.2.

Отжиг при 300–350 °С улучшает эластичность палладиевых покрытий, но при этом снижается микротвердость. Переходное электрическое сопротивление палладиевых покрытий выше, чем у серебра. Наиболее высоким переходным сопротивлением обладает родий, даже рутений имеет некоторые преимущества перед ним. Износостойкость палладиевых покрытий по сравнению с серебряными (1–2 ч) уве-



Т а б л и ц а 3.2

**Физико-химические свойства палладиевых покрытий**

Параметр	Тип электролита		
	Сульфаматный	Аминохлоридный	Бромидный
Отражательная способность, %	70	64	58
Минимальная толщина беспористости, мкм	5,0	2,0	1,0
Минимальная толщина начала растрескивания покрытия, мкм	7,0	15,0	50,0
Микротвердость, МПа	3100	2600	2200
Начальное внутреннее напряжение, МПа	240	190	190
Эластичность, %	1,2	3,0	14,0
Среднее истирание контактной поверхности при толщине 5 мкм, мкм	1,7	1,3	5,0

личивается в 10–13 раз. Наиболее стойкими к износу оказались покрытия, полученные из аминохлоридного электролита. Из органических материалов наибольшее влияние оказывают пары нитроэмали, бакелитового лака и перхлорвинилового смолы, при этом изменяется переходное сопротивление из-за возникающих на поверхности пленок. Необходимо помнить, что палладий обладает высокой каталитической активностью и может способствовать протеканию нежелательных реакций и образованию более прочных пленок на поверхности.

Родий обладает самой высокой отражательной способностью из всех платиновых металлов. Коэффициент отражения родия в видимой части спектра несколько ниже, чем у серебра, но в ультрафиолетовой части они сравниваются, к тому же отражательная

способность родия не изменяется в атмосфере сернистых соединений и повышенной влажности. Коррозионные испытания родиевых покрытий при периодическом изменении температуры и влажности среды, а также в 3%-ном растворе поваренной соли показали высокую стойкость. Микротвердость электролитического родия в 8–10 раз выше, чем полученного металлургическим путем — это связано с получением мелкозернистого покрытия, а также включением водорода в осадок. Это, в свою очередь, определяет высокие внутренние напряжения, которые приводят к возникновению сетки трещин. Удельное электрическое сопротивление родия значительно ниже, чем у платины, и, кроме того, он не окисляется до температуры 550 °С, и благодаря этому переходное сопротивление остается стабильным. Механические свойства родия — твердость и износостойкость — значительно лучше, чем у остальных платиновых металлов, что существенно повышает надежность изделий с этим покрытием. Высокая износостойкость родиевых покрытий толщиной 2,5 мкм наблюдалась при работе в паре с контактом из сплавов Pd—Ag или Au—Cu. Важно еще подчеркнуть правильность выбора пары, трущейся с родием, чтобы она не была одинаковой по твердости с родием, иначе наблюдается выкрашивание родиевого покрытия. Выбор толщины родиевого покрытия определяется его назначением. Для повышения стойкости трущихся контактов толщина должна составлять 1–3 мкм, для покрытия отражателей — 0,1–0,2 мкм, для защиты от потускнения — до 1 мкм. Толщина покрытия для контактов также зависит от удельного давления и токовой нагрузки.

Рутений менее дефицитен, чем платина и родий, и значительно дешевле. Как видно из табл. 3.1, рутений имеет высокие твердость и температуру плавления, он легко пассивируется на воздухе и очень хорошо противостоит действию агрессивных сред. На него не действуют разбавленные и концентриро-

ванные кислоты и щелочи. Рутений стоек к воздействию соединений фосфора и азота, в ряде случаев он превосходит по химической стойкости палладий, родий и платину; он более устойчив к воздействию серы. Пленки сернистых соединений, образующиеся на поверхности, отрицательно сказываются на переходном электросопротивлении. При обычных и повышенных температурах на воздухе и в среде, богатой кислородом, рутений не тускнеет и сохраняет блеск поверхности, это позволяет использовать его при покрытии отражателей. Рутений в отличие от платины и палладия не поглощает водород и не образует гидридов. Несмотря на хорошие физико-химические свойства, рутений недостаточно широко используется в промышленности. Одной из причин этого является сложность изготовления деталей из рутения вследствие высоких температуры плавления, твердости и хрупкости. Рутений подвергается высокотемпературному окислению, как и родий, но образующаяся окисная пленка обладает хорошей электропроводностью.

Иридий и осмий — самые тугоплавкие металлы платиновой группы. Стойкость иридия к окислению при высоких температурах является основным фактором, определяющим область его применения. Осадок иридия на молибдене, отожженный при 1000 °С, хорошо защищает основной металл от окисления. Иридий отличается высокой износостойкостью, и возможно, что иридиевые покрытия или электролитические сплавы на основе иридия окажутся хорошим износостойким материалом в условиях высокотемпературного трения. В остальном механические и электрические свойства иридия и осмия мало исследованы.

Покрытия золотом, серебром и их сплавами вследствие недостаточной твердости и износостойкости (а также недостаточной химической стойкости серебра) не удовлетворяют в ряде случаев требованиям надежности, предъявляемым к электронной аппаратуре, средствам связи и автоматизации. Поэто-

му получили применение покрытия металлами платиновой группы — палладием и родием, характеризующимися высокими коррозионной и электроэрозионной стойкостью, сопротивлением механическому износу, низким удельным и контактным сопротивлением, высокой отражательной способностью.

Применение получили электрохимические покрытия платиной, в основном для изготовления нерастворимых анодов в гальванотехнике и химической промышленности. На очереди расширенное применение покрытий рутением, не уступающим по своим физико-механическим свойствам родиевым покрытиям, отличающимся меньшей стоимостью, чем родий, и большей распространенностью в земной коре. И, наконец, для отдельных случаев возможно использование покрытий осмием и иридием — наиболее дорогостоящими металлами платиновой группы, технология осаждения которых не может быть признана достаточно разработанной.

Для уменьшения расхода металлов платиновой группы и повышения их твердости и износостойкости перспективно применение сплавов на их основе.

Процессам электроосаждения металлов платиновой группы и их свойствам в течение последних лет был посвящен ряд обзоров. Все металлы платиновой группы (за исключением палладия) не растворимы в неорганических и органических кислотах, что в значительной мере затрудняет синтез их соединений, обычно включающий сплавление с окислителями или хлорирование при высокой температуре с последующим сложным комплексом операций. Это тормозило в значительной мере разработку новых электролитов и процессов.

Развитию гальванотехники платиновых металлов способствовала разработка Л. И. Каданером метода синтеза соединений родия, платины, иридия, рутения и осмия путем одноактной операции — непосредственного растворения этих металлов в кислотах под воздействием переменного тока. Преимущества метода — малая трудоемкость, почти полное исключение потерь металла и чистота полученных растворов.

### 3.2. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ

Палладиевые покрытия находят все большее применение благодаря относительно невысокой стоимости (в 3–5 раз дешевле) и тому, что палладий менее дефицитен среди всех остальных платиновых металлов. За последние годы возросло применение палладия для покрытия электрических контактов в радиотехнической аппаратуре, в аппаратуре связи; палладием покрывают контакты переключателей, штепсельных разъемов печатных плат.

Благодаря сравнительно низкой плотности ( $11,97 \text{ г/см}^3$ ) для осаждения слоя одной и той же толщины расход палладия на 60–80 % меньше по сравнению с золотом и платиной. Соединения палладия в отличие от других платиновых металлов синтезируются значительно легче.

Палладиевые покрытия не тускнеют на воздухе до  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , в 3–5 раз тверже (2500–4000 МПа) серебряных и золотых, характеризуются значительно более высокой износостойкостью, приближающейся к износостойкости родиевого покрытия. Осажденные на медь, сплавы меди и серебро, они характеризуются прочным сцеплением. На палладиевые покрытия без затруднений осаждаются золото, серебро и никель.

Палладиевые покрытия в отличие от серебряных сохраняют низкие переходные сопротивления и способность к пайке после пребывания в агрессивных средах. Они хорошо свариваются, обладают высокой отражательной способностью, красивым внешним видом.

Применяя палладий, надо помнить, что он обладает большой каталитической активностью и появляющаяся пленка на поверхности в слаботочных контактах может привести к заметному повышению переходного сопротивления. Поэтому необходимо очень осторожно подходить к применению палладиевых покрытий в герметизированных системах;

необходимо также учитывать, что палладий легко адсорбирует водород, а это оказывает неблагоприятное действие на прочность сцепления покрытия с основой. Если же контакты, покрытые палладием, работают при больших токах, то в этом случае образовавшиеся пленки на поверхности не оказывают влияния на электрические характеристики. Широкому распространению палладия также способствуют новые разработанные технологические процессы получения толстых покрытий. Палладированный титан в нейтральных и щелочных средах может использоваться в качестве нерастворимых анодов. Толщина палладиевых осадков может изменяться в зависимости от назначения — от 3–5 до 20–50 мкм (для контактов и защиты от коррозии). На основе палладия могут быть получены многие сплавы, которые в ряде случаев заменяют палладиевые покрытия. Такие сплавы, как палладий—никель, палладий—кобальт, палладий—индий, палладий—медь, палладий—олово, по данным С. Н. Виноградова, с успехом могут применяться для покрытия электрических контактов. Свойства палладия во многом зависят от условий получения и состава электролита, из которого он получен.

Для осаждения палладия предложено много различных электролитов. Даже в тех случаях, когда исходным продуктом для приготовления электролита являются простые соли, они, взаимодействуя с другими компонентами, образуют комплексы. Палладий, подобно золоту, может осаждаться из кислых, нейтральных и щелочных электролитов. Кислые электролиты не нашли широкого применения, так как покрытия из них получаются темные и пористые с большими внутренними напряжениями. Наибольшее распространение в отечественной промышленности получили довольно давно разработанные фосфатный и аминохлоридный электролиты. Исходным продуктом для них является комплексное соединение типа  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2]\text{R}$ , где R может быть  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CN}^-$ , при взаимодействии с аммиаком оно переходит в хо-

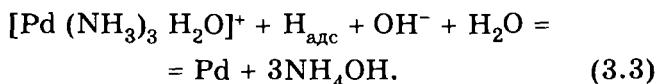
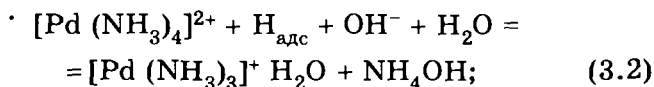
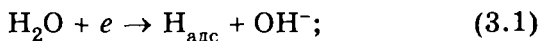
рошо растворимое в воде тетрааминовое соединение типа  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_2)_2$ . За рубежом широко используются растворы на основе R-соли, представляющие собой соединение  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_2)_2$ .

При работе электролита на основе этой соли не выделяется никаких побочных продуктов, как это имеет место в амиохлоридном электролите, где на аноде может выделяться хлор.

Палладий в растворах различных комплексных солей находится в активном состоянии. Но уже наложение малого катодного напряжения вызывает резкий сдвиг потенциала в область отрицательных значений. Наименьший сдвиг потенциала происходит в растворах хлоридов и щелочей, в аммиачных растворах и растворах нитритов перенапряжение больше, наибольшее перенапряжение отмечалось в этилендиаминовых и цианистых электролитах. Из цианистых электролитов палладий на катоде не выделялся, отмечается также отсутствие корреляции между зарядом поверхности в исследованных растворах электролитов, константой нестойкости комплексных ионов палладия и их зарядом, с одной стороны, и поляризацией — с другой. Отсюда, по мнению Р. М. Вишомирскиса, вытекает, что поляризация определяется в основном пассивированием поверхности в процессе электролиза, которое может быть вызвано окислением катода и продуктами восстановления кислорода (пероксидом водорода и другими окислителями), адсорбцией анионов и образованием поверхностных труднорастворимых соединений палладия низшей валентности при его частичном восстановлении, изменением показателя рН в прикатодном слое. О решающем влиянии пассивирования на перенапряжение палладия указывает также уменьшение перенапряжения при разбавлении электролита. Если бы перенапряжение определял замедленный разряд ионов палладия, то при разбавлении перенапряжение должно было бы возрастать.

По данным С. И. Хотяновича, потенциал восстановления комплексных катионов  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  до-

стигается только после насыщения раствора водородом или после предварительной катодной поляризации электрода в растворе фона до потенциала начала выделения водорода. Это дало основание предположить, что начальной стадией является реакция разряда молекул воды с образованием  $H_{\text{адс}}$ . Основываясь на результатах анализа поляризационных кривых, автор указывает, что реакция восстановления палладия в аминоклоридном электролите протекает по трем ступеням:



Сходным путем, по мнению автора, происходит и восстановление сульфатных комплексов палладия.

Р. М. Вишомирский отмечает, что нет основания во всех случаях считать водород основным активирующим фактором. В хлоридных и сильнощелочных электролитах электроосаждение палладия наблюдалось при потенциалах положительнее равновесного потенциала водорода на 0,6 В.

Б. С. Красиков доказывает, что процесс выделения палладия протекает параллельно по электрохимическому и каталитическому (при посредстве переносчика заряда  $H_{\text{адс}}$ ) механизмам. Отмечается также сильное влияние начальной стадии электрокристаллизации на структуру и качество палладиевых покрытий.

В соответствии со взглядами, развиваемыми разными авторами, можно заключить, что процесс выделения палладия из аминоклоридных электролитов может получить удовлетворительную трактовку только при рассмотрении его как сопряженного совместно с реакциями выделения водорода. При поляризационных исследованиях была обнару-



жена прямая зависимость предельного тока от концентрации палладия. При этом выход палладия по току существенно отличался от 100 %.

При расчете кинетических уравнений для сопряженных реакций выделения палладия и водорода в сочетании с уравнениями электрического и материального балансов системы и при экспериментальной проверке распределения тока на различные процессы протекания электролиза было получено суммарное кинетическое уравнение совместного выделения палладия и водорода. Из полученного кинетического уравнения следует, что скорость процесса зависит от поверхностной концентрации адсорбированного водорода. Адсорбция посторонних ионов уменьшает поверхностную концентрацию ионов водорода, способствуя молизации и уменьшению скорости выделения палладия.

Составы электролитов на основе аминокислотных палладия приведены в табл. 3.3.

Электролиз проводят с нерастворимыми палладиевыми или платиновыми анодами, на которых в

Т а б л и ц а 3.3  
Составы электролитов на основе аминокислотных палладия, г/л

Компоненты электролита и режим электролиза	Номера электролитов			
	1	2	3	4
Палладий (в пересчете на металл)	4-10	5-7	15-20	25-30
Азотнокислый аммоний	100	-	-	-
Азотнокислый натрий	10	-	-	-
Аммиак до рН	9-10	8,3-9,2	9,0-9,5	9,0-9,5
Хлористый аммоний	-	25-30	8-10	15-20
Протальбиновая кислота	-	0,2	0,2-0,4	0,2-0,4
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	1-4	0,2-0,4	0,5-1,0	0,5-1,0
Температура электролита, °С	50	18-25	18-25	18-25

основном выделяется кислород. В результате происходит понижение рН, которое приводит к образованию нерастворимого диаминохлорида палладия. Для корректировки в электролит вводят аммиак. Кроме того, электролит периодически корректируют концентрированным раствором  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ . Электролит и концентрат для корректировки готовят растворением хлорида палладия в 25%-ном растворе аммиака, затем добавляют  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и доводят аммиаком рН до 9–9,5.

Аминохлоридные электролиты очень чувствительны к загрязнениям органическими и неорганическими примесями. При их накоплении проводят регенерацию.

В первом электролите осадки получаются блестящими с низкими внутренними напряжениями. Имеются сведения о том, что хорошие покрытия получаются из аминобромидного электролита. В этом электролите выход по току в 2 раза выше, чем в сульфатном, и осадки получаются с хорошей эластичностью. Электролиты под номерами 2–4 (табл. 3.3) отличаются только содержанием палладия и, следовательно, рабочим диапазоном плотностей тока. Особенностью их является выделение на аноде наряду с кислородом газообразного хлора. Для того чтобы избежать разложения комплексной соли палладия и стабилизировать работу электролита, рекомендуется разделение катодного и анодного пространств диафрагмой, причем состав анолита следующий:

сернистый аммоний — 20 г/л;

углекислый аммоний — 10 г/л;

аммиак (25 %) — 50 г/л.

Для получения блестящих покрытий палладием предложено вводить в электролит сахарин или высокосульфированное касторовое масло. Обе эти добавки снижают пористость и внутренние напряжения и позволяют получать значительно более толстые покрытия. Блестящие палладиевые покрытия с пониженными внутренними напряжениями получают при введении 0,05–0,5 г/л малеиновой кисло-

ты. Предложены также блескообразующие добавки: кремниевая кислота в сочетании с сахарином и набором блескообразующих соединений, бутиндиол в сочетании с аминокислотой (глицин). Для повышения износостойкости предложена добавка аммиакатборина. Для повышения стабильности электролита предложены добавки сульфата магния и сульфосалицилата аммония.

Применение протальбиновой кислоты позволяет получать блестящие покрытия. Из этих электролитов возможно получение палладиевых покрытий толщиной до 50 мкм, начиная с 4 мкм эти покрытия практически беспористы. Рассеивающая способность аминоклоридного электролита невысока, немного выше, чем у электролита никелирования. Катодная поляризация зависит в основном от соотношения концентраций солей палладия и хлористого аммония (рис. 3.1).

Приведенные зависимости показывают, что подъем поляризационных кривых сопровождается значительным увеличением выхода по току палладия и способствует увеличению скорости разряда. Кроме того, эти кривые говорят о большом влиянии хлористого аммония, из чего следует, что при содержа-

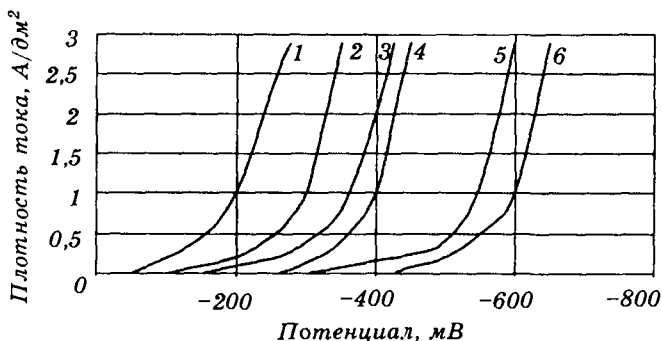


Рис. 3.1. Влияние содержания палладия и хлористого аммония в электролите на катодную поляризацию палладия: 1 — 10 г/л Pd; 2 — 40 г/л Pd; 3 — 10 г/л Pd и 10 г/л  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 4 — 40 г/л Pd и 40 г/л  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 5 — 10 г/л  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 6 — 40 г/л  $\text{NH}_4\text{Cl}$

нии палладия до 20 г/л соотношение его с хлористым аммонием необходимо поддерживать около 1. Внутренние напряжения в осадках палладия, полученных из амиохлоридного электролита, значительно меньше, чем из фосфатного, поэтому из него и можно получить более толстые осадки.

Для приготовления амиохлоридного электролита кашицу хлористого палладия вводят в нагретый до 40 °С аммиак, образуется осадок комплексной соли, который растворяется в избытке аммиака. На 5 г  $\text{PdCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  берут 30 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$ . В полученный раствор последовательно добавляют хлористый аммоний и протальбиновую кислоту (или сахарин), предварительно растворенные в отдельных порциях воды. Показатель рН электролита корректируют добавлением соляной кислоты или аммиака. В процессе работы в электролите могут накапливаться примеси других металлов, ухудшающих качество покрытия. В этом случае электролит необходимо регенерировать, для этого добавляют  $\text{HCl}$  для полного осаждения диамиохлорида палладия. Полноту осаждения проверяют добавлением в оставшийся раствор  $\text{HCl}$ , отсутствие осадка указывает на полное осаждение палладия. Выпавший желтый осадок отфильтровывают, промывают 4–5 раз 1%-ным раствором соляной кислоты и затем водой. Полученный осадок растворяют в 25%-ном аммиаке, затем добавляют воду, хлористый аммоний, протальбиновую кислоту (или сахарин), как это требуется по рецепту.

Другой метод регенерации основан на восстановлении палладия до металла. После осаждения из электролита соляной кислотой диамиохлорида палладия и промывки его до отсутствия кислой реакции осадок переносят в фарфоровый тигель и нагревают до разрушения комплекса. Образовавшуюся окись палладия прокаливают при 1000 °С в течение 20–30 мин, полученный металлический палладий переводят в хлористый. Такая регенерация обеспечивает более эффективную очистку от приме-

сей, особенно органических, так как они способствуют получению напряженных покрытий. От органических примесей можно освободиться обработкой электролита активированным углем. Если же такая обработка не даст хороших результатов, то тогда надо провести полную регенерацию электролита. неполадки в работе аминоклоридного электролита бывают в виде отслаивания покрытия. Это может быть вызвано накоплением в электролите примесей Cu, Zn, Sn и органических соединений, и тогда электролит подвергают регенерации. Если же на аноде выделяется желтая соль — это связано с недостатком свободного аммиака или высокой плотностью тока. Интенсивное выделение на катоде водорода происходит из-за высокой концентрации  $\text{NH}_3$ . Темные полосы на покрытии могут быть вызваны избытком хлоридов, что устраняется корректировкой электролита. Аминоклоридный электролит дает возможность получать более толстые покрытия за меньшее время, чем фосфатный электролит; из этого электролита целесообразно покрывать контакты.

В течение последних лет получили применение сульфаматные электролиты для нанесения покрытия палладием и сплавами на его основе. Л. И. Каданером предложен состав электролита:

- палладий (металл) — 10–14 г/л;
- хлорид аммония — 50 г/л;
- сульфаминовая кислота — 70–100 г/л;
- нитрит натрия — 40–80 г/л;
- гидрат аммония — до  $\text{pH} = 8 \div 9$ .

Температура электролита 28–35 °С, плотность тока 0,5–1,5 А/дм<sup>2</sup>.

В электродной реакции при осаждении палладия (при  $\text{pH} = 8$ ) принимают участие смешанные аммиачносульфаматные катионные комплексы, содержащие аммиак и молекулы сульфаминовой кислоты. Для приготовления электролита растворяют расчетное количество  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NaNO}_2$  в воде (-0,5 общего объема), затем в отдельном сосуде растворяют хлорид палладия в минимальном объеме аммиака (25% -ного)

при нагреве. Оба раствора сливают, проверяют рН раствора и доводят аммиаком до значения 8–9, вводят сульфамат аммония. При концентрации палладия 10–14 г/л получают блестящие компактные покрытия, лишенные трещин, толщиной  $\delta = 50 \div 100$  мкм. При более низкой концентрации палладия покрытия высокого качества получаются только при  $\delta \leq 10$  мкм. С ростом концентрации от 4 до 20 г/л выход по току возрастал от 40 до 55 %.

В отсутствие нитритов получали некачественные покрытия серого цвета. В интервале концентраций  $\text{NaNO}_2$  20–100 г/л осаждались блестящие покрытия с высокой прочностью сцепления. При концентрации сульфамата аммония менее 80 г/л прочность сцепления покрытия с подложкой была недостаточной, а в интервале концентраций 80–250 г/л получались высококачественные покрытия. При концентрации хлорида аммония до 30 г/л покрытия имели низкую прочность сцепления, а при концентрации 50–250 г/л покрытия получались блестящие, с прочным сцеплением с подложкой, лишенные трещин даже при  $\delta > 50$  мкм. Очень важно, что содержание  $\text{NH}_4\text{Cl}$  может быть доведено до 250 г/л, так как он накапливается в электролите вследствие периодической корректировки аммиаком и хлоридом палладия. Поэтому исходная концентрация  $\text{NH}_4\text{Cl}$  выбирается минимальной (50 г/л). Сульфаматные электролиты менее чувствительны к примесям (органическим и примесям тяжелых металлов), чем аминохлоридные.

Электролит, работающий в нейтральной области рН (7,5–8,0), позволяет получать полублестящие и твердые осадки достаточно большой толщины (до 20 мкм), имеет более упрощенный состав:

палладий (в виде аминопалладохлорида) — 1–12 г/л;  
сульфаминовокислый аммоний — 80–100 г/л;

Показатель рН электролита 7,5–8,3 г/л, температура электролита 30 °С, плотность тока 0,6–1,0 А/дм<sup>2</sup>.  
Аноды нерастворимые.

Фосфатные электролиты палладирования характеризуются стабильностью и значительно меньшей чувствительностью к примесям, чем аминоклоридные и сульфаматные. В то же время скорость осаждения палладия в них в три-пять раз меньше, внутренние напряжения больше, чем у покрытий, полученных в аминоклоридных электролитах.

Состав фосфатного электролита:

хлорид палладия — 5-10 г/л;

фосфат аммония — 20 г/л;

однозамещенный фосфат натрия — 100 г/л;

бензойная кислота — 2-2,25 г/л.

Показатель рН 6,5-7, температура электролита 45-55 °С, плотность тока 0,1 А/дм<sup>2</sup>.

При содержании палладия 2,5 г/л выход по току резко падает с ростом плотности тока (75 % при плотности тока 0,1 А/дм<sup>2</sup>, 27 % — 0,2 А/дм<sup>2</sup>). При содержании палладия 5 г/л выход по току почти не изменяется с ростом плотности тока и составляет 77-75 %.

При электролизе важную роль играет значение рН. При рН < 6,3 образуются пятнистые покрытия. При рН > 7 электролит становится мутным, так как образуется нерастворимый гидроксид палладия (II), который включается в покрытие. Для поддержания рН на заданном уровне электролит периодически корректируют соляной кислотой или аммиаком (25%-ным).

Палладиевые покрытия, полученные в фосфатном электролите, во всем исследованном диапазоне температур (25-70 °С) имеют структуру с микротрещинами. С повышением температуры количество микротрещин уменьшается, с возрастанием плотности тока длина и глубина трещин увеличиваются. В цитратно-фосфатных и фосфатно-боратных электролитах, содержащих палладий в виде хелатных комплексов, осаждаются покрытия без микротрещин. Отмечено, что в фосфатных электролитах, как и в других электролитах палладирования, в начальный период процесс выделения металла затрудня-

ется, что связано с протеканием реакции разряда молекулярного кислорода и пассивацией катода. Указывается, что в присутствии бензойной кислоты уменьшается поглощение палладием водорода и уменьшается химическая поляризация, в заметной мере связанная с образованием на катоде пленки из нерастворимых соединений палладия (при замене бензойной кислоты хлоридом аммония). На основании проведенных исследований высказывается предположение, что основную роль в электродной реакции в фосфатных электролитах играют комплексы  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

Хорошие покрытия из электролита на основе фосфорнокислых солей можно получить из электролита следующего состава:

палладий (в пересчете на металл) — 4–6 г/л;

фосфорнокислый двузамещенный натрий — 100–120 г/л;

фосфорнокислый двузамещенный аммоний 20–25 г/л;

бензойная кислота — 2,5–3,0 г/л.

Показатель рН электролита 9–9,5, плотность тока 0,2–0,5 А/дм<sup>2</sup>, температура электролита 60–70 °С.

При толщине 2 мкм покрытия получают блестящие, с увеличением толщины блеск покрытия уменьшается. Доброкачественные покрытия можно получить из этого электролита до толщины 10–15 мкм.

Существенное преимущество фосфатного электролита — его высокая рассеивающая способность. Исходным продуктом для приготовления электролита является хлористый палладий, в случае его отсутствия можно приготовить из металлического палладия. Для получения фосфатного электролита предварительно в воде растворяют двузамещенные фосфорнокислые соли. Общая их концентрация в растворе должна составлять 40–50 %. Раствор кипятят в течение 20–30 мин и фильтруют через бумажный фильтр. Хлористый палладий смешивают



с небольшим количеством воды до кашицы и при помешивании добавляют к горячему раствору фосфатов. После полного растворения хлористого палладия раствор кипятят до соломенной окраски и вводят бензойную кислоту, предварительно растворенную. Корректирование электролита проводят периодическим добавлением хлористого палладия, смешанного в виде кашицы с водой. В случае уменьшенного количества фосфатов их вводят одновременно с палладием.

В хлоридных и нитритных электролитах электролиз протекает с растворимыми анодами, что исключает необходимость в частой корректировке. Были предложены составы электролитов:

1) хлорид палладия — 50 г/л;

хлорид аммония — 20–40 г/л;

соляная кислота — до 60 г/л

(показатель pH = 0,5 ÷ 1,0, температура электролита 30–50 °С, плотность тока 0,5–1,0 А/дм<sup>2</sup>);

2) хлористопалладиевый аммоний (в пересчете на металл) — 10–100 г/л;

хлорид аммония — 50 г/л

(показатель pH = 1,2 ÷ 1,5, температура электролита 25–100 °С, плотность тока 0,5–100 А/дм<sup>2</sup>).

В первом электролите получают светлые блестящие покрытия толщиной до 2 мкм. При толщине более 2 мкм появляются трещины. Второй электролит предназначен для осаждения палладиевых покрытий на вольфрам или молибден. После нанесения покрытия толщиной 0,7 мкм изделие отжигают в течение нескольких секунд в вакууме ( $10^{-3}$ – $10^{-4}$  мм рт. ст.) в водородной или инертной атмосфере при температуре 700–800 °С. Лучшие результаты получаются в нитритном электролите. Исследования показали, что при содержании в электролите 30–100 г/л нитрита натрия при температуре 20 °С получают высококачественные покрытия толщиной 1 мкм.

Палладирование с растворимыми анодами может осуществляться также из нитритно-хлоридных электролитов:

палладий (в виде  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ ) — 5–15 г/л;

хлористый натрий — 40 г/л;

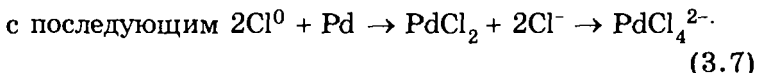
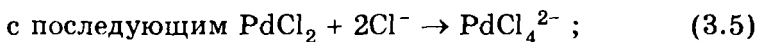
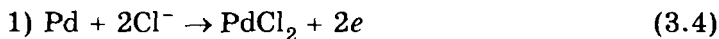
азотистокислый натрий — 15–90 г/л;

борная кислота — 30 г/л.

Плотность тока 0,4–1,0 А/дм<sup>2</sup>, температура электролита 50 °С, выход по току 50–70 %.

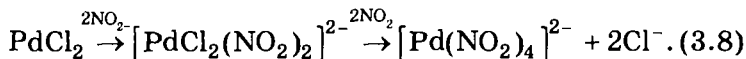
Растворимость палладия в основном зависит от кислотности раствора, повышение рН вызывает пассивацию анодов, а при рН = 4,5 ÷ 7,5 палладий растворяется с выходом по току, близким к 100 %. Повышение температуры уменьшает пассивацию анодов. Катодный выход несколько ниже анодного (85 %), поэтому в электролите идет постепенное накопление палладия. Для сохранения баланса наряду с палладиевыми навешивают графитовые аноды, уменьшая таким образом количество металла, поступающее в электролит. Осадки из нитритных электролитов получаются с большими внутренними напряжениями, для снижения их в электролит добавляют паратолуолсульфамид, фурфурол.

Исследования показали, что палладий растворяется в растворах хлоридов со 100%-ным выходом по току до наступления предельного тока и соответственно тока пассивации, которые совпадают, после чего происходит резкий спад тока. Предельный ток не зависит от концентрации Pd в электролите. Расчет, подтвержденный экспериментом, показал, что при рН = const предельный ток пропорционален концентрации  $\text{Cl}^-$ . Полученные результаты позволили предложить два возможных механизма растворения Pd:



При повышении содержания нитритов в электролите резко возрастал предельный ток. В растворе нитритов в отсутствие хлоридов палладий анодно

не растворялся. Константа нестойкости  $\text{PdCl}_4^{2-}$  больше константы нестойкости  $\text{Pd}(\text{NO}_2)_4^{2-}$ . Это служит доказательством того, что из образовавшегося вначале  $\text{PdCl}_2$  формируются нитритные комплексы:



Давно известно, что можно получить доброкачественные осадки, если растворить соль палладия в концентрированной щелочи, причем в разбавленных щелочных растворах получают блестящие осадки палладия, но небольшой толщины. Если вести осаждение палладия из более концентрированных растворов, то значительно повышается выход по току. При соотношении едкого кали и палладия 40 : 1 электролиты становятся стабильными и в определенном интервале плотностей тока получают хорошие покрытия. Увеличение концентрации щелочи приводит к понижению предельного тока, а увеличение концентрации палладия — к его повышению. Светлые плотные осадки палладия были получены из электролита:

палладий (в пересчете на металл) — 3,0–3,5 г/л;  
едкое кали — 150–200 г/л.

Плотность тока 0,1–0,3 А/дм<sup>2</sup>, температура электролита 50 °С, выход по току 100 %.

Осадки, полученные при толщинах 4–5 мкм, напряженные и могут растрескиваться. Применение в данном случае тока переменной полярности позволяет получать покрытия хорошего качества толщиной до 20 мкм.

Получил промышленное применение моноэтанол-аминовый электролит для осаждения блестящих покрытий палладием толщиной до 5 мкм:

палладий (в пересчете на металл) — 10–40 г/л;  
сульфат аммония — 20–50 г/л;  
97%-ный раствор моноэтаноламина — 30–160 г/л;  
сахарин — 0,2–0,6 г/л.

Показатель рН = 8,2 ÷ 8,8, температура электролита 18–25 °С, плотность катодного тока 0,3–1,6 А/дм<sup>2</sup>. Электролиз ведут при непрерывном перемешивании.

При электролизе происходит окисление моноэтаноламина, электролит приобретает темно-коричневую окраску. При этом покрытие становится хрупким, утрачивается блеск. Чтобы предотвратить окисление, рекомендуют вести электролиз с разделенными анодной и катодной зонами (ионитовой мембраной) или с периодическим удалением продуктов окисления с помощью активированного угля.

Для нанесения покрытия палладием толщиной до 3 мкм в стационарных и колокольных электролизерах предложен хлоридномоноэтаноламиновый электролит с добавкой сахараина (или пиридина). Электролит обладает высокой рассеивающей способностью, может многократно корректироваться.

В литературе имеются ссылки на получение палладия из этилендиаминовых, нитритно-нитратных, пирофосфатно-нитритных, а также простых по составу сульфатных электролитов. Эти электролиты практического применения не получили.

### 3.3. ХИМИЧЕСКОЕ ПАЛЛАДИРОВАНИЕ

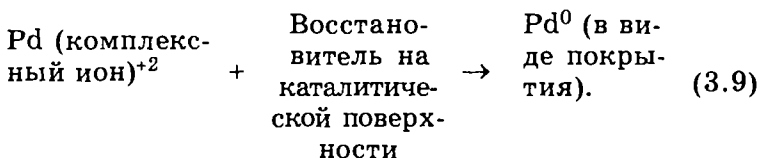
Химическое палладирование имеет ряд преимуществ перед электрохимическим. Например, процесс не сопровождается выделением водорода и покрытия могут быть получены менее напряженными, чем при электролитическом способе. Покрытие при химическом способе распределяется по поверхности более равномерно, даже на изделиях сложного профиля. При палладировании малогабаритных изделий насыпью отпадает необходимость в контакте, и тогда нет потерь драгоценного металла на контакте.

Для химического палладирования в качестве восстановителя используется солянокислый гидразин, и покрытие получается из чистого палладия — 99,5 %.

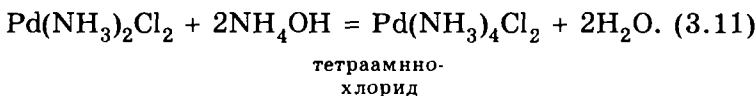
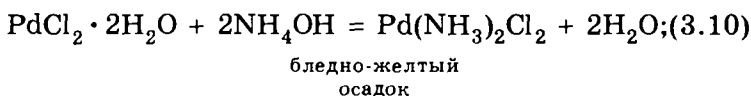
Все процессы химического восстановления металлов протекают только на поверхностях, которые катализируют этот процесс.

Катализаторами процесса восстановления палладия гидразином служат металлы и сплавы, легко подвергающиеся электролитическому покрытию, и металлы, требующие сложной подготовки покрытия. Например, ими могут служить такие металлы и сплавы, как алюминий, вольфрам, железо, сталь, золото, кобальт, молибден, никель, олово, палладий, платина, родий, рутений, серебро и хром, германий, кремний и другие полупроводниковые соединения. Медь и ее сплавы покрывают одним из перечисленных выше металлов. Палладий химически восстанавливается также на угле и графите и при специальной подготовке на керамике и стекле. Процесс химического палладирования можно назвать автокаталитическим, так как сам палладий относится к группе катализаторов. Палладий можно наращивать любой толщины, но получение толстых слоев сопровождается рядом трудностей.

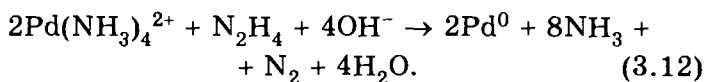
При взаимодействии ионов палладия с восстановителем обычно выпадает черный порошок палладия. Для того чтобы этого не происходило, необходимо простые ионы палладия перевести в комплексные и тогда схема будет такая:



Исходной солью обычно служит хлористый палладий, который переводят в аммиачный комплекс добавлением 25%-ного аммиака по реакциям:



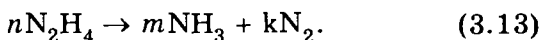
Восстановление палладия гидразином протекает по следующей реакции:



Основное условие успешного протекания такой реакции — это подбор прочного комплекса палладия, чтобы не получить черного порошка и обеспечить достаточную скорость процесса. Важнейшим фактором, влияющим на скорость процесса, является температура — с повышением ее скорость процесса возрастает почти линейно, но при повышении температуры электролита больше 70 °С и продолжительности процесса больше 15 мин наблюдается тенденция электролита к саморазложению. При этом палладий начинает выпадать в виде черного порошка во всем объеме электролита — это означает, что комплекс палладия становится менее стойким.

При увеличении концентрации палладия до 4,3 г/л скорость восстановления также повышается, но выше этой концентрации нельзя поднимать содержание палладия, так как наблюдается аналогичная картина — тенденция восстановления палладия в виде порошка.

Необходимо поддерживать определенное молярное отношение между концентрациями гидразина и палладия, оптимальное отношение равно 0,5, причем концентрация гидразина в результате его разложения постоянно убывает:



Концентрация аммиака в растворе будет накапливаться и может колебаться в широких пределах — от 0,25 до 13,8 М/л. Перемешивание раствора также ускоряет восстановление палладия.

Из всего сказанного видно, что все факторы, ускоряющие процесс, одновременно ускоряют и разложение электролита. Для стабилизации процесса рекомендуется вводить в раствор трилон Б.

Для химического палладирования изделий из никеля (никелированных) рекомендуется следующий состав:

- палладий (аммиачный комплекс) — 5,4 г/л;
- гидроокись аммония — 350 г/л;
- трилон Б — 33,6 г/л;
- солянокислый гидразин — 0,3 г/л.

В 1 л электролита погружают изделия площадью 100 см<sup>2</sup>.

Палладирование изделий насыпью рекомендуется осуществлять в колокольчиках с регулировкой температуры электролита. Состав электролита следующий:

- палладий (аммиачный комплекс) — 7,5 г/л;
- гидроокись аммония — 280 г/л;
- трилон Б — 9 г/л.

Гидразин вводят в раствор из расчета 8 мл/(л · ч); температура электролита поддерживается  $35 \pm 5$  °С. Проведенные лабораторные испытания показали, что с одним и тем же раствором можно проводить палладирование не больше семи циклов по 15 мин, затем скорость процесса падает в 8–9 раз. Эти испытания еще раз подтвердили данные исследования по составу раствора и режиму электролиза. Это вынуждает ограничивать содержание палладия и гидразина в растворе, а также температуру, или через каждые 15 мин охлаждать раствор, чтобы нарастить палладий значительной толщины. Скорость палладирования также зависит от отношения покрываемой поверхности к объему раствора. Палладиевые покрытия толщиной до 15 мкм обладают хорошим сцеплением с основой, довольно высокой микротвердостью — 100–130 кгс/мм<sup>2</sup> (1000–1300 МПа). Известно, что при большой скорости осаждения палладия осадки получаются с меньшей микротвердостью и большей пластичностью. По внешнему виду покрытия получаются светло-серого цвета, даже в тонких слоях осажденный таким способом палладий имеет мало пор, а при толщине 1,5–2,5 мкм хорошо защищает серебро от воздействия сернистых соединений.

Химическое палладирование успешно может применяться для покрытия электрических контактов, различных резьбовых деталей и деталей с глубокими отверстиями малого диаметра. Интерес также представляет химическое палладирование полупроводников для нанесения на них контактного покрытия. Химическое палладирование по сравнению с электролитическим — более дешевый процесс, так как требуется меньше раствора и не нужны дорогая аппаратура и контрольные приборы.

### 3.4. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ РОДИЯ

*Свойства родия и область применения родиевых покрытий.* Электролитические покрытия родием получили сравнительно широкое техническое применение, несмотря на высокую стоимость этого металла. Связано это с большой коррозионной стойкостью родиевых покрытий, высоким длительно сохраняющимся коэффициентом отражения света, низким контактным сопротивлением, высокой электропроводностью, значительными твердостью, износостойкостью и красивым внешним видом.

Твердость металлургического отожженного родия составляет 1000 МПа, твердость электролитического родия — 7500–9500 МПа, что связано с поглощением водорода в процессе электроосаждения. Возможно, этому способствует также поглощение осадком родия основных его соединений, образующихся в результате гидролиза в прикатодной зоне. Значительная твердость родиевых покрытий сочетается с высокими внутренними напряжениями. Коэффициент отражения родия (73–75 %) несколько меньше, чем у серебра (76–81 % в интервале длин световых волн 500–800 нм), но в отличие от серебра родий длительно сохраняет неизменной способность отражать световые лучи. Поэтому родиевые покрытия применяют для защиты поверхности серебряных зеркал и отражателей от потускнения. Родий обла-



дает высокой стойкостью по отношению к сероводороду и сернистым соединениям. Он устойчив по отношению ко всем щелочам, неорганическим и органическим кислотам и даже по отношению к царской водке. Только в высокораздробленном состоянии (в виде родиевой черни) он сравнительно легко растворяется в царской водке и даже в растворах серной и соляной кислот. Благодаря высокой коррозионной стойкости родиевые покрытия длительное время сохраняют хорошую проводимость в контактах, что в сочетании с высокими твердостью и износостойкостью определило их применение для покрытия прецизионных токопроводящих, скользящих и трущихся контактов радиотехнической и электронной аппаратуры, требующей безотказной работы в сложных условиях.

Родиевые покрытия используют в качестве барьерного слоя между золотом и медью, серебром и сплавом никель—железо для предотвращения взаимной диффузии.

Родиевые покрытия применяются наряду с платиновыми в ювелирной промышленности. Не уступая последним по внешнему виду и стойкости, они оказываются более выгодными благодаря значительно меньшей плотности. Для нанесения слоя одной и той же толщины родия расходуется на 42 % меньше, чем платины. Обычно для защитных и декоративных целей наносят тонкие слои родия: для защиты серебра от потускнения 0,13–0,25 мкм, для покрытия поверхности рефлекторов 0,25–0,40 мкм, для малонагруженных подвижных электрических контактов 0,3–0,5 мкм, для нагруженных контактов 4–5 мкм, для контактов, подвергающихся сильному механическому воздействию, до 10–20 мкм. Родиевые покрытия характеризуются высокими внутренними напряжениями (200–2000 МПа), значение которых зависит от состава электролитов, способов их приготовления и режима электролиза. Резкое увеличение внутренних напряжений, сопровождающееся растрескиванием и отслаиванием по-

крытий, вызывает загрязнения органическими соединениями и солями тяжелых металлов, к которым очень чувствительны родиевые электролиты.

Родий может быть непосредственно осажден на серебро, золото, медь и медные сплавы, никель и никелевые сплавы. При осаждении на бериллиевую бронзу предварительно наносят слой меди. При осаждении родия на олово цинковые сплавы, алюминий наносят подслоем никеля или серебра.

Для электроосаждения родия применяют сульфатно-сульфаматные, амиохлоридные электролиты. В литературе упоминаются электролиты на основе хлорида родия, аминонитритных и диаминонитритных соединений родия, фторбората родия. Наиболее широкое применение получили сульфатные электролиты.

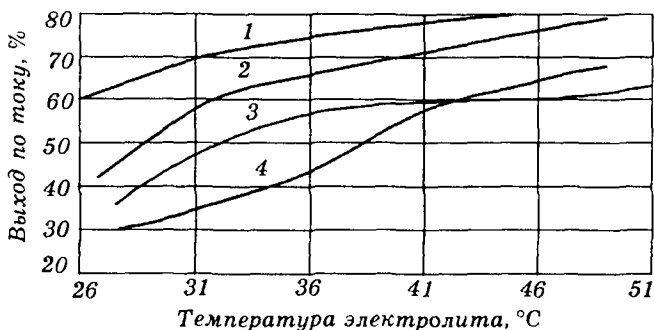
**Сульфатные электролиты.** Сульфатные электролиты в основном состоят из двух компонентов: сульфата родия и серной кислоты. Основной состав электролита следующий:

родий (в пересчете на металл) — 2–60 г/л;  
серная кислота (пл. 1,84 г/см<sup>3</sup>) — 50–200 г/л.

Для нанесения тонких покрытий до 1 мкм применяют разбавленные электролиты, содержащие 2 г/л родия и 40–60 г/л серной кислоты; для нанесения более толстых покрытий содержание родия обычно повышают до 4–10 г/л.

При 18 °С плотность тока составляет 0,5–1,5 А/дм<sup>2</sup>, при 40–50 °С ее можно повысить до 2 А/дм<sup>2</sup>, а при 80 °С — до 4–5 А/дм<sup>2</sup> (рис. 3.2). Однако при повышенных температурах происходит энергичное саморастворение основного металла через поры в результате образования микрогальванопары основной металл (медь, сплавы меди, никель) — родиевое покрытие, что приводит к уменьшению прочности сцепления и отслаиванию покрытия.

В электролитах с большей концентрацией родия тенденция осадков к растрескиванию проявляется в меньшей степени, скорость осаждения родия возрастает из-за более высоких выходов по току и бо-

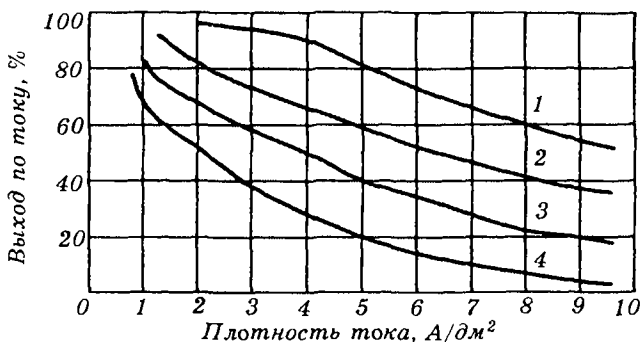


**Рис. 3.2.** Влияние температуры электролита и перемешивания (1, 2) на выход по току родия (содержание родия в электролите 6 г/л):

1 — 0,6 А/дм<sup>2</sup>; 2 — 1,2 А/дм<sup>2</sup>; 3 — 1,2 А/дм<sup>2</sup>; 4 — 2,5 А/дм<sup>2</sup>

лее высоких допускаемых плотностей тока. При перемешивании электролита плотность тока может быть повышена, возрастают выходы по току (рис. 3.3).

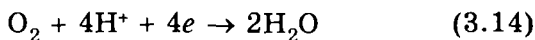
Содержание серной кислоты можно изменить в пределах 20–200 г/л. Однако с повышением концентрации серной кислоты снижается выход по току и несколько ухудшается качество покрытия. Существенное влияние на качество осадка оказывает плотность тока. При чрезмерно низких плотностях тока до 0,2 А/дм<sup>2</sup> получаются несплошные, очень



**Рис. 3.3.** Влияние плотности тока и концентрации родия на выход по току (температура электролита 45 °C):

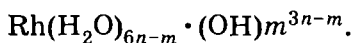
1 — 7,9 г/л; 2 — 5,3 г/л; 3 — 3,7 г/л; 4 — 2,1 г/л

пористые осадки. Чрезмерно высокие плотности тока вызывают шелушение покрытий и пригар. При малых плотностях тока, которые соответствуют положительным значениям потенциала, происходит разряд кислорода по реакции

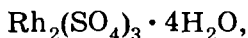


(стандартный потенциал 1,185 В). Далее достигается предельный ток разряда кислорода, начинается разряд родия. По мере смещения потенциала в область более отрицательных значений скорость разряда родия возрастает (при неизменной скорости разряда кислорода), соответственно возрастает выход родия по току. При достижении потенциала разряда водорода выход родия по току начинает снижаться. Таким образом, с ростом плотности тока выход родия по току увеличивается, проходит через максимум и далее уменьшается. Чем выше концентрация родия, тем выше плотность тока для достижения потенциала разряда водорода и соответственно максимального выхода по току.

На качество покрытия и свойства электролитов родирования оказывает способ приготовления электролита. Родий в сульфатных электролитах образует комплексные соединения различного состава, причем в литературе имеются некоторые разногласия в интерпретации составов и свойств комплексов. Более ранние исследования говорят о существовании желтого сульфата родия состава  $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , который представляют в виде следующего комплексного соединения катионного типа:



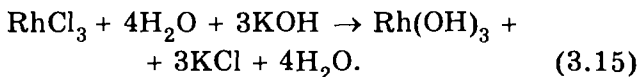
Красная модификация предполагает следующую структуру:



которая, по мнению известных исследователей, не содержит свободных групп  $\text{SO}_4^{2-}$ . В зависимости от

взаимодействия гидроокиси родия с серной кислотой при достижении определенных температур осадки комплексов родия меняют свою окраску. При 125 °С получается желтый хлопьевидный осадок, увеличение температуры до 170–200 °С приводит к изменению соотношения  $Rh : SO_4^{2-} = 1 : 3$  и осадок получается зеленого цвета, дальнейшее повышение температуры до 200–300 °С приводит к обогащению раствора ионами  $SO_4^{2-}$ . Поэтому при приготовлении электролита могут находиться различные комплексные ионы Rh, что будет выражаться в различной окраске электролита, и раньше считалось, что в электролитах красноватой окраски получаются серые, с налетом покрытия.

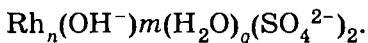
Последние, более детальные исследования комплексов родия и методов приготовления электролитов дают несколько другую картину комплексов родия. Для получения сульфатного электролита хлорид родия обрабатывают гидроксидом калия, взятым в строго стехиометрическом отношении, получая гидроксид родия:



Полученный гидроксид родия отмывают от ионов хлора и растворяют в горячей (80–90 °С) серной кислоте, при растворении гидроксида родия в серной кислоте образуется желтый сульфат родия  $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 15H_2O$ . При этом в растворе обнаруживаются три вида катионных форм — аква- и гидроксоакваформы:  $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ ,  $[Rh(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ ,  $[Rh(OH)_2(H_2O)_4]^+$ . Образование гидроксида родия рассматривается как постепенный стадийный переход от акваформы к гидроксоформе  $[Rh(OH)_6]^{3-}$  вследствие потери протонов. На стадии  $[Rh(H_2O)_3(OH)_3]$  образующиеся нейтральные частицы полимеризуются. Исследования методом спектроскопии, электролиза и снятия потенциодинамических кривых показали, что в свежеприготовленном электролите преобладают катионные формы комплексов родия

и полимерные частицы. Их количество снижается при кипячении, желтая форма переходит в красную. При этом родиевое покрытие от серо-черного порошкообразного изменяется к светлому плотному компактному.

В более поздних работах Н. Е. Нечаевой на основе полученных электрофореграмм было подтверждено, что в растворах желтой формы присутствуют положительно заряженные частицы, различающиеся скоростью миграции. В растворах красной формы были обнаружены отрицательно заряженные, положительно заряженные и незаряженные частицы. Исследование методом электродиализа родиевых электролитов позволило подтвердить предположение о присутствии в растворах желтой формы наряду с аквакатионами гидроксоаквакатионов родия. В растворах красной формы предполагается наличие координированных сульфатогрупп типа



Было показано, что в процессе образования гидроксида родия частично получают полимеризованные комплексы, присутствие которых в электролите приводит к повышению внутренних напряжений и растрескиванию покрытия.

Для того чтобы избежать образования полимерной формы, предложен новый способ приготовления электролита. Указанный способ включает химическое восстановление хлорида родия формиатом натрия до родиевой черни, спекание последней с пероксидом бария и растворение измельченного спека в серной кислоте в присутствии восстановителя с последующим отделением сульфата бария и обработкой раствора активированным углем. Из электролита, приготовленного таким способом, в интервале плотностей тока 1–8 А/дм<sup>2</sup> получались беспористые мелкокристаллические блестящие осадки без трещин толщиной до 10 мкм.

Наиболее простой и достаточно надежный электрохимический способ приготовления электролита

родирования предложен и хорошо исследован в работах Л. И. Каданера. В анодный полупериод родий пассивируется. В катодный полупериод пассивная пленка восстанавливается, в результате чего в анодный полупериод некоторое количество родия успевает перейти в раствор до наступления пассивации. Выход по току при этом составляет 0,25–0,15 %, причем по мере накопления родия в электролите он непрерывно уменьшается вследствие его осаждения в катодный полупериод. При концентрации родия 2–3 г/л растворение прекращается. Для повышения выхода по току (до 3–5 %) предложено вводить пероксид водорода — сильный деполяризатор катодного процесса, препятствующий выделению родия в катодный полупериод. Накопление родия мало сказывается на выходе по току, что позволяет получать сульфатные электролиты, содержащие 35–40 г/л родия. Исследования показали, что с ростом концентрации  $H_2O_2$  выход по току возрастает, достигая максимума при предельной концентрации, при дальнейшем ее увеличении на родиевых пластинках образуется пассивная пленка, скорость растворения родия резко уменьшается. Специально поставленные опыты показали, что перекись водорода резко снижает катодный выход родия по току при электролизе на постоянном токе. В отсутствие  $H_2O_2$  в электролите, содержащем 37 г/л  $H_2SO_4$  и 8 г/л родия, при плотности тока 0,25 А/дм<sup>2</sup> выход родия по току составил 87 %. При введении 2 г/л  $H_2O_2$  выход по току падал до 20 %, при введении 4 г/л  $H_2O_2$  — до 0.

После приготовления электролита электрохимическим путем его кипятят до полного удаления  $H_2O_2$ . Из такого электролита осаждаются плотные компактные покрытия родием толщиной до 10–20 мкм, лишенные трещин и пор с пониженными внутренними напряжениями.

Отметим, что кипячение электролита, приготовленного любым способом с пероксидом водорода, способствует образованию устойчивой красной формы комплекса родия и, следовательно, получению

качественных покрытий. Электрохимический способ растворения родия особенно успешно может быть использован для корректировки электролита родием, так как при этом не изменяется концентрация серной кислоты, увеличение которой приводит к снижению выхода родия по току и ухудшению качества покрытия. Все другие не дают необходимого эффекта. Так, способ корректировки электролита введением  $\text{Rh}(\text{OH})_3$  приводит к образованию полимерных соединений, ухудшающих качество покрытия. Введение в электролит концентрата, содержащего 27 г/л Rh и 39 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , дает хорошие результаты, но все же ведет к нежелательному накоплению  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Для удаления избыточного количества серной кислоты предложено проводить обработку электролита в диализаторе, оснащенный анионо-обменной мембраной, но в этом случае неизбежны потери родия.

Необходимо отметить, что качество родиевых покрытий зависит от чистоты исходных солей и кислот; очень вредны ионы хлора, поэтому при приготовлении электролита важно тщательно отмыть осадок.

В электролите родирования вследствие его большой агрессивности накапливаются примеси многих металлов, причем все металлы, кроме никеля и индия, являются вредными, и содержание их не должно превышать 2–3 мг/л. Примеси щелочных соединений вызывают пассивацию отдельных участков катода, что также ухудшает качество покрытия. Для удаления примесей приходится прибегать к регенерации электролита, высаживая родий в виде гидроокиси. Для снижения внутренних напряжений родиевых покрытий было предложено вводить в электролиты ряд добавок; к их числу относятся сернокислый магний, сульфат магния, сернокислый алюминий, селеновая кислота и ее соли. Осадки толщиной 10–12 мкм были получены в электролите:

родий (в пересчете на металл) — 10 г/л;

серная кислота — 150 г/л;

сернокислый магний — 50 г/л.



Температура электролита 50–60 °С, плотность тока 0,2–0,5 А/дм<sup>2</sup>.

Концентрация добавки селеновой кислоты меняется в растворе от 0,1 до 8,0 г/л, благоприятное ее действие сказывается больше в концентрированных растворах, причем покрытия содержат в небольших количествах селен. Однако при введении в электролит селеновой кислоты резко изменяется характер внутренних напряжений: по мере роста осадка до 1,0 мкм возникает сетка трещин. При последующем росте толщины осадка внутренние напряжения постепенно уменьшаются и трещины затягиваются, но при введении селеновой кислоты снижается выход по току, существенно повышается контактное сопротивление и снижается износостойкость покрытий.

Для сульфатного электролита родирования предложено большое количество органических и неорганических добавок для получения блестящей поверхности, так как известно, что на блестящих подложках родий получается блестящим только в тонких слоях. Разные авторы предлагают для получения блеска вводить в электролит следующие соединения:

- бензол или нафталинсульфо кислота — 0,01–1,0 г/л;
- моносахариды — 1 г/л;
- бензпирен — 0,1 г/л;
- ЭДТА — 3–15 мг/л;
- сахарин — 0,2–2,0 г/л.

ЭДТА и сахарин снижают внутренние напряжения.

Для тонких блестящих покрытий (1–2 мкм) предложено вводить 0,005–1 г/л висмута. Хорошие результаты показало введение в электролит фенолсульфоновой, пиридинсульфоновой или нафталинсульфоновой кислот. В некоторых работах рекомендуются для снижения внутренних напряжений и улучшения качества покрытия вводить  $H_3BO_3$  (до 20–30 г/л) и  $NH_4F$  (0,5–1,0 г/л) или  $NH_4F$  (0,01–0,5 г/л) и  $(NH_4)_3 BO_3$  (0,1–0,5 г/л).

Исследования влияния добавок неорганических и органических веществ, предложенных в патентной литературе, показали, что добавки сахараина, тиомочевины, полиэтиленгликоля, гипофосфита натрия снижают выход родия по току с 20 до 0,04–0,3 %. Лимонная кислота, сульфамат магния, фторид натрия, муравьиная кислота, гуммиарабик,  $\alpha$ -аллилсульфонат, трилон Б снижают коррозионную стойкость родиевых покрытий на 30–70 %. Следует полагать, что введение органических добавок снижает стабильность электролита, так как они неизбежно будут окисляться на аноде (100 % выделения кислорода) и восстанавливаться на катоде, что приведет к загрязнению электролита продуктами окисления и восстановления.

Блестящие родиевые покрытия без введения органических добавок были получены в режиме импульсного тока, а также на асимметричном переменном токе частотой 50 Гц, при этом, как было отмечено, в анодный полупериод происходит окисление водорода. Рекомендуется при эффективной плотности тока 10–20 А/дм<sup>2</sup> соотношение катодного и анодного полупериодов 10 : 3.

Исследования кинетики электроосаждения родия в сульфатных электролитах различными методами не позволяют прогнозировать выбор режимов процесса, обеспечивающих получение качественных родиевых покрытий, — это связано с разнообразием комплексов, образующихся в электролите, и медленным установлением равновесия в растворе.

На основе анализа поляризационных кривых С. И. Хотянович утверждает, что ионы водорода принимают участие в восстановлении комплексов родия. Это подтверждается прямыми опытами; на предварительно катодно поляризованном в растворе фона палладиевом электроде после переноса в электролит родирования выделялся тонкий слой родия. Наиболее вероятно, что восстановление родиевых комплексов водородом происходит параллельно с непосредственным их восстановлением на электро-

де. Об этом, в частности, свидетельствует снижение выхода родия по току с увеличением концентрации серной кислоты. Если бы родий восстанавливался только водородом, то увеличение концентрации ионов водорода в электролите приводило бы к увеличению выхода по току.

Существенно сказывается на характере и качестве родиевого покрытия наличие примесей. В электролите, содержащем 6 г/л родия и 50 г/л серной кислоты, предельно допустимые концентрации меди, цинка, железа составляют 0,001–0,002 г/л. При более высоком содержании меди возникают трещины, более высокое содержание железа вызывает питтинг, более высокие концентрации цинка уменьшают адгезию. Свинец, серебро, ртуть уже при содержании 0,001 г/л заметно ухудшают качество родиевого покрытия, оно становится темно-серым, пятнистым.

Из всех исследованных металлов только индий и никель при соосаждении с родием не ухудшают качества покрытия. В электролиты родирования могут попадать микродозы аналитически не определяемых многих органических и неорганических веществ из полировальных паст, из изоляционных лаков. Вредное влияние оказывает контакт с изоляционной синей лентой, цапон-лаком, эмалью КО-516, фоторезистами ФПП и СПФ-2, с гетинаксом, канифолью.

Сульфатный электролит требует проработки током до 0,1–0,3 А·ч/л, родирование проходит с нерастворимыми платиновыми или родиевыми анодами. В процессе работы родиевый электролит загрязняется примесями металлов и органическими веществами. От органических примесей освобождаются обработкой раствора активированным углем или 30% -ным раствором перекиси водорода из расчета 10–15 мл/л с последующим кипячением и фильтрацией.

При наличии в растворе примесей различных металлов прибегают к регенерации электролита —

восстановлению родия цинком. Окончание восстановления родия определяют по обесцвечиванию раствора. Выпавший осадок обрабатывают вначале при нагреве соляной кислотой (1 : 1), а затем азотной (1 : 1), после этого осадок тщательно отмывают от иона хлора, высушивают и этот порошок используют для приготовления электролита. Для активации деталей, чтобы в электролиты не попадали хлор-ионы, применяется либо серная кислота, либо смесь азотной и серной кислот; можно применять катодную обработку в серной кислоте (10 %). Большая чувствительность сульфатного электролита ко всяким примесям требует тщательного выполнения всех технологических операций.

Для осаждения родия был предложен сульфатный электролит, содержащий 5–6 г/л родия и 12–50 г/л сульфаминовой кислоты. Отмечалось, что в предложенном электролите осаждаются толстые осадки родия.

Исследования показали, что в сульфаминовой кислоте родий растворяется под воздействием переменного тока с большой скоростью без введения в раствор перекиси водорода. Полученные из сульфаматного электролита покрытия характеризуются сравнительно низкими внутренними напряжениями.

Дальнейшие исследования, проведенные рядом авторов, показали, что в сульфатно-сульфаматном электролите получают лучшие по качеству покрытия. Этот электролит характеризуется большей стабильностью, в отличие от сульфатных не подвергается гидролизу. Выход по току родия в нем составляет 45–60 %.

Исследования Н. Е. Нечаевой показали, что сульфаматные анионные комплексы обладают большой устойчивостью. При увеличении концентрации сульфамат-ионов потенциал разряда смещается в отрицательную область, в сульфатно-сульфаматном электролите родий находится преимущественно в форме катионных и нейтральных комплексов. При большой концентрации сульфаминовой кислоты весь ро-

дий связывается в сульфатный комплекс  $Rh_n(NH_2SO_3)_m$ . На катоде преимущественно разряжается ион  $[Rh_nNH_2SO_3]^{2+}$ .

Сульфатно-сульфаматные электролиты состава: Rh (в пересчете на металл) — 3–35 г/л;  $H_2SO_4$  — 50–200 г/л;  $NH_2SO_3H$  — 10–20 г/л — успешно используются в промышленности. В них при плотности тока 0,3–10,0 А/дм<sup>2</sup> получают плотные компактные блестящие покрытия родием, анодная плотность 0,5–2,0 А/дм<sup>2</sup>.

С. И. Березина в своих работах отмечает, что сульфатные электролиты менее устойчивы в процессе эксплуатации, чем фосфатные. Для увеличения стабильности электролитов рекомендуется их выпарить досуха и затем развести до прежнего объема.

Фосфатные электролиты состоят из фосфата родия (2 г/л) и фосфорной кислоты (50–75 г/л). В этих электролитах получают более блестящие, но более хрупкие осадки родия, чем в сульфатных. Фосфатные электролиты более чувствительны к загрязнению. Повышенная концентрация фосфорной кислоты необходима для предотвращения гидролиза родия и выпадения в осадок в виде основного фосфата или гидроксида родия.

При температуре 18–20 °С плотность тока обычно составляет 0,3–0,8 А/дм<sup>2</sup>. При повышении температуры до 40–60 °С плотность тока можно увеличить до 3–5 А/дм<sup>2</sup>. При этом образуются более мелкозернистые, однородные по структуре осадки.

В фосфатных электролитах, как и в сульфатных, родий анодно пассивен. Электролиз ведут с нерастворимыми платиновыми или родиевыми анодами, поэтому электролит в процессе электроосаждения обедняется родием. Корректировку электролита производят введением гидроксида родия, растворяемого в фосфорной кислоте. Корректировку можно вести, отбирая отдельные порции отработанного электролита и растворяя в них родий при помощи переменного тока.

В практике фосфатные и фосфатно-сульфатные электролиты применяются для нанесения тонких

защитно-декоративных покрытий. Проведенная проверка фосфатных электролитов с различной концентрацией родия (от 0,25 до 3,7 г/л) и фосфорной кислоты (от 20 до 100 г/л) показала, что в них в широком диапазоне плотностей тока получают блестящие родиевые покрытия толщиной 0,5–1,0 мкм. С ростом толщины покрытие покрывается трещинами, и при толщине 2,0–2,5 мкм оно отслаивается и шелушится.

Выход по току в фосфатных электролитах ниже, чем в сульфатных. При плотности тока 0,2 А/дм<sup>2</sup> он составляет 16 %. При 1 А/дм<sup>2</sup> выход по току падает до 10 %, при 2,5 А/дм<sup>2</sup> — до 8 %. Перемешивание электролита увеличивает выход родия по току. Введение в фосфатный электролит дифосфата калия в количественном соотношении с ионами родия 4 : 1 увеличивает выход по току вдвое.

Фосфатный электролит готовят раствором свежесожденной гидроокиси родия в фосфорной кислоте и установлением определенного рН. Растворение ведут при 80 °С, что затрудняет регенерацию электролита, поэтому существует еще один метод приготовления электролита. К нагретому до 30 °С раствору хлористого родия по каплям при перемешивании добавляют 30%-ную щелочь; переход розовато-желтой окраски в светло-желтую указывает на окончание реакции. Выпавший желтый гидрат отфильтровывают, промывают и растворяют в Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub>. Кислотность раствора во избежание гидролиза поддерживается на высоком уровне. Фосфатный электролит может быть получен и путем растворения металлического родия в фосфорной кислоте воздействием переменного тока в присутствии Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> с последующим кипячением для ее удаления. Фосфатный электролит также чувствителен к примесям, при их накоплении его подвергают регенерации. Для этого к раствору добавляют муравьинокислый натрий и нагревают раствор до кипения. Выпавший черный осадок отфильтровывают и обрабатывают азотной кислотой, при этом из осадка

уходят примеси различных металлов. Оставшийся осадок восстанавливают в среде водорода при температуре 700–800 °С. После этого родий смешивают с хлористым калием в соотношении 1 : 5 и нагревают в трубчатой печи в токе влажного хлора. При этом получают хлорородиат калия, который растворяют в воде и используют для приготовления электролита. Корректировку производят добавлением гидроокиси родия в смеси с фосфорной кислотой.

В отличие от сульфатных электролитов в электролитах фосфатных не было обнаружено каких-либо модификаций, различающихся по окраске.

В более поздних работах на суммарных поляризационных кривых не был обнаружен предельный ток. По рассчитанным парциальным кривым С. И. Хотьнович с соавторами делают вывод, что в диапазоне потенциалов от 0 до -0,06 В процесс электроосаждения родия протекает в диффузионной области. Авторы на основании результатов измерения зависимости стационарного потенциала родиевого электролита от рН пришли к выводу, что родий в кислом фосфатном электролите обратим по отношению к ионам водорода.

Исследования физико-химических свойств родия, полученных из фосфатного электролита, показали, что на внутренние напряжения покрытия заметное влияние оказывает  $H_3PO_4$ . В более концентрированных растворах по кислоте (до 150 г/л) они значительно ниже (до 70 %), плотность тока мало влияет на внутренние напряжения. Микротвердость покрытий, полученных в фосфатных электролитах, достигает 7500–9500 МПа.

Для электроосаждения толстых (125–175 мкм) покрытий родием был предложен электролит, содержащий 50 г/л хлорида родия и 300 мл/л соляной кислоты. Режим электролиза: температура электролита 70 °С, плотность тока 2,5 А/дм<sup>2</sup>. Высокая агрессивность этого электролита позволяет наносить покрытия только на драгоценные металлы.

В литературе описан способ электроосаждения родия из аминоклоридного электролита, состоящего только из одного компонента — аминоклорида родия  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ . Содержание родия (в пересчете на металл) 6–7 г/л, рН раствора 7,5–8,5, температура электролита 70–80 °С, плотность тока 2–4 А/дм<sup>2</sup>, выход по току 57–63 %. Позднее для осаждения родия из сходного электролита было предложено вести процесс при 10 А/дм<sup>2</sup> для получения толстых (100 мкм и выше) покрытий. Электролит готовят введением 25%-ного раствора аммиака в раствор хлорида родия. Для получения растворимого в воде комплекса (вначале выпадает осадок) смесь нагревают при 90–95 °С до полного исчезновения осадка. Раствор приобретает желтую окраску.

Исследования показали, что при комнатной (20 °С) температуре из аминоклоридного электролита осаждаются светлые родиевые покрытия при плотности тока до 10 А/дм<sup>2</sup>. При 80 °С светлые покрытия получают при плотности тока до 30 А/дм<sup>2</sup>. Испытания показали низкую коррозионную стойкость родиевых покрытий (2–4 мкм), полученных в аминоклоридном электролите. Была отмечена их значительная пористость. В. П. Яковенко отмечает низкую стабильность аминоклоридного электролита.

### 3.5. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПЛАТИНЫ

Электролитические осадки платины характеризуются высокой стойкостью к коррозии и истиранию, на их поверхности не образуются окисные и сульфидные пленки, поэтому платиновые покрытия могут применяться во многих отраслях промышленности. Платина значительно меньше применяется в промышленности, чем палладий и родий, так как она очень дефицитна и имеет высокую стоимость. На платиновой основе могут быть получены различные электролитические сплавы, облада-



ющие большой стойкостью к износу, эрозии и коррозии, такие как платина—родий, платина—палладий.

В течение последних лет платина получила применение для покрытия титановых (в основном) и танталовых пластин и сеток, применяемых в качестве нерастворимых анодов при электролизе (получение хлоратов, перхлоратов, при золочении, палладировании, хромировании) и для катодной защиты. Для изготовления таких анодов расходуется подавляющее количество платины, используемой в гальванотехнике.

Электролиты платинирования могут быть как кислотными, так и щелочными, и практически всегда процесс электроосаждения идет с нерастворимыми анодами. Исходным продуктом для приготовления электролитов является хлорная платина  $PtCl_4$  или хлорплатинат натрия  $Na_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ .

**Фосфатный электролит.** Состав этого электролита следующий:

платинохлористоводородная кислота — 24 г/л;  
фосфорнокислый двузамещенный натрий — 120 г/л;  
фосфорнокислый двузамещенный аммоний — 20 г/л.

Плотность тока 0,1–0,5 А/дм<sup>2</sup>, температура электролита 20–50 °С.

При этих условиях получают блестящие осадки толщиной 0,1–0,5 мкм, если толщина увеличивается блеск покрытия исчезает. В качестве промывной ванны для уменьшения потерь платины рекомендуется использовать фосфатный электролит с уменьшенной ее концентрацией (4–8 г/л). Покрытия из фосфатного электролита пористы, причем даже при толщине 15 мкм наблюдаются единичные поры. Если же применять электролиз с прерыванием тока через каждые 20 мин на 1–2 мин, то даже при комнатной температуре и плотности тока 0,1–0,2 А/дм<sup>2</sup> получают плотные осадки толщиной до 20 мкм. Повышение плотности тока приводит к снижению выхода по току. Толстые покрытия платиной можно получить из электролита:

хлорплатинат аммония — 24 г/л;  
однозамещенный фосфат натрия — 120 г/л.

Плотность тока 0,3–0,4 А/дм<sup>2</sup>.

При длительном электролизе на катоде образуется губчатый осадок, который время от времени необходимо удалять, под ним продолжается рост плотного покрытия. Применение перемешивания или циркуляции электролита позволяет повысить плотность тока до 0,4–0,5 А/дм<sup>2</sup>, и тогда при температуре 60 °С можно получить покрытия толщиной до 100 мкм. Электролит постоянно корректируется таким образом, чтобы концентрация платины в нем составляла 8 г/л. Интенсификация электролита достигается за счет применения ультразвука, тогда плотность тока может быть повышена в 2–5 раз; при этом покрытие получается блестящим и начиная с 5 мкм — беспористым. Для правильной эксплуатации этой установки необходимо равномерное распределение ультразвукового поля в ванне.

Для приготовления фосфатного электролита каждый компонент растворяется отдельно в воде, в небольшом количестве, раствор хлорплатината натрия или хлорной платины вливают в раствор фосфорнокислого аммония, выпавший осадок хлорплатината аммония отфильтровывают и обрабатывают раствором фосфорнокислого натрия. Этот электролит можно также готовить растворением всех компонентов в воде с последующим их кипячением в течение 5–6 ч, электролит после этого имеет светло-желтый цвет. При накоплении в электролите ионов хлора (при постоянной корректировке) работоспособность его снижается.

*Диаминонитритный электролит.* Состав такого электролита следующий:

диаминонитрит платины — 10 г/л;

азотнокислый аммоний — 100 г/л;

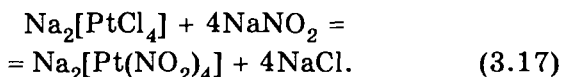
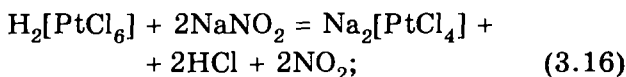
азотистокислый натрий — 10 г/л;

аммиак (25% -ный) — 50 мл/л.

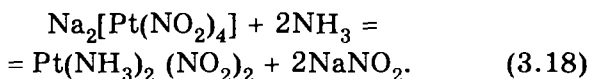
Плотность тока 6–12 А/дм<sup>2</sup>, температура электролита 95 °С.

При приготовлении этого электролита к раствору платинохлористоводородной кислоты при нагре-

ве до 85–90 °С постепенно добавляют азотистокислый натрий, взятый в десятикратном размере по сравнению с навеской платинохлористоводородной кислоты. При этом идут следующие реакции:



Раствор тетранитроплатоата охлаждают и к нему добавляют 5%-ный раствор аммиака



Через некоторое время выпадает творожистый желтый осадок динитродиаминоплатины, который очищают многократной перекристаллизацией. Аммонитритный электролит позволяет работать при более высоких плотностях тока, и осадки получаются менее пористые. Недостатком этого электролита является работа при высокой температуре, и поэтому происходит быстрое удаление аммиака и возникает необходимость в частой его корректировке. Кроме того, электролит растворяет многие основы из цветных металлов, и их необходимо предварительно серебрить. На основе динитродиаминоплатины готовят электролиты с добавками серной и фосфорной кислот, из которых получают блестящие покрытия толщиной до 2–5 мкм.

Стабильные результаты получены также из электролита следующего состава:

платина [в виде  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ ] — 8–10 г/л;  
 фосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (пл. 1,6 г/см<sup>3</sup>) — 100–120 мл/л.

Показатель pH раствора 0,8–1,0.

При плотности тока 0,5–0,6 А/дм<sup>2</sup>, температуре электролита 20–70 °С и покачивании штанг могут быть получены покрытия до 15 мкм, тонкие по-

крытия получают с высокой отражательной способностью. Приготавливают этот электролит растворением диаминодинитроплатины в фосфорной кислоте при кипячении в течение 50–80 мин. Выход по току в этом электролите повышается при увеличении концентрации платины и фосфорной кислоты и снижается при увеличении плотности тока.

**Щелочные электролиты.** В этих электролитах можно осаждать платину без промежуточного подслоя. Готовят щелочной электролит, смешивая водные растворы  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaOH}$  с последующим нагревом полученного раствора в течение нескольких часов, при этом раствор приобретает светло-желтую окраску. Затем в него добавляют в небольшом количестве серную и щавелевую кислоты. Готовый электролит содержит 1 % платины и 0,5 % свободного  $\text{NaOH}$ . Выход по току при температуре 65–80 °С и плотности тока 1–5 А/дм<sup>2</sup> приближается к 100 %.

По мере работы в электролите накапливаются карбонаты и образуется нерастворимый шлам, который ухудшает работу электролита. Для повышения стабильности электролита  $\text{NaOH}$  заменяют на  $\text{KOH}$ , тогда такой электролит имеет следующий состав:

щелочной комплекс платины [в виде  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ ] — 20 г/л;

едкое кали — 15 г/л.

Плотность тока 0,75 А/дм<sup>2</sup>, температура электролита 70–80 °С.

Накопление карбонатов до 30 г/л не сказывается на стабильности ванны. Для получения эластичных покрытий рекомендуется электролит с сульфаминовой кислотой. Для этого 10–40 г диаминодинитритплатины растворяют при нагреве в 15–200 мл водного раствора сульфаминовой кислоты. Электролиз ведут при плотности тока 2,1–10,7 А/дм<sup>2</sup> и температуре 65–100 °С.

В некоторых литературных источниках, в частности у С. И. Хотяновича, Л. И. Каданера, П. М. Вя-

чеславова и др., описаны сульфатные электролиты, в которых платина осаждается при высоких выходах по току. Имеются описания различных вариантов диаминонитритных, диаминохлоридных, сульфатных электролитов.

Для получения толстых до 150 мкм платиновых покрытий предложено вести процесс на переменном токе (50 Гц) при температуре электролита 70–80 °С и плотности тока 5–12 А/дм<sup>2</sup> в аминонитратно-нитритном электролите.

Следует выделить сильноокислые хлоридные и сульфатные электролиты, в состав которых входят  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  10–25 г/л и соляная кислота 100–200 г/л. Электролиз ведут с растворимыми платиновыми анодами. В таком электролите осаждаются относительно эластичные платиновые покрытия толщиной до 25 мкм. Растворимые платиновые аноды используются в смешанных хлоридно-сульфатных электролитах (10–100 г/л  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  и 100 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). В связи с агрессивностью этих электролитов на покрываемое изделие обязательно предварительно осаждают подслоу металла, не растворимого в концентрированных кислотах. Микротвердость Pt покрытий высока — 5000–5400 МПа.

**Электролитическое осаждение платины и палладия на титан.** При электролизе с нерастворимыми анодами вместо графитовых лучше применять платинированные титановые аноды. Получают их по некоторым патентным данным следующим образом: титан обезжиривают в парах трихлорэтилена, травят в кислом растворе, содержащем ионы фтора, после этого наносят слой платины из раствора, содержащего:

- диаминодинитрид платины — 50 г/л;
- фосфат аммония  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  — 20 г/л;
- гидроокись аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$  — 50 мл/л.

Плотность тока 1–5,4 А/дм<sup>2</sup>, температура раствора 90 °С. Детали загружают под током.

Титановый электрод вследствие образования при анодной поляризации плотной окисной пленки не

проводит электрический ток. Покрытый тонким слоем платины, он работает нормально, так как окисная пленка формироваться не может; причем платинированные титановые электроды остаются работоспособными даже при наличии пористого платинового слоя.

Основная трудность при получении платинированного титана заключается в том, что поверхность титана даже в обычных условиях покрыта толстым слоем окислов, препятствующим получению прочно сцепленного покрытия.

Покрывания платиной можно осуществлять из фосфатного и аминонитритного электролитов. Сразу следует заметить, что часто из фосфатного электролита наблюдается плохое сцепление платины с титаном, а аминонитритный электролит обладает низким выходом по току. Возможно также получение платинового слоя из щелочноплатинатного раствора.

Поляризационные кривые рис. 3.4, снятые в щелочном электролите на платинированном титане и на чистом титане, показывают, что процесс разряда комплексных ионов платины на титане (кривая 2) сильно тормозится по сравнению с платинированным титаном (кривая 1). Это говорит о том, что торможение обусловлено пассивацией поверхности титана. Это же было подтверждено анализом кри-

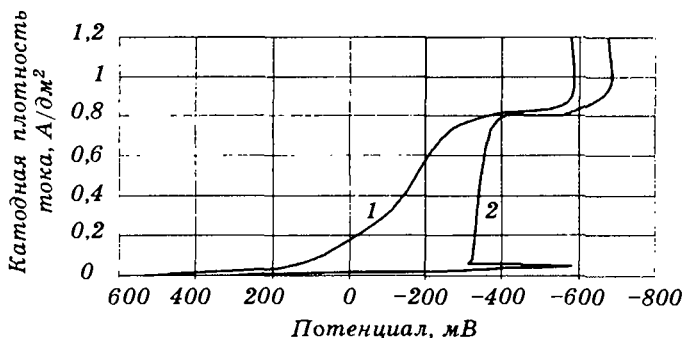


Рис. 3.4. Влияние природы металла электрода на катодную поляризацию в щелочном электролите:  
1 — платинированный титан; 2 — титан

вых изменений потенциала электрода при включении и выключении поляризирующего тока. Характер изменения потенциала электрода зависит от природы основного металла. Осциллографическими исследованиями было показано, что в щелочноплатиновом растворе поверхность титанового электрода активирована и сразу же покрывается тонким слоем платины. Этот слой препятствует образованию окисной пленки и в дальнейшем ведет себя как платиновый электрод. В аминонитритном электролите также не все металлы сохраняют активное состояние, поверхность титана, даже после активации в этом электролите находится в пассивном состоянии. Активированию его поверхности способствуют ионы водорода, но в первый момент водород блокирует всю поверхность титана и не дает возможности комплексным ионам платины разрядиться на поверхности. После включения тока водород частично удаляется с поверхности, и при повторном включении анионы платины, адсорбированные на освобожденных участках, могут разряжаться. На пассивных участках происходит дальнейшее выделение водорода и тем самым активирование этих участков. Периодически повторяя включение и выключение тока, можно обеспечить осаждение платины по всей поверхности титана. На основании этих данных можно сделать вывод, что осаждение платины на титане лучше вести не на постоянном токе, а на импульсном токе. Кроме того, чтобы избежать растрескивания гальванопокрытий платиной, поверхность титана необходимо тщательно подготавливать, как отмечалось ранее. В качестве электролита платинирования следует применять электролит следующего состава:

гексагидроксоплатинат натрия  $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$  — 30–40 г/л;

едкий натр  $\text{NaOH}$  — 20–30 г/л;

азотнокислый натрий  $\text{NaNO}_3$  — 10–15 г/л.

Катодная плотность тока 0,3–1,2 А/дм<sup>2</sup>, температура электролита 20–60 °С. Осаждение ведут

10-секундными импульсами с перерывами 5 с. Из этого электролита можно нанести платину толщиной до 5 мкм, если же необходимо нарастить большую толщину, то электроосаждение ведут из кислого электролита. Для обеспечения прочного сцепления платины с титаном его поверхность активируют в 80%-ном растворе серной кислоты при температуре 90 °С в течение 2–3 мин. В результате такой подготовки на поверхности титана формируется слой гидрида титана, способствующий более прочному сцеплению с платиной. После осаждения платинового покрытия электроды отжигают в муфельной печи при температуре 500–600 °С в течение 10–15 мин.

Полученные таким способом платинированные электроды были испытаны в качестве нерастворимых анодов при электролизе соляной, серной и азотной кислот при плотности тока до 10 А/дм<sup>2</sup>. Испытания прошли успешно, платинированный титан вел себя аналогично платиновым электродам.

В ряде случаев вместо платинированного титана возможно в качестве нерастворимых анодов использовать палладированные аноды (например, при палладировании в щелочных и нейтральных электролитах). Кроме того, палладированный титан можно использовать для защиты от коррозии в условиях сильно агрессивной среды.

Исследования изменения потенциала палладиевого электрода в щелочном электролите позволили установить закономерности, которые показывают, что в щелочном электролите область выделения палладия четко разграничена с областью совместного выделения палладия с водородом.

В щелочных и фосфатных электролитах на титан можно осаждать слой палладия толщиной до 5 мкм. При наращивании более толстых слоев палладий растрескивается и отслаивается.

Для получения покрытий с малыми внутренними напряжениями и прочным сцеплением с поверхностью титана разработан электролит с добавкой сахарина.



Проведенные испытания палладированных электродов показали, что они вполне пригодны в качестве нерастворимых анодов при электролизе нейтральных и щелочных растворов. Палладиевые покрытия обеспечивают защиту от коррозии поверхности титана в горячем концентрированном растворе серной кислоты.

Поверхность титана перед нанесением палладиевого покрытия готовят точно так же, как и перед платинированием.

Для того чтобы платинированные и палладированные электроды хорошо работали, необходимы тщательная подготовка поверхности титана перед покрытием его и соблюдение рекомендуемого режима электролиза при покрытии.

### 3.6. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ РУТЕНИЯ

В течение последних лет электролитическое рутенирование привлекает внимание исследователей. Свойства рутения позволяют считать перспективным использование такого покрытия в приборостроительной, электронной и радиотехнической промышленности, тем более что стоимость рутения почти в 3 раза меньше стоимости близкого по свойствам родия.

Рутений устойчив по отношению к ряду агрессивных сред, он легко пассивируется на воздухе, по химической стойкости не уступает платине и родию и более устойчив к воздействию  $SO_2$ , что очень важно для контактов. Рутений окисляется при высокой температуре, но в отличие от палладия и родия его электропроводность (переходное сопротивление) при этом почти не изменяется. Рутениевые покрытия обладают значительной твердостью (10 000 МПа), высокой температурой плавления. Все это определяет возможность эффективного использования рутениевых покрытий для различных контактных систем.

тем, особенно работающих при высокой температуре и в условиях эрозионного износа.

Промышленному внедрению рутениевых покрытий препятствует невозпроизводимость результатов при осаждении рутения из электролита одного и того же состава, связанная с большим количеством различных комплексов, которые образуют рутений с одними и теми же лигандами. Этим объясняются различия данных, полученных разными исследователями.

Электроосаждение рутения характеризуется особенностью, также препятствующей промышленному применению рутенирования. На аноде при электролизе образуется токсичный летучий оксид рутения (VIII). Это осложняет обслуживание ванн и приводит к потере рутения.

Рутений способен проявлять различные степени валентности (до 8) и при определенных условиях может переходить из одного валентного состояния в другое. Первые работы по электроосаждению рутения были проведены еще в конце XIX в., но данных по этому вопросу пока очень немного. Большинство рекомендаций по осаждению рутения основаны на использовании нитрозосоединений. Разработаны электролиты на основе нитрозосульфатных, нитрозохлоридных, нитрозофосфатных, нитрозосульфаматных и некоторых других соединений рутения.

Перевод металлического рутения в растворимые в воде соединения осуществляется несколькими способами: сплавлением со смесью гидроокиси и нитрата калия, замораживанием газообразных продуктов хлорирования рутения при низких температурах, воздействием щелочного раствора гипохлорита и раствора персульфата. Рутений анодно растворяется в щелочной среде, образуя соединения различной валентности.

Рутений переводили в растворимое состояние сплавлением его с азотнокислым и едким кали в соотношении 1 : 8 : 2,5. Щелочь предварительно расплав-

ляли в серебряном тигле, после чего в него вводили небольшими порциями смесь рутения с селитрой. Получали расплав зеленого цвета, его выливали на стальную или кафельную плиту для охлаждения массы, при этом она приобретала оранжевую окраску.

В результате растворения этого расплава получается смесь рутенитов. Для получения требуемого соединения рутения используют два способа: окисление рутения с последующей отгонкой окислов в соляную кислоту и образование гидроокиси или нитрозогидроокиси рутения. По первому способу к раствору рутенатов по каплям добавляют серную кислоту для нейтрализации свободной щелочи и получения слабокислой реакции; после этого вводят бромат натрия и небольшое количество периодата калия. Перегонку проводят при нагреве в слабом противотоке воздуха. Образующуюся при этом четырехокись рутения в виде бурых паров улавливают в поглотительных сосудах с соляной кислотой. В результате получают комплексное соединение с формулой  $H_2[RuOHCl_5]$ . Этот способ требует специального оборудования. По второму способу при обработке едкой щелочью, к сожалению, полного осаждения достигнуть не удалось. Лучшие результаты были получены при осаждении этиловым спиртом. Рутений полностью выделяется в виде черного осадка гидроокиси. При растворении полученного осадка в разбавленной соляной кислоте образуется, по видимому, комплексное соединение такого же типа, как и в предыдущем случае. Перевод этого соединения в нитрозосоединение производится нитрованием. При нагреве до выпаривания соединения  $H_2[RuOHCl_5]$  с азотной кислотой образуется нитрозонитрат  $RuNO(NO_3)_3$ . При добавлении к этому соединению концентрированной соляной кислоты и выпаривании при температуре  $120^\circ C$  получается нитрозотрихлорид  $RuNOCl_3 \cdot H_2O$ . Сернокислый электролит готовили добавлением концентрированной серной кислоты к раствору  $H_2[RuOHCl_5]$  и выпари-

ванием до появления белых паров  $\text{SO}_3$ . Полученный осадок растворяли в дистиллированной воде.

Электролиз с этими растворами (табл. 3.4) проводили при температуре 20–90 °С с нерастворимым платиновым анодом. Исследования катодной поляризации показали, что рутений выделяется с большим перенапряжением, характерным для платино-

Т а б л и ц а 3.4  
Составы электролитов рутенирования, г/л

Компонент электролита и режим электролиза	Нитрозохлоридный в виде $\text{RuNOCl}_3$ , номер 1	Сернокислый в виде сульфата рутения, номер 2	Хлоридный, номер 3	Сульфаминный в виде $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ , номер 4	Нитридохлоридный в виде $[\text{Ru}]_2\text{NO} \times (\text{H}_2\text{OCl}_8)^{3+}$ , номер 5
Рутений (в пересчете на металл)	4–15	6	3–4	4–6	30–40 г/л (в виде комплекса)
Серная кислота пл. 1,84 г/см <sup>3</sup>	5–35	150–180	–	–	–
Соляная кислота пл. 1,19 г/см <sup>3</sup>	–	–	8–35	–	–
Сульфаминовая кислота $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$	–	–	–	50–60	–
Буферная смесь: $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$	–	–	–	–	pH до 1,3–1,7
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	1–1,5	2–2,5	0,1–0,2	2–8	1–1,5
Температура электролита, °С	65–70	60–65	50–60	20–90	50–60
Анодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	0,3	0,3	–	Не выше 0,6	–

вых металлов. В настоящее время предложены наиболее употребляемые электролиты (табл. 3.4). Увеличение содержания серной кислоты в электролитах под номерами 1 и 2 значительно улучшает внешний вид покрытий, они получаются светлыми и полублестящими. Электролиты рутенирования агрессивны, и в них происходит подтравливание основы из неблагородных металлов, поэтому их рекомендуется защищать подслоем серебра или золота. Для того чтобы не было нарушения валентного состава электролита, анодную плотность тока не рекомендуют повышать выше  $0,3 \text{ А/дм}^2$ , еще более эффективным методом является разделение катодного и анодного пространств. При этом используют керамическую диафрагму, анолитом служит 20% -ный раствор  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Применение диафрагмы стабилизирует работу электролита и повышает выход по току.

Введение в нитрозохлоридный электролит номер 1  $0,5 \text{ г/л}$  тиомочевины дает блестящие покрытия. Преимуществом сернокислого электролита является его более простая и доступная методика приготовления. Полученные рутениевые покрытия из этих электролитов легко полируются, долго сохраняют отражательную способность.

Хлористый раствор рутенирования номер 3 получают растворением рутения переменным током в соляной кислоте. Приготовление этого раствора значительно проще описанных выше, хотя и значительно продолжительнее. Рутениевый порошок насыпают на дно сосуда, подводят к нему ток с помощью платиновой проволоки, предварительно изолировав ее от контакта с электролитом. При этом в 1-нормальной соляной кислоте при плотности переменного тока  $50 \text{ А/дм}^2$  и комнатной температуре за 25 ч можно получить раствор, содержащий  $8 \text{ г/л Ru}$ .

При проведении сравнительного исследования сернокислого нитрозилхлоридного и сульфаминового электролитов рутенирования, приготовленных из гид-

роксохлорида рутения  $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ , установлено, что наиболее удобен и прост в приготовлении и корректировке сульфаминовый электролит, из которого получают к тому же менее напряженные покрытия наибольшей толщины (до 12 мкм). Из сернокислого и нитрозилхлоридного электролитов удается получить осадки толщиной до 8–10 мкм.

Выход по току на катоде во всех исследованных электролитах не превышал 25 %. Помимо выделения водорода, на катоде восстанавливается  $\text{Ru}^{4+}$  в  $\text{Ru}^{3+}$ , причем образовавшийся  $\text{Ru}^{3+}$  накапливается в электролите. Переход  $\text{Ru}^{3+}$  в  $\text{Ru}^0$  является замедленной стадией, поэтому в проработанном электролите перенапряжение больше.

Приготовление сульфаминового электролита производится нагревом раствора свежес выпавшей нитрозилгидроокиси рутения  $\text{RuNO}(\text{OH})_3$  и двойного количества сульфаминовой кислоты. Из такого электролита можно получать блестящие покрытия толщиной до 2 мкм. Катодный выход по току 10–20 %. Для стабильности нитрозилхлоридного электролита рекомендуется вводить в электролит в качестве добавочного комплексообразователя моно-, ди- или триаминоуксусную кислоту.

Для получения толстых (50–60 мкм) покрытий в электролите такого же состава рекомендуется наносить несколько последовательных слоев с промежуточным отжигом в вакууме при 900–1000 °С.

Предложены и исследованы смешанные сульфаминонитрозохлоридные электролиты рутенирования, в которых получают вполне удовлетворительные покрытия.

Рутениевые покрытия сложно получить электролитическим путем. Интересно нанесение его химическим путем.

Получают рутениевые покрытия, применяя в качестве восстановителя борогидрит натрия  $\text{NaBH}_4$ . Для этого используют раствор следующего состава: гидроксонитрозорутений  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH})_3$  (в пересчете на Ru) — 0,5–4,0 г/л;

серноокислый гидроксилламин  $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  — 0,41–3,30 г/л;

динатриевая соль кадмиевого комплекса этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА —  $\text{CdNa}_2$ ) — 0,1–6,0 г/л;

едкий натр ( $\text{NaOH}$ ) — 4,0–160,0 г/л;

борогидрид натрия ( $\text{NaBH}_4$ ) — 0,5–4,0 г/л.

Температура раствора 20–50 °С, плотность загрузки 2–3  $\text{дм}^2/\text{л}$ .

Добавки динатриевой соли кадмиевого комплекса этилендиаминтетрауксусной кислоты и гидроксилламинсульфата применяются в этом растворе в качестве стабилизаторов.

При увеличении концентрации рутения скорость его восстановления увеличивается линейно. Максимальная скорость восстановления рутения наблюдается при 2 г/л борогидрида Na, заметное ее снижение при увеличении борогидрида Na объясняется уменьшением стабильности раствора. Щелочность раствора не влияет на скорость рутенирования, однако при этом увеличивается стабильность раствора. Предположительно, в восстановлении Ru (III) до  $\text{Ru}^0$  принимают участие продукты гидролиза  $\text{BH}_4^-$ .

При увеличении температуры в пределах 20–50 °С скорость осаждения рутения и выход металла по  $\text{BH}_4^-$  линейно увеличивается, при дальнейшем увеличении температуры раствор становится нестабильным. С увеличением продолжительности осаждения рутениевых покрытий скорость их образования постепенно уменьшается. В интервале плотности загрузки 0,5–4,0  $\text{дм}^2/\text{л}$  скорость рутенирования снижается от 2,4 до 1,5 мкм за 30 мин.

Кривая влияния стабилизирующей добавки ЭДТА —  $\text{CdNa}_2$  (рис. 3.5) проходит через максимум при 2 г/л. Стабилизирующим действием обладают ионы кадмия, так как восстановление Ru (III) в присутствии меченого Cd (II) показало, что кадмий включается в покрытие, причем количество его пропорционально количеству осажденного рутения. Кадмий равномерно распределен по толщине покрытия и при

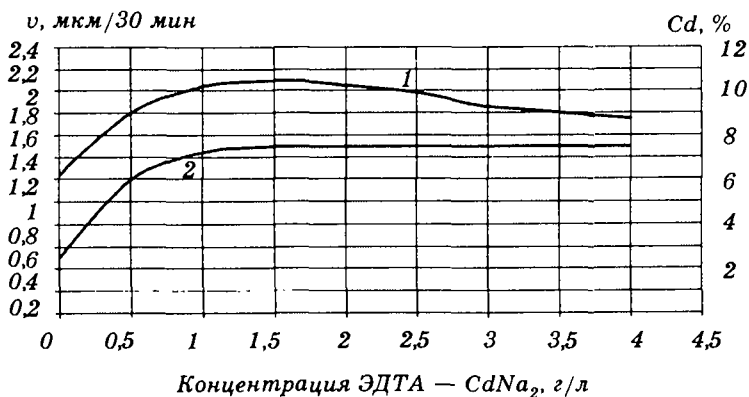


Рис. 3.5. Зависимость скорости образования покрытия  $v$  (кривая 1) и содержания Cd в покрытии (кривая 2) от концентрации ЭДТА — CdNa<sub>2</sub> в растворе химического рутенирования

увеличении концентрации ЭДТА — CdNa<sub>2</sub> в растворе может достигать 8 % в покрытии (кривая 2, рис. 3.5).

При повышении скорости рутенирования содержание кадмия в покрытии уменьшается.

Для получения покрытий, не содержащих кадмий, в качестве стабилизатора раствора рутенирования надо использовать гидроксиламинсульфат. Раствор, содержащий 2 г/л гидроксиламинсульфата, стабилен в работе, но скорость образования покрытия снижается до 0,6 мкм/30 мин. Перемешивание раствора незначительно увеличивает скорость осаждения рутения. Необходимо обратить внимание, что в неперемешиваемых растворах после прекращения роста покрытия чаще всего металл выпадает во всем объеме, а в перемешиваемых — растворы остаются стабильными. Полученные рутениевые покрытия содержат около 1 % бора (по массе).

### 3.7. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ИРИДИЯ

Покрытия иридием, характеризующиеся стойкостью при высокой температуре (уникальной в окислительной атмосфере при 1200–1400 °С) и



твердостью, не получили применения в промышленности. Иридиевые покрытия можно получить из расплавов смеси цианидов (70 % NaCN и 30 % KCN). Температура плавления 490 °С. Иридий вводят в расплав электролитическим растворением с помощью переменного тока. Осаждение металла ведут при 600–700 °С и плотности тока 1,1–4,3 А/дм<sup>2</sup>. Предполагается, что иридий образует комплексное соединение  $K_3Ir(CN)_6$ , при этом осадки получают светлые мелкокристаллические, хорошо сцепленные с основным металлом. Эти электролиты из-за большой токсичности не находят широкого применения. Из водных растворов иридий выделяется с небольшим выходом по току. Электролит на основе хлориридиевой кислоты  $H_2IrCl_6$  дает блестящие покрытия; электролиз ведут при плотности тока 6,6 А/дм<sup>2</sup> и температуре 60 °С, выход по току при этом всего 6 %. Хлориридиевая кислота может быть заменена ее солью, и тогда иридиевые покрытия толщиной 1–2 мкм могут быть получены из электролита состава:

хлориридат аммония — 6–8 г/л;

серная кислота — 0,6–0,8 г/л.

Показатель рН электролита 1,4–1,7, плотность тока 0,1 А/дм<sup>2</sup>, температура электролита 18–25 °С, выход по току 20–30 %, аноды платиновые.

Хорошие покрытия были получены из фторидных электролитов. Для приготовления такого электролита на 100 мл воды растворяют 1 г  $IrCl_2$ , 0,6 г  $(NH_4)_3VO_3$  и 1,4 г  $NH_4F$ , добавляют 0,5 мл спирта и медленно нагревают до кипения, затем раствор фильтруют, добавляют 0,1 мл аммиака и воду до первоначального объема. Электролиз ведут при комнатной температуре и плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup>.

Под воздействием переменного тока (50 Гц) были синтезированы хлоридный, сульфатный, сульфаматный, оксалатный, цитратный, фосфатный, бромидный электролиты. Растворение происходило со сравнительно большой скоростью. При плотностях тока 10–60 А/дм<sup>2</sup> выход по току составил 2–7 %.

Путем медленной нейтрализации фосфатного электролита гидроксидом натрия был получен щелочной электролит. Был исследован механизм растворения иридия в серной и сульфаминовой кислотах.

Из большинства синтезированных электролитов осаждались покрытия либо очень тонкие, либо неудовлетворительного качества. Так, из хлоридных электролитов иридий осаждался в виде тонкого блестящего налета либо в виде черни. Из бромидных, цитратных и оксалатных электролитов получались покрытия толщиной до 0,1–0,2 мкм, из сульфатных и фосфатных — до 1,0–1,2 мкм. В щелочных электролитах осаждались компактные покрытия толщиной 2,5–3 мкм и выше. Однако эти результаты плохо воспроизводились, по-видимому, вследствие распада комплексов. Хорошие покрытия толщиной более 3 мкм воспроизводимо получались в сульфаматном электролите, который характеризуется высокой стабильностью.

Оптимальный состав сульфаматного электролита: иридий (в пересчете на металл) — 20–30 г/л; сульфаминовая кислота — 50–100 г/л.

Температура электролита 70–90 °С, плотность тока 5–7 А/дм<sup>2</sup>. Электролиз ведут при перемешивании. Лучшие результаты получаются при нестационарном электрическом режиме (асимметричный переменный ток): катодная плотность тока 50 А/дм<sup>2</sup>, анодная плотность 17 А/дм<sup>2</sup>. Образующиеся при этих режимах осадки уже при толщине 1 мкм беспористы. С уменьшением концентрации NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H качество покрытия ухудшается, при 25 г/л образуется иридиевая чернь.

При плотности переменного тока 1,5 А/дм<sup>2</sup> и концентрации кислоты 10–25 г/л в процессе синтеза образуется желтый сульфамат иридия, при концентрации кислоты 50–100 г/л и плотности тока 40–60 А/дм<sup>2</sup> — зеленый.

Исследования спектров поглощения, термографические и кристаллооптические исследования, потенциометрическое титрование позволили предполо-

жить, что иридий в сульфатном электролите находится в форме желтого  $\text{H}_3[\text{Ir}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_4\text{O}_3(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и зеленого  $\text{H}_3[\text{Ir}_2(\text{NH}_2\text{SO}_3)_6\text{O}(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  комплексов. До свободного металла восстанавливается только Ir (IV), причем в основном в гидролизованной форме. На катоде происходит также восстановление Ir (IV) до Ir (III), комплексы которого не разряжаются до металла. На аноде Ir (III) окисляется до Ir (IV). Было доказано, что в сульфатном электролите происходит прямое восстановление иридия до металла.

Одной из основных трудностей, с которыми связано осаждение иридия, является приготовление электролита. В связи с этим большой интерес представляет растворение иридия под действием переменного тока. Определялась растворимость иридия в соляной, серной и сульфаминовой кислотах под воздействием переменного тока. Оптимальные условия растворения иридия установлены следующие:

соляная кислота — 182,5 г/л;

серная кислота — 245 г/л.

Температура электролита 20–25 °С, переменный ток 20–40 А/дм<sup>2</sup>, выход по току в серноокислых растворах 2,5–3 %, в хлоридных — 3–5 %.

В сульфаминовом электролите было обнаружено, что с повышением температуры растворимость иридия уменьшается; повышение же концентрации сульфаминовой кислоты и плотности тока до 50 А/дм<sup>2</sup> увеличивает растворимость иридия.

Осаждение иридия производят из серноокислого или сульфатного электролитов следующего состава:

соль иридия (в пересчете на металл) — 10 г/л;

сульфат аммония — 100 г/л;

тиомочевина — 20 г/л;

глицерин — 7 г/л;

серная кислота — до pH 2.

Температура электролита 70 °С, плотность тока 7,0 А/дм<sup>2</sup>.

Сульфаминовый электролит:

соль иридия (в пересчете на металл) — 5–7 г/л; сульфаминовая кислота — 50 г/л.

Температура электролита 70–80 °С, рН раствора 1, плотность тока 0,5 А/дм<sup>2</sup>.

При работе с этими электролитами необходимо интенсивное перемешивание. Сульфаминовый электролит допускает работу в холодном состоянии при одновременном повышении плотности тока до 4 А/дм<sup>2</sup>.

Из сернокислого электролита получают пористые осадки толщиной 0,8–1,0 мкм. Максимальная толщина покрытий из сульфаматного электролита составляет 3 мкм; эти покрытия получают мелкокристаллическими, плотными.

### 3.8. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ОСМИЯ

Осмиевые покрытия благодаря исключительно высокой температуре плавления (3050 °С) и высокой твердости металлургического осмия, высокой износостойкости и высокому значению работы выхода электронов перспективны для термоионных устройств, прерывающихся контактных устройств и герконов. Однако развитие гальванотехники осмия сдерживается его высокой стоимостью, выделением на аноде летучего ядовитого оксида осмия (VIII) и значительными трудностями синтеза электролитов для получения осмиевых покрытий.

В литературе представлены лишь отрывочные данные о процессах электроосаждения осмия и физико-химических свойствах осмиевых покрытий. Отсутствие обстоятельных исследований процесса электроосаждения осмия связано с его высокой химической стойкостью. В компактном состоянии он не реагирует с неорганическими кислотами — соляной, серной и азотной, царской водкой. Однако при 400 °С губчатый осмий окисляется кислородом воздуха, при этом образуется оксид осмия (VIII).

Большая часть попыток электроосаждения осмия базировалась на электролитах, полученных из ок-

сида осмия (VIII), который наиболее легко растворяется в воде и вступает в химическое взаимодействие. Получают его окислением губчатого осмия кислородом при 650–700 °С. Растворимые в воде соединения осмия получают также спеканием порошка осмия с окислителями: с пероксидом бария с последующим растворением в соляной кислоте, с нитритом натрия с последующим растворением спека в царской водке.

Наиболее перспективным и технологически удобным является электрохимический метод растворения осмия.

Исследования показали, что осмий под воздействием переменного тока (50 Гц) растворяется в серной кислоте концентрации 36–110 г/л при плотностях тока 10–50 А/дм<sup>2</sup> с выходами по току от 1 до 3 % соответственно. Выход по току снижается с накоплением осмия в электролите. Скорость растворения возрастает с увеличением концентрации серной кислоты, проходит через максимум при 100 г/л. При концентрации 150 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> осмий пассивируется, растворение прекращается.

Осмий растворяется под воздействием переменного тока в сульфаминовой кислоте, но с малым выходом по току (0,55 %), при этом в процессе электролиза выделяется оксид осмия (VIII).

Осмий легко растворяется в едких щелочах под воздействием постоянного тока. В диапазоне плотностей тока от 5 до 30 А/дм<sup>2</sup> выход по току несколько возрастает (от 45 до 55 %). Заметно снижается выход по току при накоплении в электролите осмия.

Для электроосаждения осмия были предложены кислые и щелочные электролиты. Был запатентован электролит на основе гексахлоросмиата (H<sub>2</sub>OsCl<sub>6</sub>), из которого получались покрытия осмием толщиной до 1 мкм. Из сходного электролита осаждались тонкие покрытия с высокими внутренними напряжениями. При толщине 1,5 мкм они покрывались сеткой трещин.

Из кислого раствора гексахлоросмиата натрия получались темные осадки, слабо связанные с основой. Раствор неустойчив из-за гидролиза иона  $\text{OsCl}_6^{2-}$ . В анодном пространстве образуется  $\text{OsO}_4$ .

Осаждены компактные покрытия осмием толщиной 2–3 мкм из электролитов, приготовленных растворением нитрозогидроксонитрита осмия в сульфаминовой или соляной кислотах. Однако эти электролиты были нестабильны и не могли быть рекомендованы для промышленного использования. Покрытия при толщине 1 мкм покрывались сеткой трещин.

Покрытия осмием получают из электролита состава:

- осмий (в пересчете на металл) — 5–10 г/л;
- соляная кислота — 60–80 г/л;
- хлорид аммония — 60–80 г/л;
- аммиак (25 %) — до pH 1,0–1,5.

Электролит готовят путем растворения металлического осмия в растворе серной кислоты под воздействием переменного тока промышленной частоты плотностью 25–150 А/дм<sup>2</sup>. Затем вводят хлорид аммония и кипятят в течение 10–20 мин до вишнево-красного цвета. Из полученного электролита при плотности постоянного тока 0,5–1,5 А/дм<sup>2</sup> получают полублестящие и матовые покрытия осмием толщиной до 1 мкм.

Существенно лучшие результаты получают при осаждении осмия из щелочных электролитов. Так, известен процесс электроосаждения осмия из щелочного электролита, содержащего сульфамат натрия (или калия) и соединения осмия (VIII).

Известен также процесс осаждения осмия из электролита, полученного в результате взаимодействия оксида осмия (VIII) с сульфаминовой кислотой. После приготовления электролита его кипятили до перехода окраски из оранжевой в желтую. Из электролита, содержащего 0,8–1,2 г/л осмия (в пересчете на металл), при pH = 13,5 ÷ 14,0, температуре 75–90 °С и плотности тока 1,5 А/дм<sup>2</sup> получали блестящие

покрытия толщиной до 1,3 мкм, прочно сцепленные с подложкой. При толщине более 2,5 мкм получались тусклые покрытия с трещинами. Износостойкость полученных осмиевых покрытий превышала износостойкость покрытий родием и хромом. Язычковые переключатели, покрытые осмием, были в 5 раз долговечнее переключателей, покрытых родием, что особенно проявлялось при повышенных нагрузках и соответственно при более высоких температурах дуги.

Щелочной электролит, содержащий 4–20 г/л осмия (в пересчете на металл) и 10–50 г/л гидроксида калия (общий), был получен анодным растворением осмия при разделенных анодном и катодном пространствах. При катодной плотности тока 20–40 А/дм<sup>2</sup> и температуре 30–60 °С получали плотные покрытия осмием. При температуре ниже 30 °С в области этих плотностей тока осмий на медную подложку не осаждался. Осаждение началось только при температуре более 30 °С. Оптимальный состав электролита:

осмий (в пересчете на металл) — 8–10 г/л;

гидроксид калия (общий) — 50–56 г/л.

Температура электролита 35–40 °С, катодная плотность тока 20–25 А/дм<sup>2</sup>.

При таком режиме получались компактные покрытия толщиной 1,0–1,2 мкм, которые уже при толщине более 0,6 мкм были беспористыми. Сравнительные испытания нанесенных на медь покрытий осмием (полученных в щелочном электролите), палладием и родием показали, что при всех контактных нагрузках переходные сопротивления осмиевых покрытий были наименьшими, износостойкость (испытания на макете трения, контртело — кожа) и коррозионная стойкость (в атмосфере SO<sub>2</sub>, в солевом тумане 3%-ного NaCl и камере влажности) были наиболее высокими. Покрытия осмием, нанесенные в кислом электролите, характеризовались высокой пористостью и сравнительным испытаниям не подвергались.

Применяют также щелочной электролит, содержащий:

осмий (в пересчете на металл) — 0,19–19,0 г/л;

сульфат натрия — 50–300 г/л;

едкий натр — до  $\text{pH} = 8 \div 14$ .

В этом электролите осаждались покрытия осмием толщиной до 4–5 мкм. Катодный выход осмия по току достигал 50 %. Осадки осмия, полученные в этом электролите, уже при толщине 0,7 мкм были беспористы. Переходные сопротивления при толщине осадка 0,7–2,0 мкм в зависимости от нагрузки (20–100 г) составляли 0,025–0,010 Ом.

Известен способ электроосаждения толстых (до 100 мкм) покрытий осмием на импульсном режиме при отношении продолжительности импульса к паузе 1 : 1 или 1 : 2. Осаждение ведут из электролита:

окись осмия — 5,0–5,5 г/л;

сульфаминовая кислота — 20 г/л;

15%-ный раствор едкого натра — до 1 л.

Электролиз ведут при плотности тока 1,4–1,6 А/дм<sup>2</sup>, температуре электролита 60–70 °С.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Буркат Г. К. Покрытия драгоценными металлами. — М.: Электронстандарт, 1993. — 105 с.
2. Буркат Г. К. Серебрение, золочение, палладиование и родирование. — Л: Машиностроение, 1984. — С. 85.
3. Вячеславов П. М., Грилихес С. Я., Буркат Г. К. Гальванотехника благородных и редких металлов. — Л: Машиностроение, 1970. — 248 с.
4. Крузенштерн Л. Гальванотехника драгоценных металлов. — М: Metallurgy, 1974. — 176 с.
5. Каданер Л. И., Слюсарская Т. В., Чумак Е. В. Электроосаждение металлов платиновой группы. Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия. Т. 21. — М.: ВИНТИ АН СССР, 1984. — 176–226 с.
6. Каданер Л. И. Электроосаждение благородных и редких металлов. — Киев: Техника, 1968. — 192 с.
7. Гальванические и химические покрытия драгоценными и редкими металлами//Сб. докл. МДНТП. — М.: Об-во «Знание», 1978. — 175 с.
8. Хотянович С. И. Электроосаждение металлов платиновой группы. — Вильнюс: Мокслас, 1976. — 148 с.
9. Ямпольский А. М. Электролитическое осаждение благородных и редких металлов. — Л.: Машиностроение, 1977. — 96 с.
10. Кудрявцев Н. Т., Бек Р. Ю., Гуревич М. А. Влияние аниона  $\text{NO}_3^-$  на катодный процесс электроосаждения серебра из цианистых электролитов// Журн. приклад. химии. — 1961. Т. 35. — С. 530.
11. Электрохимическое осаждение и применение покрытий драгоценными и редкими металлами//Сб. тез. — Харьков: Об-во «Знание», 1972. — С. 26, 52, 106.
12. Нечаев Е. А., Кудрявцев Н. Т. Исследование процесса электроосаждения серебра из комплексных электролитов. — М.: Электрохимия, 1966. Т. 2, № 11, 12. — С. 150.
13. Металловедение платиновых металлов / Е. М. Савицкий и В. Б. Полякова, Н. Б. Горина [и др.] — М.: Metallurgy, 1975. — С. 423.
14. Тезисы докладов научно-технического семинара «Электроосаждение металлов и сплавов из комплексных нецианистых электролитов»: Сб. — Харьков: Об-во «Знание», 1979. — 161 с.
15. Напух Э. З., Москвина М. В. О механизме электроосаждения серебра из дицианаргентного электролита//Защита металлов. — 1986. Т. 22. Вып. 6. — С. 989.
16. Механизм катодного выделения золота из растворов дицианаурата калия/ Г. А. Курноскин, В. Н. Флёров, А. Н. Москвичев, А. О. Рождественский // Электрохимия, 1986. Т. 22. Вып. 8. — С. 1124–1126.

17. **Ефимов Е. А., Гериш Т. В.** Анодное поведение золота в цитратном электролите//Защита металлов. — 1986. Т. 22. Вып. 4. — С. 627.

18. **Курноскин Г. А., Флёров В. Н.** О катодном выделении золота из цианоауратных электролитов//Изд. вузов. Химия и хим. технология. Иваново, 1974. Т. 17. № 5. — С. 728.

19. **Ефимова Г. И., Ефимов Е. А., Пересветова Л. Н.** О микро-распределении гальванически осаждаемого золота// Защита металлов. — 1986. Т. 22. Вып. 4. — С. 625.

20. **Ефимов Е. А., Гериш Т. В., Ерусалимчик И. Г.** О механизме химического золочения из борогидридного электролита//Защита металлов. — 1976. Т. 12. Вып. 6. — С. 724.

# О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие . . . . .	3
<b>Г л а в а 1. СЕРЕБРЕНИЕ . . . . .</b>	<b>4</b>
1.1. Осаждение серебра из цианистых электролитов . . . . .	—
1.2. Осаждение серебра из нецианистых электролитов . . . . .	19
1.3. Анодный процесс . . . . .	32
1.4. Электролиты блестящего серебрения . . . . .	35
1.5. Физико-химические свойства осадков серебра . . . . .	44
1.6. Технологический процесс серебрения латунных и медных деталей . . . . .	52
1.7. Частные случаи серебрения . . . . .	53
1.8. Химическое серебрение . . . . .	58
1.9. Дополнительная обработка серебряных покрытий . . . . .	62
1.10. Извлечение серебра из отработанных электролитов . . . . .	66
<b>Г л а в а 2. ЗОЛОЧЕНИЕ . . . . .</b>	<b>69</b>
2.1. Цианистые электролиты золочения . . . . .	—
2.2. Нецианистые электролиты золочения . . . . .	89
2.3. <i>Электролиты блестящего золочения</i> . . . . .	97
2.4. Золочение без тока . . . . .	102
2.5. Физико-химические свойства золотых покрытий . . . . .	105
2.6. Извлечение золота из отработанных электролитов . . . . .	113
<b>Г л а в а 3. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ . . . . .</b>	<b>119</b>
3.1. Физико-химические свойства металлов платиновой группы . . . . .	—
3.2. Электроосаждение палладия . . . . .	125
3.3. Химическое палладирование . . . . .	140
3.4. Электроосаждение родия . . . . .	144
3.5. Электроосаждение платины . . . . .	160
3.6. Электроосаждение рутения . . . . .	169
3.7. Электроосаждение иридия . . . . .	176
3.8. Электроосаждение осмия . . . . .	180
Список литературы . . . . .	185



**БУРКАТ ГАЛИНА КОНСТАНТИНОВНА**, доцент, кандидат химических наук, ведущий специалист в области гальванотехники и обработки поверхности.

С 1960 по 1962 г. работала на заводе «Лентеплоприбор». С 1962 по 1965 г. училась в аспирантуре Ленинградского технологического института им. Ленсовета (ныне — Санкт-Петербургский государственный технологический институт). С 1965 г. по настоящее время работает в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте на кафедре технологии электрохимических производств.

Имеет 36 патентов. Опубликовала 250 статей в российских и зарубежных научных издательствах: монографии «Гальванотехника благородных и редких металлов», «Покрытия драгоценными металлами» и др. В 1985 г. получила серебряную медаль ВДНХ СССР за сплавы серебра. Часто выступала с докладами на российских и международных семинарах и конференциях.

Научные интересы: разработка различных гальванических процессов с использованием детонационных ультрадисперсных наноалмазов, таких как хромирование, никелирование, меднение, серебрение, цинкование и др., а также осаждение некоторых сплавов.



НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

Галина Константиновна Буркат

**ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ  
ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ**

Библиотечка гальванотехника

6-е издание

Выпуск 1

Заведующая редакцией *Е. В. Шарова*

Редактор *М. И. Козицкая*

Технический редактор *Т. М. Жилич*

Переплет художника *М. Л. Черненко*

Корректоры *Е. П. Смирнова, Э. С. Романова*

Компьютерная верстка *С. М. Зарайской*

Сдано в набор 17.09.2008. Подписано в печать 19.02.2009.

Формат издания 84×108<sup>1/32</sup>. Бумага офсетная.

Гарнитура SchoolBook.

Печать офсетная. Усл. печ. л. 10,08. Уч.-изд. л. 9,61.

Тираж 2000. Заказ 438.

ОАО «Издательство «Политехника»».

191023, Санкт-Петербург, Инженерная ул., 6.

Отпечатано с готовых диапозитивов

в ОАО «Республиканская типография им. П. Ф. Анохина».

185005, г. Петрозаводск, ул. «Правды», 4.

621.35

Б 914



БИБЛИОТЕЧКА  
ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

Г. К. Буркат

# ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ

**GW**

Мир гальваники

ПОЛИТЕХНИКА

