

621.357/359

В 99

БИБЛИОТЕЧКА



ГАЛЬВАНOTEХНИКА

П. М. ВЯЧЕСЛАВОВ

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ
ОСАЖДЕНИЕ
СПЛАВОВ

Рецензент канд. хим. наук В. И. Грибель

Вячеслав П. М.

В99 Электролитическое осаждение сплавов.— Изд. 5-е, перераб. и доп.— Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1986.— 112 с., ил.— (Б-чка гальванотехника; Вып. 5).
35 коп.

Изложены сведения по теории электроосаждения сплавов. Рассмотрена технология нанесения покрытий из сплавов меди, свинца, цинка, никеля, серебра, золота и платиноидов, их свойства и область применения. Особое внимание уделяется сплавам, которые уже нашли применение в промышленности.

В пятое издание (4-е изд. 1977 г.) включен анализ электролитов и покрытий.

Для рабочих, мастеров и технологов гальванических цехов.

В 2704070000-268 268—86
038(01)—86

ББК 34.663
6П4.52

© Издательство «Машиностроение», 1977 г.

© Издательство «Машиностроение», 1986 г., с изменениями.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В последнее время возникла необходимость в покрытиях, обладающих высокой коррозионной стойкостью в специфических условиях эксплуатации, высокой электропроводностью, особыми магнитными характеристиками, хорошими антифрикционными свойствами, большой твердостью и износостойкостью, светопоглощающей или отражательной способностью, каталитической активностью и многими другими свойствами. Для этой цели вместо чистых металлов применяют сплавы из двух и более компонентов. Весьма перспективны сплавы для защиты изделий от химической коррозии в агрессивных средах. С этой точки зрения значительный интерес представляют сплавы хрома с металлами группы железа, а также хром — вольфрам, хром — молибден, хром — рений. Очень устойчивы в некоторых агрессивных средах сплавы цинка и кадмия (цинк — никель, цинк — кадмий, кадмий — никель, кадмий — олово).

Помимо сплавов, наносимых на детали с целью защиты их от коррозии, большое распространение нашли сплавы для различных специальных целей. Сплав меди с цинком (желтая латунь) широко применяется для улучшения адгезии стали с резиной, сплав меди с оловом (белая бронза) обладает высокой отражательной способностью и напоминает по внешнему виду серебро, что позволяет использовать его с целью имитации серебряного покрытия. Сплавы олова со свинцом, олова с никелем или висмутом хорошо паяются и сохраняют способность к пайке в течение длительного времени. Широко используются сплавы драгоценных металлов для покрытия электрических контактов (золото — никель, золото — сурьма, серебро — медь, серебро — сурьма, серебро — палладий, палладий — никель, палладий — индий и др.): эти сплавы отличаются хорошей электропроводностью в сочетании с высокой износостойкостью. Сплавы никель — кобальт, железо — никель, кобальт — фосфор, кобальт — вольфрам могут быть использованы как магнито-твердые или магнитомягкие покрытия.

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

Технология электрохимического получения многих сплавов разработана сравнительно недавно, а свойства сплавов изучены еще недостаточно. Обращает на себя внимание тот факт, что в ряде случаев физико-химические свойства электрохимических сплавов отличаются от сплавов, полученных термическим методом.

В настоящее время уже изучено свыше 300 двойных и тройных сплавов [1], однако лишь немногие из них нашли промышленное применение. Такой разрыв между лабораторными исследованиями и промышленным их использованием связан с тем, что электроосаждение сплавов представляет собой более сложный процесс, нежели выделение чистых металлов и вызывает необходимость более частого, а в некоторых случаях и непрерывного, контроля состава электролита и режима процесса. Большие затруднения возникают также при использовании сплавных и раздельных анодов.

В этой брошюре автор рассматривает только те сплавы, которые уже нашли применение в промышленности или являются весьма перспективными.

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ПО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЮ СПЛАВОВ

1. Условия совместного осаждения металлов на катоде

Условием совместного разряда двух катионов является равенство потенциалов их разряда. Сближение потенциалов разряда ионов двух металлов может быть достигнуто изменением концентраций катионов в электролите. Изменение концентрации одновалентных ионов в электролите в 10 раз сдвигает равновесный потенциал на 0,058 В, а двухвалентных — лишь на 0,029 В. Стандартные потенциалы металлов, соосаждение которых на катоде представляет практический интерес, могут отличаться более чем на 2 В.

Из сравнения сдвигов потенциалов, достигаемых изменением концентрации катионов в электролите, и разности стандартных потенциалов видно, что масштаб влияния изменения концентрации катионов в электролите значительно меньше разности стандартных потенциалов, обусловленных природой металлов.

Для сближения потенциалов выделения двух металлов, значительно отличающихся по своим стандартным потенциалам, требуется такое большое различие в их концентрациях, которое при работе с простыми солями¹ вызывает непреодолимые трудности. Следовательно, изменение концентрации металлов в растворах их простых солей может быть средством сближения потенциалов только для металлов с близкими стандартными потенциалами.

В растворах простых солей лишь немногие металлы имеют близкие потенциалы выделения, что позволяет осуществить их совместное осаждение, например никель и кобальт в серно-кислых растворах, свинец и олово в кремнефторидном и фторборатном электролитах.

Более эффективным методом сближения потенциалов соосаждаемых металлов является комплексообразование. Сдвиг потенциала от равновесного определяется константой нестойкости комплексного иона. Чем больше концентрация свободных катионов металла в растворе, тем меньше наблюдаемый сдвиг равновесного потенциала металла. Если константа нестойкости комплексного иона электроположительного металла меньше константы нестойкости электроотрицательного, то потенциалы разряда ионов металлов сближаются. Кроме активности ионов при комплексообразовании изменяется также поляризация металлов. Так, осаждение сплава Cu — Zn становится возможным при использовании цианистых растворов не только благодаря боль-

¹ Под растворами простых солей здесь и далее понимаются их аквакомплексы.

шей прочности иона $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ по сравнению с ионом $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, но также и в силу большей степени поляризации меди по сравнению с поляризацией цинка в этих растворах.

Разность равновесных потенциалов цинка и кадмия как в сернокислых, так и в цианистых растворах при одинаковой концентрации цинка и кадмия составляет около 0,3 В (константы нестойкости цианистых комплексов кадмия и цинка близки между собой). Сплав же цинк — кадмий в цианистом растворе осаждается, а в кислом не осаждается (при плотности тока ниже предельной). Соосаждение кадмия и цинка из цианистого электролита обусловлено более высокой поляризацией кадмия, чем цинка. Поэтому при выборе лигандов для осаждения сплава необходимо принимать во внимание не только константу нестойкости, но и поляризуемость. В практике электрохимического осаждения сплавов наряду с цианистыми комплексами успешно используются и другие комплексные электролиты — пиррофосфатные, аммиачные, электролиты с органическими и смешанными лигандами. Для осаждения сплавов могут быть использованы добавки поверхностно-активных веществ.

Поверхностно-активные вещества могут адсорбироваться либо всей поверхностью катода, либо отдельными участками его поверхности. В первом случае разряд катионов осуществляется через сплошную пленку адсорбированного вещества, во втором — только на свободных участках поверхности катода.

Повышение катодной поляризации при адсорбции поверхностно-активных веществ происходит в результате либо резкого сокращения активной поверхности катода и обусловленного этим местного возрастания плотности тока, либо увеличения энергии активации, необходимой для проникновения катионов через адсорбционный слой к поверхности катода.

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

Олово относится к числу металлов, разряд катионов которых на катоде протекает с высокой химической поляризацией при наличии в электролите небольших количеств поверхностно-активных веществ. Химическая поляризация возрастает еще больше, если в электролит наряду с поверхностно-активными веществами вводится небольшое количество коллоида. Катодное восстановление олова протекает при

наличии на поверхности катода плотных адсорбционных пленок, сильно тормозящих катодное восстановление металлов.

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

По данным М. А. Лошкарева и М. П. Гречухиной [8], чтобы разряд свинца протекал при высоком перенапряжении требуется ввести в электролит несколько органических соединений. Введение в электролит только одного коллоида лишь незначительно повышает поляризацию разряда свинца; насыщение раствора α -нафтолом и дифениламином резко сдвигает потенциал разряда в отрицательную сторону; наконец, одновременное введение в электролит поверхностно-активных веществ и коллоида еще больше увеличивает поляризацию процесса. Катодное соосаждение меди и олова в сернокислом электролите может быть примером другого типового случая получения сплава, в котором стандартные потенциалы компонентов отличаются на 0,45 В.

Катодное восстановление меди при наличии в электролите органических добавок не сопровождается значительным торможением реакции вследствие значительной рыхлости адсорбционных пленок, образующихся на поверхности меди.

М. А. Лошкарев и М. П. Гречухина показали [8], что насыщение медного электролита α -нафталом, тимолом и дифениламином в присутствии 1 г/л желатины не изменяет существенно ход процесса осаждения меди по сравнению с тем, который наблюдается в растворе без органических добавок. Наоборот, при совместном осаждении меди и олова присутствие в растворе указанных органических добавок значительно изменяет характер протекания процесса. После достижения содержания в осадке 10—15 % олова наступает резкое торможение катодного процесса, который протекает так же, как при разряде одних ионов олова, но с несколько сниженной поляризацией.

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

Из рисунка видно, что осаждение металла Me_2 начинается при потенциале φ_2 . Увеличение потенциала от φ_2 до φ' сопровождается возрастанием скорости осаждения этого металла. При потенциале φ' достигается предельный ток и потенциал катода может быть увеличен без повышения

скорости разряда катионов металла Me_2 . Когда потенциал катода достигнет величины φ_1 , наступит совместный разряд катионов металлов Me_2 и Me_1 . Дальнейшее увеличение катодного потенциала сопровождается осаждением на катоде сплава с возрастающим содержанием компонента Me_1 , так как скорость процесса разряда катионов металла Me_2 сохраняется постоянной, а скорость разряда катионов металла Me_1 увеличивается.

Примером осаждения сплава, когда более положительный компонент выделяется на предельном токе, является

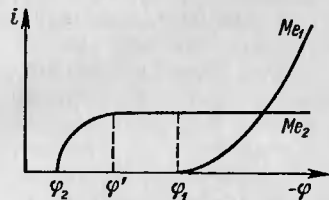


Рис. 1. Схематическое изображение парциальных поляризационных кривых при осаждении электроположительного компонента сплава на предельном токе

ся совместное осаждение из сульфатного электролита цинка и кадмия, стандартный потенциал которых составляет $-0,76$ В и $-0,40$ В соответственно. Однако полученный в этих условиях сплав не представляет никакой ценности ни по защитным свойствам, ни по внешнему виду.

В литературе встречаются указания, что в тех случаях, когда соосажающиеся металлы способны образовывать твердый раствор или химическое соединение, можно ожидать некоторого облагораживания потенциалов ионов. Однако это облагораживание потенциала наблюдается как в отношении одного, так и в отношении другого компонента. Сближение потенциалов при этом может возникнуть в том случае, если облагораживание потенциала при образовании сплава окажется большим для электроотрицательного компонента. Изменение потенциала металла $\Delta\varphi_i$ за счет энергии смещения можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta\varphi_i = -\Delta\Phi_i/zF,$$

где $\Delta\Phi_i$ — изменение парциальной свободной энергии компонента при вхождении в сплав; z — валентность металла; F — число Фарадея.

Подобный сдвиг равновесного потенциала металла за счет взаимодействия компонентов возможен не только в случае одновременного разряда ионов этих металлов, но и при разряде ионов одного металла на поверхности другого.

Соосаждение металлов возможно также при периодических изменениях потенциала. Известен метод Винклера, позволяющий получить сплав золота с никелем и основанный на ведении процесса при периодически изменяемой плотности тока.

В литературе [8] можно найти также рекомендации по осаждению сплавов с применением импульсного постоянного и переменного токов. Покрытия, получаемые при таком способе ведения процесса, часто бывают слоистыми, но вследствие малой толщины отдельных слоев осадок имеет свойства, присущие сплавам с таким же средним содержанием компонентов. Полагают, что слоистость сплавов связана с тем, что при более высоком потенциале выделяется электроотрицательный компонент (или сплав, обогащенный этим компонентом), а при более низком потенциале — электроположительный компонент (или сплав на основе этого компонента).

В практике гальваностегии при соосаждении металлов часто наблюдаются случаи, когда сближение потенциалов происходит в результате одновременного действия нескольких из рассмотренных нами факторов. Так, сближение потенциалов цинка и кадмия при соосаждении из цианистого электролита происходит не только благодаря комплексообразованию, но и за счет выделения кадмия на предельном токе. При совместной электрокристаллизации золота и серебра к перечисленным факторам добавляется эффект сближения потенциалов в результате взаимодействия компонентов с образованием твердого раствора.

2. Влияние состава электролита и условий электролиза на состав сплава

Соблюдение определенного состава электролита и условий электролиза должно обеспечить не только получение покрытия высокого качества, но и осаждение сплава заданного состава, удовлетворяющего техническим требованиям, предъявляемым к покрытиям. Химический состав катодного осадка определяется прежде всего соотношением концентрации катионов, разряжающихся на катоде.

Для ряда сплавов, таких как никель — кобальт, железо — цинк, медь — олово, кадмий — цинк, олово — цинк, наблюдается прямая или близкая к прямой зависимость между отношением атомных долей металлов в сплаве и отношением концентрации металлов в растворе, выраженных в нормальностях.

Для другой группы сплавов установлена прямолинейная зависимость между содержанием металла в сплаве и логарифмом отношения:

$$c_{Me}/(c_{Me_1} + c_{Me_2}),$$

где c — концентрация металлов Me_1 и Me_2 в электролите.

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

Е. И. Ахумов и Б. Я. Розен [16], исходя из условий совместного осаждения двух металлов на катоде, вывели уравнение, показывающее, что при постоянной плотности тока между логарифмом содержания металлов в сплаве и логарифмом отношения концентраций их ионов в электролите должна существовать линейная зависимость:

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

где $[Me_1]$ и $[Me_2]$ — содержание электроотрицательного и электроположительного компонентов в сплаве соответственно; $[Me_1^{z_1+}]$ и $[Me_2^{z_2+}]$ — концентрация ионов металлов в электролите; z_1 и z_2 — валентность катионов; A и B — постоянные величины.

Однако, не говоря уже о ряде допущений, которые делают авторы при выводе этой зависимости, она оказывается справедливой лишь для сплавов, компоненты которых разряжаются с химической поляризацией, что сильно ограничивает применение этой зависимости.

Природа электролита при осаждении сплавов играет такую же существенную роль, как и в процессах осаждения одного металла. Так, из комплексных электролитов, и в частности цианистых, пирофосфатных, роданистых, осаждаются мелкокристаллические металлические покрытия. В случае применения простых электролитов осадки имеют крупнозернистую структуру. Мелкозернистую структуру осадков, получаемых из комплексных растворов, обычно связывают с катодной поляризацией, которая в этих электролитах значительно больше, чем в растворах простых солей тех же металлов. Высокая катодная поляризация обусловлена теми затруднениями, которые определяются природой и механизмом разряда комплексных ионов, а также характером изменения энергетического состояния поверхности катода при электролизе.

В процессах гальванического осаждения сплавов роль цианистых или других комплексных ионов не ограничивается созданием условий для получения мелкокристаллических осадков сплава. Концентрация лиганда в электролите оказывает также существенное влияние на химический состав катодного осадка. Известно, что в зависимости от концентрации лиганда в растворе может существовать ряд комплексных форм в соответствии с их константами нестойкости.

При наличии в электролите нескольких комплексных форм в первую очередь в разряде на катоде принимают участие комплексные соединения с низкими координационными числами, но изменение условий электролиза может привести к участию в катодных реакциях комплексных соединений с более высокими координационными числами.

Таким образом, концентрация лиганда в электролите в том или ином количестве, изменяя ионное равновесие и образование разных комплексных форм, должна оказывать влияние на состав катодного осадка при осаждении сплавов.

На рис. 2 и 3 в качестве примеров приведены зависимости химического состава некоторых сплавов от содержания в электролите избытка лигандов цианистого натрия и аммиака.

Из рис. 2 видно, что увеличение концентрации свободного цианида в электролите повышает содержание цинка

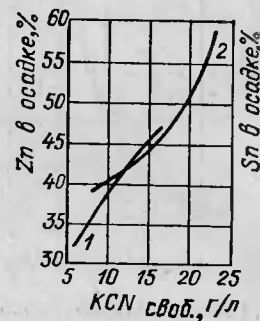


Рис. 2. Влияние концентрации свободного цианида на состав сплавов: 1 — Sn — Zn; 2 — Cu — Sn. Состав электролита латунирования (г/л): Cu — 16, Zn — 16, $i_k = 0,5$ А/дм², температура 20 °С.

Состав электролита бронзирования (г/л): Cu — 12, Sn — 36, NaOH — 7,56, $i_k = 2,0$ А/дм², температура 65 °С.

в латунном и олова в бронзовом катодных осадках. Относительное увеличение содержания цинка и уменьшение содержания меди в латуни с повышением концентрации свободного цианида объясняется тем, что прочность медно-цианистого комплекса при этом увеличивается в большей степени, чем прочность комплексного соединения цинка с цианом.

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

Медно-цианистый комплекс $[(Cu(CN)_3)]^{2-}$ представляет собой менее прочную форму по сравнению с комплексом $[Cu(NH_3)(CN)_3]^{2-}$, который образуется при наличии в растворе аммиака. По этой причине при введении аммиака в электролиты для латунирования содержание цинка в осадке возрастает (рис. 3). Введение аммиака в электролит латуниро-

вания увеличивает поляризацию разряда меди и цинка. Однако увеличение поляризации разряда меди больше, чем цинка, в связи с чем содержание меди в осадке снижается.

Приведенные данные о влиянии избытка лиганда в электролите на состав катодного осадка сплавов показывают, что при правильном выборе концентрации комплексообразователя в электролите могут быть получены покрытия требуемого состава. Увеличение содержания лиганда в электролите, приводящее к повышению прочности комплексных соединений и сдвигу потенциала их разряда в отрицательную сторону, может привести к началу разряда водородных ионов и значительному снижению выхода металлов сплава по току.

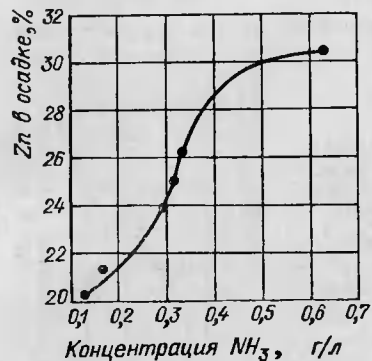


Рис. 3. Влияние концентрации аммиака на состав сплава. Состав электролита (г/л): Cu — 15, Zn — 7,9, KCN — 7,6, $i_k = 0,5$ А/дм², температура 28 °С

Важными факторами, влияющими на химический состав сплава, являются также плотность тока, температура электролита и перемешивание. Как правило, повышение плотности тока, понижение температуры, отсутствие перемешивания

способствуют повышению процентного содержания в сплаве электроотрицательного компонента сплава.

Однако такая зависимость справедлива только в том случае, если ход парциальных поляризационных кривых соосажающихся на катоде металлов удовлетворяет следующему условию: приращение скорости выделения на катоде более электроотрицательного компонента выше приращения скорости выделения менее электроотрицательного компонента в рассматриваемом интервале приращения потенциала катода. При другом взаимном расположении и характере поляризационных парциальных кривых соосажающихся металлов возможна другая зависимость состава катодного осадка от плотности тока.

На рис. 4 показано, как увеличение катодной плотности тока влияет на содержание электроотрицательного компонента в катодном осадке. Увеличение плотности тока повышает содержание цинка в латуни и в сплаве олово — цинк, содержание кобальта в сплаве никель — кобальт и олова в сплаве свинец — олово, но снижает содержание олова в сплавах медь — олово и олово — никель и содержание индия в сплаве свинец — индий.

На рис. 4 показано, как увеличение катодной плотности тока влияет на содержание электроотрицательного компонента в катодном осадке. Увеличение плотности тока повышает содержание цинка в латуни и в сплаве олово — цинк, содержание кобальта в сплаве никель — кобальт и олова в сплаве свинец — олово, но снижает содержание олова в сплавах медь — олово и олово — никель и содержание индия в сплаве свинец — индий.

Перемена условий электролиза и состава электролита может изменить влияние катодной плотности тока на состав катодного осадка вследствие измененного хода парциальных кривых соосажающихся металлов.

С. М. Кочергин и Г. Р. Победимский вывели зависимость состава катодного осадка от плотности тока, исходя из предположения о применимости формулы Тафеля при

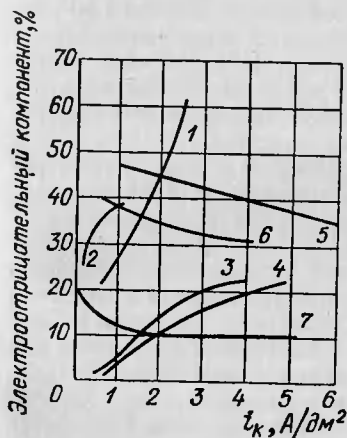


Рис. 4. Содержание электроотрицательных компонентов в сплавах в зависимости от катодной плотности тока:

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

электроосаждении сплавов. Ими было получено уравнение следующего вида:

$$\lg ([Me_1]/[Me_2]) = A + B \lg J,$$

где J — плотность тока.

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

Температура электролита, как и плотность тока, оказывает различное влияние на состав катодного осадка. На рис. 5 показана зависимость содержания электроотрицательного компонента в катодном осадке от температуры. Увеличение температуры снижает содержание цинка в сплаве железо — цинк и кобальта в сплаве никель — кобальт, но

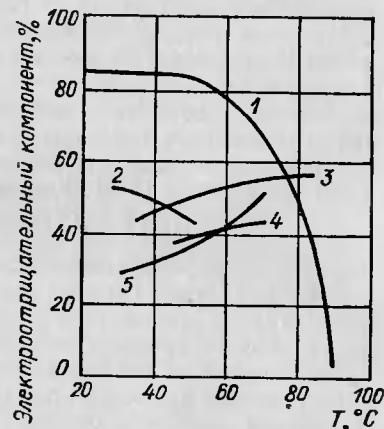


Рис. 5. Влияние температуры на содержание электроотрицательного компонента в сплавах:

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

повышает содержание вольфрама в сплаве железо — вольфрам, никель в сплаве никель — олово и олова в сплаве медь — олово.

Изменение температуры при разной плотности тока, но при одном и том же составе электролита может существенно изменить состав катодного осадка. Например, повышенные температуры с 75 до 90 °С при плотности тока 1,0 А/дм² снижает содержание цинка в сплаве цинк — железо в 30 раз, в то время как при плотности тока 3 А/дм² содержание цинка уменьшается только в 1,3 раза [16]. Влияние температуры в разных условиях электролиза и состава электролита можно объяснить изменением поляризации разряда ионов металлов, соосаждающихся на катоде.

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

$$\lg ([Me_1] / [Me_2]) = B - A/T,$$

где T — температура электролита (по шкале Кельвина).

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

При гальваническом осаждении сплавов перемешивание электролита также оказывает влияние на химический состав катодного осадка. Как указывает Н. Т. Кудрявцев [11], перемешивание электролита способствует преимущественно выделению на катоде более благородного металла. При электролизе сернистых растворов цинка и кадмия с достаточно сильным перемешиванием электролита можно получить покрытия из одного кадмия даже при незначительной концентрации ионов кадмия в электролите. В цианистых электролитах серебра и золота без перемешивания электролита на катоде осаждаются покрытия, богатые золотом; в тех же электролитах с применением перемешивания выделяются осадки, богатые серебром. При рассмотрении вопроса о влиянии перемешивания электролита на состав катодного осадка следует учитывать природу поляризации каждого из соосаждающихся металлов сплава.

В случае, когда процесс соосаждения обоих металлов протекает с концентрационной поляризацией, при перемешивании электролита происходит не только деполяризация процессов осаждения металлов, но и возрастают предельные токи разряда ионов обоих металлов. При этом парциальная

поляризационная кривая разряда ионов более электроположительного компонента сплава лежит выше кривой разряда ионов электроотрицательного компонента. Поэтому при деполяризации за счет перемешивания электролита доля тока, приходящегося на разряд ионов электроположительного металла, возрастает и сплав обогащается этим компонентом.

Однако возможен и другой случай, при котором перемешивание электролита способствует увеличению содержания в катодном осадке электроотрицательного компонента. Предположим, что электроположительный компонент сплава выделяется на катоде с химической поляризацией; в этом случае при перемешивании электролита деполяризации процесса не достигается. Наоборот, разряд ионов электроотрицательного компонента сплава протекает с концентрационной поляризацией; поэтому перемешивание электролита сдвигает парциальную кривую в положительную сторону значений потенциалов, и одновременно возрастает предельный ток. В результате сдвига парциальной кривой разряда ионов более электроотрицательного металла отношение парциальных токов при перемешивании становится большим; если при этом выход металлов по току сохраняется равным 100 %, то с увеличением этого отношения содержание электроотрицательного компонента сплава в осадке повышается.

3. Структура и свойства электролитических сплавов

Во многих случаях диаграммы состояния электролитических сплавов по своей фазовой структуре находятся в полном соответствии с диаграммами состояния металлургических сплавов. В качестве примеров можно назвать сплавы Zn — Cd, Sn — Zn, Ni — Co, Au — Ag.

Однако рядом исследователей было установлено, что фазовый состав гальванически осажденных сплавов может в некоторых случаях значительно отличаться от фазового состава металлургических сплавов. Так, в некоторых сплавах эвтектического типа образуются пересыщенные твердые растворы, например в сплавах Cu — Pb, Cu — Bi, Ag — Cu, Pb — Sn, Zn — Cd.

По данным диаграммы состояния растворимость свинца в меди не превышает 0,29 % при 600 °С. Рентгеноструктурное исследование электролитических сплавов Cu — Pb, полученных из перхлоратных электролитов, показывает, что растворимость свинца в меди достигает 10—12 %. То же самое подтверждает измерение электролитического сопротивления. Из рис. 6 видно резкое возрастание электросопротивления с увеличением содержания свинца в сплаве до 12 %, затем при этом содержании происходит перегиб кривой и бо-

лее пологий ее ход при дальнейшем увеличении содержания свинца [16].

При осаждении сплава Cu — Pb из пиррофосфатных электролитов К. М. Горбунова и Ю. М. Полукаров [11] обнаружили образование метастабильной фазы Cu_3Pb .

Весьма интересна система Cu — Bi, по диаграмме состояния которой висмут практически нерастворим в твердой меди. Электронно-микроскопическое исследование поверхности осадков при одновременном контроле их структуры позво-

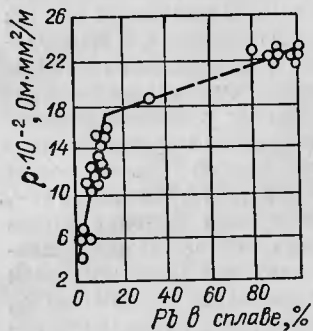


Рис. 6. Удельное сопротивление сплавов медь — свинец

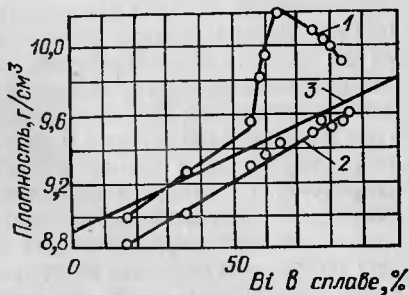


Рис. 7. Зависимость плотности сплавов медь — висмут от химического состава

лило В. В. Бондарю [2] установить возникновение в определенных условиях пересыщенных твердых растворов висмута в меди. Максимальная концентрация висмута, входящего в решетку меди, не превышает 15 %, в то время как по данным химического анализа в этих осадках содержалось не менее 40—50 % висмута. Отсюда следует, что осадки представляют собой по меньшей мере двухфазные системы.

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

На рис. 7 показана зависимость плотности сплава от его химического состава. Из сопоставления кривых 1 и 3 видно, что плотность осадков в области составов, соответствующих 55—85 % Bi, значительно превышает величины, рассчитанные для равновесного двухфазного сплава. Отжиг этих осадков при температуре 140 °С в течение часа приводил к снижению плотности сплавов (кривая 2). Обнаруженные изменения плотности указывают на то, что в исходном осадке имеется фаза неизвестной природы с большой плотностью,

подвергающаяся распаду при температуре 140 °С. То обстоятельство, что измеренные значения плотности отожженного сплава оказывались ниже, чем рассчитанные (кривая 3), объясняется, по-видимому, наличием пор в осадке, возникающих в результате прогрева.

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

Термографическое исследование показало, что в сплаве, содержащем 64 % меди, происходят экзотермические превращения при температурах 50—70 и 110—140 °С, что свидетельствует о наличии в осадках нескольких фаз, распад которых происходит с выделением тепла. Позднее было установлено, что возникновение неравновесных химических соединений на основе висмута приводит к появлению сверхпроводимости сплава при низких температурах. Специально поставленные исследования полученных путем электролиза сплавов с содержанием висмута 50—80 % показали, что осадки обнаруживают способность переходить при 3 К в сверхпроводящее состояние.

Таким образом, на основании данных рентгенографических исследований и термографических данных, а также измерений плотности, магнитных и других свойств установлено, что осадки сплава Cu — Bi, полученные в определенных условиях, содержат наряду с фазой пересыщенного твердого раствора висмута в меди метастабильную фазу типа химического соединения, не наблюдающуюся на диаграмме состояния этого сплава. Пересыщенные твердые растворы обнаружены и в целом ряде других эвтектических систем, например в электролитических сплавах Ag — Cu, Pb — Sn.

В сплавах, компоненты которых образуют непрерывный ряд твердых растворов, при электрохимическом осаждении может образоваться механическая смесь твердого раствора и одного из металлов. Так, при осаждении сплава Cu — Ni из серноокислых растворов наряду с фазой твердого раствора образуется фаза чистого никеля.

В сплавах с промежуточными фазами положение границ областей существования отдельных фаз при электроосаждении может отличаться от границ, определяемых по диаграмме состояния. В некоторых случаях при электролитическом осаждении промежуточные фазы могут отсутствовать или же присутствовать новые фазы, которые устойчивы согласно диаграмме состояния лишь при высоких температурах. Наконец, в некоторых сплавах при электрохимическом осаждении обнаружены фазы, отсутствующие на диаграмме состояния (рис. 8). Следует отметить, что с течением времени или при нагревании в гальванических сплавах происходят превращения, приводящие к равновесному состоянию, отвечаю-

щему диаграмме состояния. Наблюдаются уменьшение растворимости компонента в пересыщенном твердом растворе, появление в сплавах отсутствующих фаз и распад фаз, которых нет на диаграмме состояния.

Как показали многие исследователи, фактор времени имеет очень важное значение при исследовании фазового состояния электролитической латуни. Коул и О'Нейл исследовали временные превращения в латуни рентгенографически, а также путем измерения микротвердости. Они установили, что первоначально, т. е. сразу после осаждения, латунь имеет иную структуру, чем спустя несколько дней, так как в течение этого времени одна фаза превращается в другую: β -фаза в $(\gamma + \beta)$, ϵ в γ и т. д.

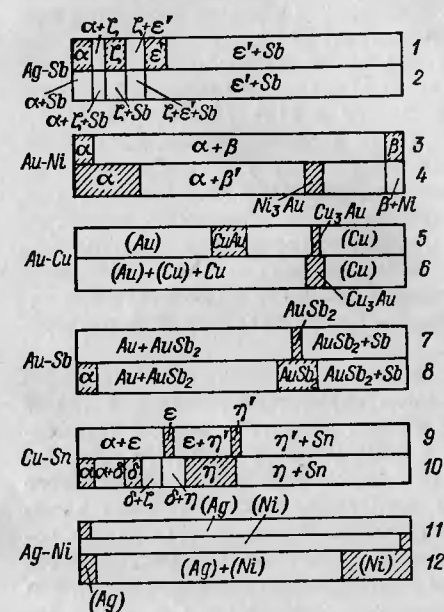


Рис. 8. Фазовые поля электролитических сплавов и сплавов в равновесном состоянии:

- 1, 3, 5, 7, 9, 11 — по диаграмме состояния;
2, 4, 6, 8, 10, 12 — электролитические сплавы

состава нами было отмечено явление естественного «старения» сплава Cu — Sn, заключающееся в постепенном переходе из метастабильного состояния в состояние, соответствующее диаграмме равновесия. Так, предел растворимости α -фазы электролитических осадков при проведении рентгеноструктурного анализа через 2—3 ч после электролиза — 0,15 атомн. долей, а через месяц граница сдвигается до 0,05 атомн. долей. Именно этим обстоятельством можно, по-видимому, объяснить столь большое различие в значении пределов растворимости фаз в работах разных авторов.

Электроосажденные сплавы под микроскопом весьма

часто обнаруживают слоистое строение. Толщина слоев может колебаться от долей микрометра до нескольких десятков и даже сотен микрометров. После термообработки слоистость исчезает, и сплавы приобретают структуру, характерную для нормальных литых и отожженных сплавов.

Электролитические сплавы отличаются по своим физико-химическим свойствам от сплавов того же химического состава, но полученных термическим способом. Например, благодаря мелкозернистости эти сплавы обладают повышенной твердостью. Образование пересыщенных твердых растворов также приводит к уменьшению размеров кристаллов, росту твердости и внутренних напряжений в покрытиях, в коррозионном отношении они значительно устойчивее. В тех же случаях, где вместо твердого раствора образуется механическая смесь, может наблюдаться пониженная коррозионная стойкость сплава.

Например, при электрохимическом осаждении сплава золото — медь образуется смесь кристаллов меди и твердого раствора меди в золоте, это приводит к тому, что такой сплав сильнее подвергается коррозии, чем металлургический сплав, и покрытия из такого сплава довольно быстро тускнеют на воздухе.

Образование новых фаз в электролитических сплавах позволяет получать покрытия, обладающие свойствами, которыми не обладают сплавы, полученные термическим способом. Так, при электролитическом осаждении сплава кобальт — вольфрам образуется двухфазная смесь пересыщенного раствора вольфрама в кобальте и химического соединения Co_3W . Такие покрытия, представляющие собой двухфазную смесь, характеризуются особыми магнитными свойствами, в частности высокой коэрцитивной силой.

При определенных условиях электролитически осажденные сплавы медь — висмут являются сверхпроводниками, в то время как полученные металлургическим методом они не обладают способностью переходить в сверхпроводящее состояние.

II. СПЛАВЫ МЕДИ

4. Сплав медь — цинк

В настоящее время сплав Cu — Zn применяют для увеличения прочности сцепления между сталью и резиной и для защитно-декоративных целей [11].

Совместное осаждение меди и цинка, потенциалы которых разнятся более чем на 1 В, обычно производится из растворов комплексных солей, где потенциалы меди и цинка сближаются. В 0,1 М растворе $K_2Cu(CN)_3$ при 18 °С равновесный потенциал меди равен — 0,9 В, а в 0,1 М растворе

$K_2Zn(CN)_4$ потенциал цинка равен — 1,1 В. Наблюдается небольшой эффект деполаризации. Таким образом, можно осаждать сплав Cu — Zn из цианистых электролитов.

Для осаждения латуни, содержащей 70 % меди и 30 % цинка, рекомендуется следующий состав электролита (г/л):

Цианид меди	26—40
Цианид цинка	9—12
Цианид калия (общий)	45—120
Карбонат калия	0—30
Аммиак (25 %-ный)	1—3 мл/л
pH	10—11,5

Режим электролиза: температура 25—45 °С, катодная плотность тока 0,3—1 А/дм². Аноды изготовлены из латуни марок Л62, Л68.

Наиболее сильное влияние на химический состав латунных покрытий оказывают концентрация свободного цианида и температура. С повышением концентрации цианида в электролите уменьшается содержание меди в катодном осадке и, наоборот, с увеличением температуры содержание меди в осадке возрастает.

Введение в электролит небольшого количества аммиака благоприятно влияет на постоянство химического состава осадка. Уже при добавлении 1 мл NH₄OH состав осадка остается постоянным при значительных изменениях плотности тока и при различном соотношении Cu : Zn в электролите. Добавка сегнетовой соли позволяет интенсифицировать процесс. При содержании в электролите 60 г/л сегнетовой соли катодная плотность тока равна 1—2 А/дм².

В настоящее время кроме желтой латуни (70 % Cu), которая находит широкое применение в качестве подслоя перед «обрезиниванием» стальных деталей, получают белую латунь (5—20 % Cu). Белая латунь применяется для замены никеля при защитно-декоративной отделке малоответственных изделий (например, игрушек). Сплавы белой латуни могут быть получены в электролите указанного ранее состава при снижении концентрации меди до 15—20 г/л и увеличении содержания цинка до 80—85 г/л.

Весьма перспективными следует считать пирофосфатный, этилендиаминовый и тартратный электролиты. Для осаждения желтой латуни в стационарных условиях применяют пирофосфатный электролит следующего состава (г/л):

Сульфат меди	1—2
Сульфат цинка	0,8—1,5
Пирофосфат натрия	50—60
Карбонат натрия	10—30
Щавелевая кислота	0—10
Борная кислота	0—8
pH	8,0—9,4

Режим электролиза: катодная плотность тока 0,3—1,0 А/дм², температура 18—25 °С.

На кафедре неорганической химии КХТИ им. С. М. Кирова разработан этилендиаминовый электролит латунирования следующего состава (г/д):

Сульфат меди (кристаллогидрат)	20
Сульфат цинка (кристаллогидрат)	40
Сульфат аммония	45
Этилендиамин (в пересчете на 100 %)	30
Желатина	0,5

Режим работы: катодная плотность тока 0,5—1,4 А/дм², температура 20—25 °С.

Отмечается способность латуни из этилендиаминового электролита крепить резину в течение 10—15 сут. после электроосаждения, что в 5—10 раз превосходит этот срок для покрытий, полученных из цианистых и пирофосфатных электролитов.

Реже используется тартратный электролит, который имеет следующий состав (г/л):

Сульфат меди (кристаллогидрат)	40—55
Сульфат цинка (кристаллогидрат)	35—55
Сегнетова соль	380—420
Гидроксид натрия	80—100

Режим процесса: катодная плотность тока 1,0—1,5 А/дм², температура электролита 45—50 °С при интенсивном воздушном перемешивании.

Декоративное латунирование мелких деталей В. В. Орехова [12] предлагает осуществлять в пирофосфатно-сульфосалицилатном электролите.

5. Сплав медь — олово

Это покрытие при содержании 2—3 % олова напоминает по окраске медь, при 15—20 % олова покрытие становится золотисто-желтым, а при содержании олова свыше 35 % оно делается серебристо-белым. В настоящее время практическое использование нашли бронзовые покрытия двух составов: содержащие 10—20 и 40—45 % олова.

Составами бронзовых покрытий определяются и области их применения. Покрытия, содержащие 15—20 % олова, могут быть использованы не только в качестве подслоя перед хромированием (вместо никеля и меди), но и как самостоятельные покрытия. При работе стальных деталей в пресной воде с температурой 90—100 °С такие покрытия лучше защищают их от коррозии, чем цинковые.

Высокооловянистые покрытия с содержанием более 35 % олова имеют большую пористость и их нецелесообразно

применять для защиты изделий, работающих в жестких коррозионных условиях. Белую бронзу благодаря ее красивому внешнему виду можно использовать вместо никеля для декоративной отделки изделий. Покрытия, содержащие 45 % олова, можно окрасить в черный цвет путем анодного оксидирования в 20 % ном растворе гидроксида натрия.

Высокооловянистой бронзой заменяют серебро при электрохимическом покрытии некоторых типов контактов. В этом случае следует учитывать электрические свойства покрытия, в особенности его электросопротивление. Удельное электросопротивление электролитической бронзы, содержащей 25 % меди и 75 % олова, составляет $0,189 \text{ Ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м}$, а содержащей 60 % меди и 40 % олова, — $0,248 \text{ Ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м}$.

Как известно, удельное электросопротивление меди составляет $0,017 \text{ Ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м}$, а олова — $0,143 \text{ Ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м}$. Значительное повышение электросопротивления сплава медь — олово закономерно, так как обычно электросопротивление сплавов, образующих твердые растворы и химические соединения, выше, чем составляющих их чистых металлов. Наибольшее значение электросопротивления сплава почти совпадает с максимумом его твердости и соответствует содержанию в нем примерно 40—45 % олова.

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

Для осаждения бронзовых покрытий было предложено большое число электролитов. Цианистый электролит готовят следующим образом. Отдельно готовят растворы цианистой медно-натриевой (калиевой) соли станната натрия (калия) и затем смешивают их в определенном соотношении в зависимости от заданного состава электролитического сплава.

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

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

При повышении содержания щелочи в электролите уменьшается процент олова в покрытии. Увеличение концентрации свободного цианида приводит к повышению содержания олова в покрытии, но это влияет менее ощутимо, чем влияние концентрации свободной щелочи.

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

При повышении же температуры электролита уменьшается содержание олова в полученных покрытиях. Катодный выход по току при этом резко падает, поэтому не рекомендуется снижать температуру электролита ниже 60°C .

В электролит, приготовленный из хлористого или хлорного олова, попадает ион хлора. Такой электролит имеет в работе некоторые преимущества по сравнению с электролитом, полученным анодным растворением. Наличие иона хлора позволяет работать при более высоких анодных плотностях тока. Кроме того, такой электролит более устойчив при работе с низкими концентрациями щелочи (6—7 г/л NaOH). В электролите, полученном анодным растворением олова, при этой концентрации щелочи начинается выпадение осадка метаоловянной кислоты.

В качестве анодов применяется бронза, содержащая олово и медь в таком же соотношении как и катодный осадок. Можно использовать и разделные аноды. При работе с медными и оловянными анодами должна быть осуществлена отдельная регулировка силы тока на них. Плотность тока на медных анодах должна быть не выше $1 \text{ А}/\text{дм}^2$ во избежание их пассивирования, а на оловянных анодах она должна быть такой, чтобы аноды были частично запассивированы. В условиях работы ванн бронзирования плотность тока обычно находится в пределах $2\text{—}2,5 \text{ А}/\text{дм}^2$.

Перед началом работы и в перерывах электролиза оловянные аноды формируют так же, как и в обычных щелочных ваннах для лужения, иначе олово будет растворяться в электролите в форме двухвалентных ионов, что понизит качество осадка. Лишь при определенном соотношении силы тока, проходящего через медные и оловянные аноды, олово и медь будут переходить в раствор в таком же отношении, как и в катодном осадке.

В процессе получения электролитического сплава с высоким содержанием олова (белая бронза) рекомендуется завешивать медные и стальные или никелевые аноды, а убывать олова в электролите пополнять периодическими добавками станната натрия. Однако в этом случае удобнее работать только с нерастворимыми анодами (никелевыми), корректируя электролит добавками олова и меди. Электролитические бронзовые покрытия, содержащие 15—20 % олова, приме-

няются как самостоятельные покрытия только для защиты от коррозии. Особое преимущество их перед цинковыми покрытиями проявляется при работе изделий в пресной воде при высоких температурах. Например, бронзированию подвергают детали водяной помпы дизельного двигателя (пружины, шайбы, втулки), которые работают в горячей воде. Антикоррозионная стойкость покрытия была проверена в условиях эксплуатационных испытаний дизельных двигателей. После 500 ч работы бронзированные детали водяного насоса не имели признаков коррозии и были пригодны для дальнейшей эксплуатации.

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

Для получения бронзы, содержащей 15—20 % олова, рекомендуется следующий состав электролита (г/л):

Медь (в пересчете на металл)	15—18
Олово (в пересчете на металл)	23—28
Цианид калия (свободный)	26—28
Гидроксид натрия (свободный)	9,5—10

Режим электролиза: катодная плотность тока 2—3 А/дм², анодная плотность тока 2,7—3 А/дм², температура 65 °С. Катодный и анодный выходы по току 70—75 %.

Производственная ванна емкостью 900 л может работать без корректирования 70—80 ч. Содержание олова в покрытии при этом увеличивается от 10 до 20 %, а концентрация KCN и NaOH в электролите уменьшается. Корректирование электролита заключается в добавлении цианистого калия и гидроксида натрия до первоначальной концентрации. Корректирование по меди и олову производится примерно через 15—30 сут. О составе бронзового покрытия можно судить по цвету и блеску.

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

Гальваническое покрытие белой бронзой, содержащей 40—45 % олова, применяется для защитно-декоративных целей. Высокооловянистая бронза по цвету напоминает серебро, но обладает более высокой твердостью. Твердость белой бронзы в 5—6 раз выше меди и приближается к твердости хрома.

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

В наружной атмосфере белая бронза тускнеет под действием промышленных газов. Проверка коррозионной устойчивости белой бронзы в растворе NaCl, а также в горячей воде показала, что защитная способность покрытия в этих условиях очень низкая. Объясняется это большим количеством микроскопических трещин, пересекающих осадок белой бронзы в различных направлениях. Этот сплав хорошо переносит атмосферные воздействия в закрытых и сравнительно сухих отапливаемых помещениях. Он устойчив по отношению к сернистым соединениям (в отличие от серебра) и противостоит воздействию органических кислот, входящих в состав пищевых продуктов.

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

Для покрытия белой бронзой рекомендуется следующий состав электролита (г/л):

Медь (в пересчете на металл)	8—12
Олово (в пересчете на металл)	40—45
Гидроксид натрия	8—20
Цианид калия	8—15

Режим электролиза: катодная плотность тока 1,5—3 А/дм², анодная плотность тока 1,5—2 А/дм², температура 60—65 °С. Выход по току 65—80 %.

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

Для осаждения сплавов меди с оловом используются кроме цианистых цианисто-пирофосфатные и пирофосфатные электролиты.

Применяется следующий состав цианисто-пирофосфатного электролита (г/л):

Цианид меди	16—19
Сульфат олова	11—12
Цианид калия	20—25
Пирофосфат калия	40—90
Ортофосфат калия	7—10
Клей	0,1

Режим электролиза: плотность тока 3 А/дм², температура 60—70 °С. Содержание меди в сплаве 54 %.

Покрытия получаются блестящими, электролит стабилен и обладает хорошей выравнивающей способностью.

Использование пирофосфатного электролита позволяет применять более высокую плотность тока и работать с большим выходом по току.

Для осаждения сплава, содержащего 50 % олова, рекомендуется следующий состав электролита (г/л):

Фторид меди	9—10
Хлорид олова	23—25
Пирофосфат калия (кристаллогидрат)	350
Желатина	0,2—0,4
pH	8

Режим электролиза: катодная плотность тока 1—8 А/дм². Аноды — сплав меди и олова (50 % Cu).

На процесс электролиза существенно влияют плотность тока и температура. С повышением плотности тока содержание олова в сплаве возрастает, а с повышением температуры электролита, наоборот, уменьшается. Рекомендуется перемешивание электролита.

Из других нецианистых электролитов значительный интерес представляет триполифосфатный и серноокислый электролиты.

Для получения декоративных золотистых бронзовых покрытий рекомендуется следующий состав электролита (г/л):

Сульфат меди (кристаллогидрат)	30—50
Сульфат олова	30—50
Серная кислота	50—100
Фенол	5—10
Желатина	1,5—3
Тиомочевина	0,005

Режим электролиза: катодная и анодная плотности тока 0,5—1 А/дм², катодный выход по току 100 %, температура 18—25 °С. Аноды готовятся из сплава 90 % меди и 10 % олова.

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

В отдельной порции воды при температуре 50—60 °С растворяют фенол и вводят его в основной раствор. Затем при такой же температуре растворяют набухшую желатину и при тщательном перемешивании также вводят в раствор. В последнюю очередь добавляют растворенную в воде тиомочевину. Электролит бронзирования, приготовленный любым из указанных методов, не требует проработки и сразу же может использоваться.

Катодный состав сплава сильно зависит от плотности тока. При снижении плотности тока осадки приобретают красноватый оттенок, характерный для меди, а при повыше-

нии — светло-серый, так как происходит обогащение осадков оловом. По этой причине необходим надежный контакт всех деталей с подвесками, иначе покрываемые детали получают различных оттенков. Также требуется такая конструкция катодных подвесок, которая обеспечивает равномерное распределение тока на всех деталях. В электрической схеме следует предусмотреть плавную регулировку тока на ванне.

Осадки электролитической бронзы, полученные из кислото электролита указанного выше состава, полублестящие и легко поддаются глянцеванию. Перспективными являются фенолсульфоновые электролиты, которые дают осадки хорошего качества, прочно сцепленные со стальной осевой.

Так как бронзовые покрытия в обычных условиях темнеют, их следует применять в сочетании с прозрачными лаковыми пленками. Лучшими лаками для этого являются мочевиноформальдегидные типа УВЛ-1 и УВЛ-3.

6. Сплав медь — свинец

Сплавы меди со свинцом отличаются хорошими антифрикционными свойствами. При подборе электролитов для совместного осаждения меди и свинца необходимо учитывать ограниченную растворимость некоторых свинцовых солей. Поэтому не могут быть использованы серноокислые и хлористые растворы.

Для осаждения этого сплава можно применять цианистые и азотнокислые электролиты. Лучшие по качеству покрытия с содержанием 28—30 % свинца получаются в цианисто-тарtratных электролитах следующего состава (г/л):

Цианид меди	150
Ацетат свинца	75
Цианид натрия	150
Гидроксид иатрия	40
Сегнетова соль	200

Режим электролиза: катодная плотность тока 3 А/дм², температура электролита 40 °С.

Азотнокислый электролит более прост в эксплуатации, но осадки получаются худшего качества. Рекомендуется следующий состав электролита (г/л):

Нитрат меди	10—12
Нитрат свинца	100—300
Нитрат калия	50
Азотная кислота	4—5

Режим электролиза: катодная плотность тока 0,75 А/дм², температура 18—25 °С.

Сплавы свинца с медью были получены также из перхлоратных, пирофосфатных и щелочноглицератных электролитов.

7. Сплавы медь — никель и медь — кобальт

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

Многие исследователи предложили применять пирофосфатные растворы для получения медно-никелевых покрытий. Для приготовления электролита используется пирофосфат калия, который растворяется значительно лучше пирофосфата натрия. Это позволяет готовить более концентрированные растворы комплексных солей. К насыщенному раствору пирофосфата постепенно добавляют при помешивании теплый раствор сернокислой соли меди и никеля.

Исследования показали, что состав покрытия зависит в основном от относительной концентрации меди и никеля в электролите. С увеличением плотности тока и повышением температуры содержание никеля в сплаве увеличивается, при перемешивании оно уменьшается.

Медно-никелевые сплавы можно осадить, применяя аноды из аналогичного сплава. Однако такие аноды, как никелевые, пассивируются в пирофосфатном растворе. Их депассивация достигается введением в раствор сегнетовой соли. При концентрации 25—30 г/л этой соли и соотношении поверхностей электродов 1 : 1 анодный выход по току составляет 100 %. В этом случае аноды изготавливаются из сплава, содержащего 50—70 % Ni и 50—30 % Cu.

Для получения покрытий медно-никелевыми сплавами предложены следующие составы электролитов (г/л):

для сплавов, содержащих 60—70 % Ni

Никель (в пересчете на металл)	100
Медь (в пересчете на металл)	6—7
Пирофосфат калия (свободный)	65—70
Сегнетова соль	25—30
pH	9,2—9,6

Режим электролиза: катодная плотность тока 0,5—1 А/дм², температура электролита 70° С;

для сплавов, содержащих 20 % Ni

Никель (в пересчете на металл)	65—70
Медь (в пересчете на металл)	30—35

Пирофосфат калия (свободный)	65—70
Сегнетова соль	25—30
pH	9,2—9,6

Режим электролиза: катодная плотность тока 1,5—2 А/дм², температура электролита 60 °С. Раствор необходимо перемешивать.

Весьма перспективен слабомагнитный сплав Cu — Co, который применяется в приборах для измерительной техники, основанных на эффекте Баркгаузена. Предлагается пирофосфатный электролит следующего состава (г/л):

Медь + кобальт (в пересчете на сумму металлов)	10
Пирофосфат калия (общий)	320—360
Цитрат аммония	40—50
pH	8,5—9,0

Процесс осуществляется при плотности тока 1,0—1,5 А/дм² и температуре 18—25 °С.

Аноды применяются медные, а убыль кобальта в электролите компенсируется периодически введением пирофосфата кобальта. Получаемый сплав содержит кобальт в количестве от 55 до 99 %.

8. Сплавы медь — кадмий, медь — сурьма, медь — висмут и медь — индий

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

Для осаждения сплавов, содержащих 75—95 % меди и 5—25 % кадмия, можно рекомендовать цианистый электролит следующего состава (г/л):

Цианид меди	22—30
Цианид кадмия	3—4
Цианид натрия (свободный)	7—8

Режим электролиза: катодная плотность тока 0,2—1 А/дм², температура электролита 18—25 °С.

Вместо токсичного цианистого электролита может быть использован разработанный на кафедре электрохимии ЛТИ им. Ленсовета тартратный электролит. Для получения сплава Cu — Cd с 5—10 % Cd предлагается электролит следующего состава (г/л):

Сульфат меди (кристаллогидрат)	85—90
Сульфат кадмия (кристаллогидрат)	20—25
Сегнетова соль	250—300
Гидроксид натрия	65—70
Трилон Б	50—70

Режим электролиза: катодная плотность тока 0,5—0,6 А/дм², температура электролита — 18—25 °С.

Для осаждения сплава медь — индий также применяют цианистый электролит, а для сплава медь — сурьма — цианисто-виннокислый, сплав медь — висмут можно получить из перхлоратного электролита, однако эти сплавы еще не применяются на практике.

9. Сплав медь — цинк — олово

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

Покрытия золотистого цвета были получены при следующем составе электролита (г/л) и режиме процесса:

Цианид меди	20
Окись цинка	6
Станнат натрия	2,5
Цианид натрия	50
Карбонат натрия	7,5
pH	12,7—13,1

Режим электролиза: катодная плотность тока 2,5—5 А/дм², температура электролита 20—25 °С.

Покрытия золотистого цвета можно применять для имитации золота. Цвет осадка регулируется изменением температуры раствора и плотности тока. Электролит стабилен в работе.

В качестве анодов применяется сплав меди с цинком и оловом того же состава, что и катодный осадок.

III. СПЛАВЫ СВИНЦА

10. Сплав свинец — олово

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

воде. Наиболее высокой химической стойкостью обладают покрытия сплавом с содержанием олова 50 %. Для антифрикционных целей рекомендуется наносить покрытия, содержащие 8—12 % олова. Покрытия такого состава выполняют также роль смазки при штамповке деталей из листового стали.

Свинцово-оловянные сплавы, содержащие 40—60 % олова, широко применяются для пайки изделий, так как оловянные покрытия паяются хуже. Применение покрытия ПОС-60 позволяет вести процесс пайки с большой скоростью при наименьшей температуре плавления (183 °С) в условиях, когда устраняется перегрев паяных мест (пайка на инфракрасной волне).

Таким образом обеспечивается эксплуатационная надежность паяных контактов.

Свинцово-оловянные покрытия могут быть получены из фторборатных, перхлоратных, пирофосфатных, сульфатных и фенолсульфоновых электролитов. В этих электролитах равновесные потенциалы свинца и олова достаточно близки, и совместное выделение этих металлов на катоде не связано с какими-либо затруднениями. Наиболее широко применяются фторборатные электролиты. Состав катодного осадка сплава свинец — олово определяется соотношением олова и свинца в электролите, а также условиями ведения процесса и в первую очередь катодной плотностью тока.

Изменение концентрации свободных HF_4 и H_3BO_3 мало влияет на состав катодного покрытия. Увеличение содержания клея в электролите повышает содержание олова. Перемешивание электролита и повышение его температуры оказывают небольшое влияние на состав катодного осадка.

Более подробные сведения о влиянии различных факторов на процесс электроосаждения сплава из фторборатного электролита приведены в работах [2, 16, 18].

Меняя относительную концентрацию солей осаждающихся металлов в электролите и режим электролиза, можно получать сплавы любого состава почти со 100 %-ным выходом по току. Следует однако отметить, что рассеивающая способность этих электролитов невелика. С этим приходится считаться при покрытии свинцово-оловянными сплавами сложнопрофилированных изделий. Для увеличения рассеивающей способности электролита снижают концентрацию металлов, увеличивают концентрацию свободной борфтористоводородной кислоты и вводят поверхностно-активные вещества.

Рассмотрим некоторые частные случаи осаждения сплава свинец — олово. Для покрытия вкладышей подшипников из свинцовистой бронзы свинцово-оловянным сплавом, содержа-

щим 8—12 % Sn, применяется электролит следующего состава (г/л):

Фторборат свинца (в пересчете на металл)	60—90
Фторборат олова (в пересчете на металл)	6—10
Кислота борфтористо-водородная	50—100
Кислота борная	25—40
Клей мездровый или пептон	0,5—1,0
Гидрохинон	0,8—1,0

Режим электролиза: катодная плотность тока 1—2 А/дм², температура электролита 18—25 °С, аноды используются свинцовые.

Корректирование ванны оловом производится периодической проработкой электролита с оловянными анодами. Катодами при этом служат стальные прутки, помещаемые в бязевые чехлы.

Наличие борной кислоты препятствует гидролизу солей свинца и олова. Добавка пептона улучшает равномерность осаждения сплава, а добавка гидрохинона вводится для предотвращения окисления Sn²⁺ в Sn⁴⁺. Клей и особенно пептон в сильноокислых электролитах подвергаются гидролизу. Образующиеся продукты гидролиза, накапливаясь, вызывают шероховатость покрытий и включаются в осадок, что приводит к ухудшению пайки. По этой причине концентрацию пептона снижают.

Следует иметь в виду, что при покрытии сплавом баббита и бронз, имеющих в своем составе олово, трудно обеспечить хорошую сцепляемость покрытия с основой из-за контактного вытеснения оловом свинца из раствора. В этом случае рекомендуется применять фенолсульфоновый электролит.

Осаждение свинцово-оловянных сплавов с высоким содержанием олова (40—60 %) получило распространение для улучшения пайки стальных деталей и деталей из медных сплавов в радиотехнической и электротехнической промышленности.

В качестве примера приведем состав (г/л) фторборатного электролита:

Свинец (в пересчете на металл)	25—45
Олово (в пересчете на металл)	35—60
Борфтористо-водородная кислота	40—120
Борная кислота	25—40
Пептон	0,01—3
Гидрохинон	0,8—1,0

Режим электролиза: температура 18—25 °С, катодная плотность тока 1—3 А/дм². Аноды представляют собой сплав из олова со свинцом с содержанием олова 60±2 %. Для повышения рассеивающей способности содержание борфтористо-водородной кислоты повышают до 350—460 г/л.

В связи с целым рядом преимуществ полублестящих и блестящих покрытий перед матовыми значительное внимание уделяется рассмотрению способов их получения.

В Московском химико-технологическом институте им. Д. И. Менделеева разработана добавка БОС-2 — продукт взаимодействия ароматического амина и ацетальдегида, которая вводится во фторборатный электролит для осаждения блестящих покрытий олово — свинец. Для диспергирования БОС-2 применяется препарат ОС-20. Кроме того, в электролит добавляется формалин. Для устранения основных недостатков электролита с добавкой БОС-2 (необходимость механического перемешивания и довольно частой корректировки), вызывающих неудобство при эксплуатации ванны, в электролит была введена новая блескообразующая композиция органических добавок. Основным ингибирующим агентом композиции является препарат Н-3, представляющий собой эквимолекулярную смесь спиртовых растворов о-анилидина и коричневого альдегида.

Предлагается электролит следующего состава (г/л):

Фторборат олова	60
Фторборат свинца	25
Борфтористо-водородная кислота	300
Борная кислота	25—20
Н-3	3
Формалин	20 мл/л

Из этого электролита при комнатной температуре в интервале плотностей тока 4—12 А/дм² осаждаются блестящие покрытия, содержащие 60±2 % олова. В качестве анодов используют сплавы того же состава (ПОС-60).

Значительно меньшее применение находят фенолсульфоновые и сульфаматные электролиты. К. М. Тютина и Л. В. Космодамианская [8] рекомендуют для покрытий ПОС-60 электролит следующего состава (г/л):

Фенолсульфонат свинца	40
Фенолсульфоат олова	105
Фенолсульфоновая кислота (свободная)	40
Пептон	2

Режим электролиза: плотность тока 0,5—2,5 А/дм², температура 18—25 °С. Выход по току практически не зависит от плотности тока и составляет 100 %. Электролит является стабильным в процессе работы.

Еще реже используется сульфаматный электролит. Сплав, содержащий от 20 до 60 % олова, может быть получен из электролита следующего состава (г/л):

Сульфамат свинца	42—110
Сульфамат олова	60—120
Сульфаминовая кислота	70—120
Цетилтриметиламмонийбромид	1,5—10

Добавка цетильтриметиламмонийбромида позволяет получать зеркально блестящие покрытия. Процесс ведут при температуре 18—25 °С и плотности тока 0,5—1,5 А/дм².

Из других электролитов для осаждения сплава свинец — олово весьма перспективным является пирофосфатный электролит. Из него могут быть получены мелкокристаллические осадки свинцово-оловянного сплава с хорошим сцеплением с основой. По сравнению с фторборатным электролитом рассеивающая способность его выше. Кроме того, пирофосфатный электролит неагрессивен и прост в приготовлении. В Институте неорганической химии АН ЛатвССР [10] разработан следующий состав электролита (г/л) для осаждения сплава с содержанием 60 % олова:

Олово (в пересчете на металл)	35—40
Свинец (в пересчете на металл)	20—25
Пирофосфат калия (общий)	570—600
Солянокислый гидразин	8—12
4,4'-диамино-3,3'-диметоксидифенилметан (ДДДМ)	1,0
Гидролизованный клей	1,5
pH	8,3—8,9

Режим электролиза: катодная плотность тока 2—4 А/дм², температура электролита 18—25 °С.

11. Сплав свинец — индий

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

Покрытие вкладышей этим сплавом может осуществляться электрохимическим или гальванотермическим способом. Электрохимический способ, обеспечивая постоянство состава покрытия по всей его толщине, имеет преимущество по сравнению с гальванотермическим. Покрытие сплавом Pb — In в силу своей однородности по всей толщине слоя исключает возможность избирательного коррозионного разрушения.

Покрытие сплавом Pb — In электрохимическим способом рекомендуется производить во фторборатном электролите. Рекомендован следующий технологический процесс осаждения сплава Pb — In, содержащего 10—12 % In, из электролита состава (г/л):

Свинец (в пересчете на металл)	80—100
Индий (в пересчете на металл)	20—25
Кислота борфтористо-водородная	10—20

Режим электролиза: плотность тока 1—3 А/дм², температура 18—25 °С.

Фторборатный электролит для покрытия свинцово-индиевым сплавом получают химическим растворением в растворе HBF₄ углекислого свинца или свинцового глета. Индий в электролит вводится химическим или электрохимическим способом.

При химическом способе на 1 г индия, подлежащего растворению, в раствор борфтористо-водородной кислоты с целью ускорения реакции растворения индия добавляют 1—2 мл 30 %-ной H₂O₂. Химическое растворение индия ведется при подогреве раствора для ускорения процесса и удаления избытка H₂O₂, оказывающей вредное влияние на дальнейшую работу электролита.

Электрохимическое насыщение электролита индием до требуемой концентрации осуществляется анодным растворением индия при плотности тока 5 А/дм².

12. Сплав свинец — олово — цинк

Введение третьего компонента в свинцово-оловянный сплав позволяет улучшить защитные, антифрикционные и другие свойства покрытий. В качестве третьего компонента применяют цинк, сурьму, медь, кадмий.

Для снижения расхода олова при покрытии деталей двигателей предложено использование тройного сплава: 91—93,5 % Pb, 6—8 % Sn и 0,5—5 % Zn.

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

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

Покрытие сплавом Pb — Sn — Zn производится во фторборатном электролите, содержащем фторбораты свинца, олова и цинка, свободную борфтористо-водородную кислоту и добавку столярного клея. Концентрация свинца и олова в электролите выбирается близкой к принятой в электролитах при осаждении свинцово-оловянных сплавов, содержащих около 6 % олова.

Для осаждения тройного сплава Pb — Sn — Zn рекомендуется следующий состав электролита (г/л):

Свинец (в пересчете на металл)	30—50
Олово (в пересчете на металл)	5—8
Цинк (в пересчете на металл)	0,3—0,6
Кислота борфтористо-водородная	45—180

Режим электролиза: катодная плотность тока 1—1,5 А/дм², температура 18—25 °С. Аноды представляют собой сплав из 93,25 % Pb, 6 % Sn и 0,75 % Zn.

13. Сплав свинец — олово — медь

Для покрытия вкладышей подшипников рекомендуется тройной сплав свинец — олово — медь, обеспечивающий их хорошую прирабатываемость. Для покрытия подшипников рекомендуется фторборатный электролит следующего состава (г/л):

Свинец (в пересчете на металл)	40—45
Олово (в пересчете на металл)	5—7
Медь (в пересчете на металл)	0,4—0,8
Кислота борфтористо-водородная	до 200
Клей столярный (желатина)	1
pH	0,4—0,8

Режим электролиза: катодная плотность тока 1—1,5 А/дм², температура 18—25 °С. Аноды из сплава следующего состава: 92,5 % Pb и 7,5 % Sn. Осажденный сплав содержит 90—93 % Pb, 6—9 % Sn и 0,75—2 % Cu.

Весьма перспективен пирофосфатный электролит для осаждения Pb—Sn—Ag, по составу соответствующий приполю ПСр2,5 [16].

14. Сплав свинец — олово — сурьма

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

Осаждение тройного сплава Pb — Sn — Sb производится во фторборатных электролитах. Для осаждения сплава, содержащего 82 % Pb, 11 % Sn и 7 % Sb, применяется электролит следующего состава (г/л):

Фторборат свинца	100
Фторборат олова	30
Фторборат сурьмы	5—6
Кислота борфтористо-водородная	80
Кислота борная	25
Гидрохинон	0,5
Пептон	15

Режим электролиза: температура 18—25 °С, катодная плотность тока 4 А/дм². Аноды состоят из сплава, содержащего 88 % Pb и 12 % Sn. Рекомендуется перемешивание электролита.

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

IV. СПЛАВЫ ОЛОВА

15. Сплав олово — цинк

Сплав Sn — Zn отличается более высокими защитными свойствами в условиях атмосферной коррозии по сравнению с цинком. Его можно применять при высокой влажности и значительных колебаниях температуры. Известно, что цинковое покрытие при работе в тяжелых атмосферных условиях интенсивно растворяется, образуя основные соли. Оловянное покрытие противостоит атмосферным воздействиям, но является довольно пористым при толщине менее 25 мкм. Поскольку оно по отношению к стали является катодным покрытием, то эффективность защиты от коррозии будет зависеть от пористости покрытия. Применение сплава Sn — Zn позволяет реализовать положительные качества обоих металлов: снизить пористость и уменьшить скорость коррозии.

Наилучшей коррозионной устойчивостью обладает сплав, содержащий 20—25 % цинка. Этот сплав электрохимически является анодным по отношению к стали, а пористость его по сравнению с чистым оловом значительно ниже. Сплавы с большим содержанием цинка обладают меньшей коррозионной стойкостью, а при содержании в сплаве свыше 50 % Zn по коррозионной стойкости приближаются к чистому цинку.

При содержании в сплаве 10 % цинка и меньше покрытие не имеет преимуществ перед оловянным, так как оно не защищает железо электрохимически от коррозии.

Сплав Sn — Zn с содержанием 20 % цинка легко паяется и пригоден к пайке дольше, чем чистый цинк. Осадок может быть отполирован до высокой степени блеска, который он сохраняет продолжительное время. Указанные преимущества определяют применение этого сплава в электронной и радио-

промышленности, в частности для покрытия шасси телевизоров и различных радиоаппаратов, а также мелких деталей, подвергающихся пайке.

Из растворов простых солей совместное осаждение олова и цинка затруднительно из-за большой разности потенциалов. Поэтому осаждение ведут из щелочно-цианистого электролита, где потенциалы этих металлов сближаются. Основными компонентами электролита являются станнат натрия, цианистый цинк, гидроксид натрия и цианистый калий или натрий.

На химический состав сплава оказывают сильное влияние изменение концентрации цинка в электролите, концентрация гидроксида натрия и цианистой щелочи, а также режим процесса (плотность тока и температура электролита).

Изменение содержания олова в электролите оказывает сравнительно небольшое влияние на состав осадков. При увеличении концентрации олова в электролите на 20 г/л (от 30 до 50 г/л) содержание этого металла в осадке увеличивается на 5 %.

Влияние NaOH и KCN на осадок противоположно. С повышением концентрации гидроксида натрия содержание цинка в осадке растет почти линейно, а с повышением свободного цианида калия оно уменьшается.

На состав осадка и выход по току большое влияние оказывает температура. С понижением температуры электролита содержание олова в покрытии увеличивается, а выход по току падает.

Для осаждения сплава, содержащего 20—30 % цинка, рекомендуется следующий электролит (г/л):

Олово (в пересчете на металл)	26—36
Цинк (в пересчете на металл)	1,5—3
Гидроксид натрия	10—12
Цианид калия	20—22

Режим электролиза: катодная плотность тока 2—3 А/дм², анодная плотность тока 1—2 А/дм², температура электролита 65—70 °С. Выход по току 60—70 %.

В качестве анодов применяется сплав олово — цинк с содержанием цинка 20—30 %. Аноды должны работать в запассивированном состоянии, поэтому перед началом электролиза их необходимо формировать при повышенной плотности тока. Возможно применение отдельных анодов при отношении поверхностей $S_{Sn} : S_{Zn} = 5 : 1$.

Для увеличения коррозионной стойкости покрытия пассивируют.

Коррозионные испытания, выполненные в лаборатории электрохимии ЛТИ им. Ленсовета, показали, что влияние пассивной пленки начинает сказываться лишь при содержании цинка более 25—30 %.

В последние годы разработаны новые нецианистые электролиты для осаждения сплава олово — цинк на основе пирофосфата калия или натрия. В литературе [12] описан следующий состав электролита (г/л):

Хлорид олова	30—36
Окись цинка	4—6
Пирофосфат калия	140—156
Хлорид аммония	100—125
Желатина	0,4—0,5

Режим электролиза: плотность тока 0,5—0,6 А/дм², температура 18—25 °С.

В других исследованиях изучались условия стабилизации пирофосфатного электролита. Для этой цели было рекомендовано добавлять в него этилендиамин и гидразин в количестве 2—5 мл/л.

Исследование зависимости паяемости сплава олово — цинк из пирофосфатного электролита от состава и времени хранения покрытия показывает, что паяемость практически не зависит от состава в пределах содержания цинка 9—25 %. Снижение способности к пайке наблюдается лишь через 10 месяцев хранения при температуре 18—25 °С.

16. Сплав олово — никель

Покрытие сплавом, содержащим 35—40 % никеля, имеет определенные преимущества перед хромовыми покрытиями, особенно там, где предъявляются повышенные требования в отношении декоративных свойств. Декоративное хромирование с подслоем меди и никеля может быть заменено сплавом Sn — Ni с одним медным подслоем без промежуточного никелирования.

Покрытие Sn — Ni при определенных условиях электролиза получается блестящим непосредственно из ванны. По внешнему виду это покрытие в отличие от синеватого оттенка хрома и желтоватого оттенка никеля имеет приятный бледно-розовый цвет.

Сплав Sn — Ni может применяться вместо лужения, когда требуются более высокие механические свойства, чем у оловянного покрытия. Весьма целесообразным оказалось применение сплава олово — никель для покрытия арматуры неразъемных контактов, запрессовываемых в пластмассы, а также колпачков гальванических элементов типа «Марс», «Сатурн» и др.

Осадки Sn — Ni можно получать при электролизе растворов простых хлористых солей, однако для получения удовлетворительных по структуре покрытий нужно добавлять в электролит фториды.

Электролиты готовят путем растворения в воде хлорида никеля и последующего добавления к этому раствору фторидов натрия, аммония и хлорида олова. После введения примерно половинного количества фторидов раствор мутнеет (выпадают никелевые соли). При добавлении хлорида олова раствор вновь становится прозрачным и при дальнейшем добавлении фторидов муть больше не появляется.

Условия электролитического осаждения сплава Sn — Ni детально изучены на кафедре электрохимии МХТИ им. Д. И. Менделеева [11]. По данным этих исследователей фториды натрия и аммония оказывают различное влияние на качество осадка. В присутствии фторида натрия осадки получают матовыми и эластичными, а в присутствии фторида аммония — блестящими и хрупкими. Поверхность осадка из электролита с добавлением фторида аммония имеет слабо-выраженные мелкие трещины. Количество трещин увеличивается с повышением концентрации NH_4F . В осадках, полученных в отсутствие NH_4F , таких трещин не обнаружено. При одновременном нахождении в электролите фторидов натрия и аммония осадки получают блестящими и без видимых трещин.

Таким образом, кроме хлорида никеля и олова в состав электролита входят фториды натрия и аммония. По мере увеличения концентрации фтористых солей в электролите содержание олова в сплаве немного уменьшается, при этом изменение соотношения между фторидом натрия и фторидом аммония мало влияет на состав осадка. Состав катодного осадка мало зависит от концентрации олова и никеля в электролите и сохраняется постоянным при изменении плотности тока от 0,5 до 4 А/дм² и при температурах 45—70 °С. Перемешивание электролита увеличивает допустимую плотность тока до 6 А/дм² без какого-либо изменения внешнего вида осадка.

Кислотность электролита оказывает заметное влияние на внешний вид осадков сплава. Наиболее широкий интервал плотностей тока (1—4 А/дм²), обеспечивающий получение блестящих осадков, соответствует рН 2—2,5 при температуре 50—70 °С. При рН 4,5 блестящие осадки в тех же пределах плотностей тока могут быть получены при температуре 45—50 °С; при указанном значении рН раствор обладает хорошими буферными свойствами. Дальнейшие исследования этого электролита показали, что при длительной работе из раствора выпадает осадок, который ухудшает качество покрытия. Поэтому более целесообразно все необходимое количество фторидов вводить в электролит в виде фторида аммония или бифторида аммония. Последний значительно более токсичен, чем фторид аммония. В электролит для снижения внутренних напряжений вводится хлорид аммония.

Для получения сплава, содержащего 65 % олова и 35 % никеля, наиболее пригодным является электролит следующего состава (г/л):

Хлорид никеля (кристаллогидрат)	250—300
Хлорид олова	40—50
Фторид аммония	60—65
8-хинолинсульфокислота	1,5
рН	4,5

Режим электролиза: температура электролита 50—55 °С, катодная плотность тока 0,5—4,0 А/дм². Выход по току 96—98 %. Средняя анодная плотность тока 0,5—1 А/дм².

В качестве анодов применяют пластины из никеля. Можно применять аноды из сплава 30 % Ni и 70 % Sn, полученные термическим методом.

Установлено, что рассеивающая способность олово-никелевого электролита несколько выше, чем электролита для блестящего никелирования. В связи с агрессивностью кислого хлорид-фторидного электролита в последнее время были исследованы условия электроосаждения сплава олово — никель из щелочного пирофосфатного электролита.

В литературе [11] рекомендован следующий состав электролита (г/л):

Хлорид олова (кристаллогидрат)	25
Хлорид никеля (кристаллогидрат)	60—72
Пирофосфат калия (кристаллогидрат)	350
Этилендиамин (20 %-ный раствор)	15 мл/л
Гидразин солянокислый	8 мл/л
рН	8,2—8,5

Режим электролиза: температура электролита 50 °С, катодная плотность тока 0,5—1,5 А/дм². Выход по току 85—95 %.

Испытания на пористость показали, что стальные образцы, покрытые сплавом Sn — Ni толщиной 15 мкм с подслоем меди толщиной 20 мкм, практически не имеют пор. Коррозионные испытания проводились в тумане 3 %-ного раствора поваренной соли и в гидростате с переменным нагреванием и охлаждением при 100 %-ной влажности. Наибольшей стойкостью против коррозии обладают образцы полированной стали, покрытые сплавом толщиной от 15 мкм и выше с подслоем меди около 30 мкм. Изделия из меди и латуни можно покрывать сплавом толщиной 5—15 мкм в зависимости от условий эксплуатации. Микротвердость осадков сплава Sn — Ni лежит в пределах 4000—5000 МПа. Износостойкость сплава в несколько раз выше износостойкости чистого никеля.

При определении паяемости покрытия было установлено, что свеженанесенное и вылежавшееся в течение нескольких месяцев покрытие паяется одинаково хорошо. После двухлетнего хранения прочность спая у покрытия олово —

никель уменьшилась на 20 %, а у оплавленного олова — на 60 %.

Для осаждения сплава Sn — Ni из пирофосфатного электролита рекомендуется следующий состав (г/л):

Пирофосфат олова	20—22
Хлорид никеля (кристаллогидрат)	45—50
Пирофосфат калия (в пересчете на $P_2O_4^{7-}$)	130—135
Цитрат аммония	10
pH	8,5—9,2

Режим электролиза: температура 60 °С, катодная плотность тока 0,5—6 А/дм², катодный выход по току 65—90 %.

Аналогично могут быть получены сплавы Sn — Co и Sn — Ni — Co.

17. Сплав олово — сурьма

Оловянные покрытия при пониженных температурах переходят из белой модификации в серую, или, иначе, подвержены «оловянной чуме».

Склонность оловянных покрытий к таким аллотропическим превращениям может быть понижена их оплавлением. Однако это не предотвращает полностью переход белой модификации олова в серую.

Известно, что термические сплавы олова с сурьмой с содержанием последней до 0,5 % не подвержены «оловянной чуме». Поэтому применение оловянно-сурьмяных покрытий с небольшим содержанием сурьмы представляет значительный интерес.

Рекомендуется применять покрытие оловянно-сурьмяным сплавом, содержащим 5—10 % Sb [17].

Для нанесения оловянно-сурьмяного покрытия, содержащего приблизительно 10 % сурьмы, рекомендуется следующий состав электролита (г/л):

Хлорид олова (кристаллогидрат)	50—55
Фторид сурьмы	5—6
Кислота соляная	100
Фторид аммония	75
Желатина	2
Технический фенол	10

Режим электролиза: катодная плотность тока 1—3 А/дм², температура электролита 60—70 °С. Выход по току 95—100 %.

Аноды применяются оловянные, их надо загружать в ванну перед началом работы. Убыль в электролите сурьмы восполняется введением в электролит раствора ее соли.

18. Сплав олово — висмут

Предотвращение перехода белой модификации оловяного покрытия в серую достигается также легированием олова висмутом в количестве до 0,5—2 %. Такое покрытие сохраняет способность к пайке после длительного хранения. Соосаждение олова и висмута из сернокислых растворов осуществляется без применения лигандов. Электролит для покрытия оловянно-висмутовым сплавом готовят из сернокислого оловянного электролита, добавляя к нему небольшое количество сульфата или нитрата висмута.

Кроме основных компонентов в электролит вводят добавки 4,4'-диамино-3,3'-диметоксифенилметан (ДДДМ) совместно с препаратом ОС-20. Это предотвращает контактное выделение висмута на оловянных анодах и значительно улучшает качество покрытий. В этот электролит вводятся различные блескообразующие добавки: фурфурол в сочетании с формалином и камфорой, продукты поликонденсации в щелочной среде ацетона или метилэтилкетона с уксусным альдегидом и формалином.

Сплавы Sn — Bi можно получить из щелочного стannатного электролита следующего состава (г/л):

Станнат калия	25—750
Висмутат калия	0,06—1,4
Гидроксид калия	5—35

Режим электролиза: температура электролита 60 °С, катодная плотность тока 1—20 А/дм². Аноды применяются стальные.

Возможно осажденные сплавы Sn — Bi из пирофосфатно-трилонатного электролита следующего состава (г/л):

Хлорид олова (кристаллогидрат)	45—55
Хлорид висмута	0,15—1,0
Пирофосфат натрия (кристаллогидрат)	140—175
Трилон Б	5—10
Желатина	0,2—0,5
pH	4,5—5,5

Режим электролиза: катодная плотность тока 1—2 А/дм², температура электролита 50—65 °С, выход по току 65—80 %.

V. СПЛАВЫ ЦИНКА И КАДМИЯ

19. Сплав кадмий — цинк

Цинковые покрытия получили широкое промышленное применение для защиты от коррозии стальных деталей.

Стационарный потенциал цинка в 3 %-ном растворе NaCl равен — 0,78 В, а железо в тех же условиях — 0,3 В.

Следовательно, цинк является по отношению к железу протектором, электрохимически защищающим основной металл. Разность между указанными величинами стационарных потенциалов цинка и железа, равная приблизительно 0,5 В, часто является чрезмерно большой для надежной электрохимической защиты стали.

Большая электроотрицательность цинка делает его весьма активным в ряде агрессивных сред, снижая его собственную коррозионную стойкость.

Кадмиевое покрытие в большинстве агрессивных сред также является анодным по отношению к стали. Стационарный же потенциал кадмия в 3 %-ном растворе NaCl лишь на 0,2 В электроотрицательнее стационарного потенциала железа.

Пониженная электроотрицательность кадмия делает его более коррозионно-стойким в ряде жидких агрессивных сред, например в разбавленных кислотах и щелочах.

Покрытие, которое обладало бы достаточной электроотрицательностью для надежной электрохимической защиты стали от коррозии и вместе с тем повышенной по сравнению с цинком коррозионной стойкостью, представляет значительный практический интерес. Таким является покрытие сплавом Cd — Zn. Это покрытие обладает не только защитными свойствами и коррозионной стойкостью, не уступающими кадмиевым покрытиям, но и является более дешевым. При этом коррозионная стойкость покрытий на основе цинка с незначительным содержанием кадмия в атмосфере, содержащей NaCl, оказалась невелика. При доведении содержания кадмия в покрытии до 60 % его коррозионная стойкость становится равной коррозионной стойкости кадмиевого покрытия.

При дальнейшем увеличении содержания кадмия (до 80 % и более) стойкость покрытий против коррозии становится большей, чем кадмиевых.

Наиболее высокой коррозионной стойкостью обладают покрытия, содержащие 85—90 % кадмия и 10—15 % цинка. Покрытия, имеющие более высокое содержание цинка, в тех же условиях меньше сопротивляются коррозии.

Для осаждения сплава, содержащего 85—90 % кадмия, рекомендуется следующий состав электролита (г/л):

Цианид кадмия (в пересчете на металл)	48—50
Цианид цинка (в пересчете на металл)	6—7
Цианид калия	200
Гидроксид калия	55—60

Режим электролиза: катодная плотность тока 1 А/дм², температура электролита 18—25 °С. Аноды представляют собой сплав из кадмия и цинка.

Кадмиево-оловянные покрытия, содержащие 25 % олова, имеют высокие защитные свойства при испытании в камере солевого тумана. Покрытия, содержащие 25—30 % олова, обладают высокой стойкостью против коррозии.

Особый интерес представляет использование сплава Cd — Sn для защиты от коррозии стальных деталей авиационного оборудования, где условия работы из-за большого перепада температур и конденсации влаги на поверхности деталей, а также воздействия летучих продуктов пластмасс, изоляционных материалов, смазочных масел и топлива особенно тяжелы.

Испытания, проведенные на кафедре технологии электрохимических производств ЛТИ им. Ленсовета, показали, что в камере тепла и влаги кадмиево-оловянные покрытия указанного состава не уступали по коррозионной стойкости покрытиям сплавом Cd — Zn (80 % Cd и 20 % Zn) и покрытиям сплавом Sn — Zn (80 % Sn и 20 % Zn). На указанных покрытиях в этих условиях образуются плотные нестирающиеся пленки продуктов коррозии, повышающие их коррозионную стойкость.

Для нанесения покрытия сплавами Cd — Sn рекомендуются фторборатные, цианидные, хлоридфторидные и сульфатные электролиты.

Приведем данные о составе фторборатного электролита (г/л):

Фторборат кадмия	250—300
Фторборат олова	15—20
Фторборат аммония	50—60
Роданид аммония	4—6
Кислота борная	10—15
Клей столярный	1—3
pH	1,5—2,0

Режим электролиза: катодная плотность тока 1—2 А/дм², температура электролита 18—25 °С. Покрытие содержит 60—70 % Cd. Аноды изготавливаются из сплава, отвечающего составу катодного покрытия, а анодная плотность тока должна быть равна 3—5 А/дм².

Концентрация олова и кадмия в электролите оказывает различное влияние на состав катодного осадка. Увеличение концентрации олова значительно повышает его содержание в покрытии. Изменение концентрации кадмия в меньшей степени влияет на состав катодного осадка.

С увеличением концентрации фторбората аммония в электролите происходит снижение содержания олова в сплаве. Концентрация борной кислоты мало сказывается на составе катодного осадка: увеличение плотности тока на 1 А/дм² снижает содержание олова в катодном сплаве на 20—25 %.

В присутствии роданида аммония зависимость состава сплава от плотности тока выражается менее резко. Перемешивание электролита способствует обогащению катодного сплава оловом. При повышении температуры содержание олова падает и качество покрытий ухудшается.

Покрытие сплавом Cd — Sn производится также из цианидных электролитов, содержащих цианид кадмия, стannат натрия, цианид натрия и гидроксид натрия. Натриевые соли могут быть заменены калиевыми, что позволяет увеличить катодный выход по току. Содержание олова в покрытии возрастает с повышением концентрации цианидами натрия и температуры электролита, но падает с увеличением концентрации щелочи. Состав катодного осадка практически не зависит от катодной плотности тока.

Очень прост по составу сульфатный электролит, разработанный на кафедре технологии электрохимических производств МХТИ им. Д. И. Менделеева.

При определенных условиях может быть использован простой сернокислый электролит для осаждения сплава кадмий — олово. С этой целью добавляют к раствору сернокислых солей кадмия и олова препарат ОС-20 и очень малые количества тетраакиламмониевых соединений. Наилучшие результаты как по качеству осадков, так и по составу сплава (25—27 % олова) получаются при добавлении в электролит тетраэтиламмониййодида (ТЭАЙ) в количестве 10^{-3} — $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Таким образом, для электроосаждения сплава кадмий — олово с содержанием 20—30 % олова рекомендуется электролит следующего состава (г/л):

Сульфат кадмия (кристаллогидрат)	150
Сульфат олова	15—20
Серная кислота	100
Препарат ОС-20	2
Добавка ТЭАЙ	0,25

Режим электролиза: температура 18—25 °С, катодная плотность тока 1—3 А/дм². Выход по току 99—100 %.

В качестве блескообразующей добавки применяется препарат Н-3, являющийся продуктом взаимодействия коричневого альдегида и о-анизидина в спиртовой среде.

21. Сплав цинк — никель

Повышение коррозионной стойкости покрытия на основе цинка с одновременным сохранением его электроотрицательности по отношению к защищаемому металлу (стали) может быть достигнуто легированием цинка на катоде металлами, образующими с цинком интерметаллические соединения.

Для повышения коррозионной стойкости цинкового покрытия наиболее перспективным является применение нике-

ля. В литературе [11] исследовалась коррозионная стойкость цинково-никелевых осадков, содержащих 2 и 13—28 % никеля.

Испытания проводились во влажной атмосфере с переменной температурой и в тумане 3 %-ного раствора NaCl при температуре 30 °С.

Было установлено, что цинково-никелевые покрытия с 2 % никеля в атмосфере с постоянной влажностью при комнатной температуре и в атмосфере с повышенной влажностью при переменной температуре остаются светлыми более продолжительное время, чем цинковые покрытия. Пассивирование цинково-никелевых покрытий в хроматном растворе не дает заметных преимуществ.

Наиболее коррозионно-стойкими оказались покрытия, содержащие 25—28 % никеля. За время испытания на их поверхности не было обнаружено продуктов коррозии сплава. Однако на стальных образцах с такими покрытиями выявились очаги продуктов коррозии основного металла. Результаты измерения стационарных потенциалов, а также результаты коррозионных испытаний указывают, что по отношению к стали покрытия с малым содержанием никеля (2 %) являются анодными, а с высоким содержанием никеля (25 %) — катодными.

Твердость цинково-никелевых покрытий выше цинковых. Так, твердость сплава Zn — Ni с содержанием 2 % никеля примерно в 2 раза выше твердости цинка.

Для получения светлых блестящих покрытий, содержащих 2 % никеля, рекомендуется следующий состав электролита (г/л):

Цинк (в пересчете на металл)	32
Никель (в пересчете на металл)	0,15—0,75
Цианид натрия	85—100
Гидроксид натрия	68

Режим электролиза: катодная плотность тока 1—3 А/дм², температура электролита 18—25 °С. Выход по току 80—96 %.

После приготовления электролит необходимо проработать током плотностью 2—3 А/дм² в течение 3—5 ч.

Цинково-никелевое покрытие с малым содержанием никеля пассивируется в растворе следующего состава:

Ангидрид хромовый	150 г/л
Кислота серная (1,84)	4 мл/л

Режим пассивирования: температура 18—25 °С, продолжительность обработки 10 с.

После обработки в растворе цинково-никелевые покрытия приобретают интенсивный блеск, становясь более светлыми с серебристым оттенком.

Для осаждения цинково-никелевого сплава с повышенным содержанием никеля (15—25 %) применяется следующий аммиакатный электролит (г/л):

Окись цинка	15
Хлорид никеля	35—90
Хлорид аммония	250
Борная кислота	20
pH	6,5—6,8

Режим электролиза: катодная плотность тока 0,5—2 А/дм², температура электролита 40 °С.

Сплавы Zn—Ni могут быть осаждены из пиррофосфатного электролита.

22. Сплав кадмий — никель

Весьма перспективен электролит для кадмиево-никелевого сплава, разработанный на кафедре технологии электрохимических производств МХТИ им. Д. И. Менделеева.

Наилучшими защитными и механическими свойствами обладают покрытия сплавом, содержащим 8—23 % никеля. Такое покрытие можно применить для защиты от коррозии изделий, работающих в жестких условиях: в атмосфере с повышенной влажностью при высокой температуре, а также в атмосфере продуктов сгорания органического топлива.

Для осаждения этого сплава рекомендуется следующий сульфаминовый электролит (г/л):

Сульфамат кадмия	15
Сульфамат никеля	125
Гликоколь	60
Желати (медицинский)	2
Нафталиндисульфокислота	2
pH	3,2—4

Режим электролиза: катодная плотность тока 0,75—1,5 А/дм², температура 40—45 °С. Выход по току 55—75 %. Аноды применяются комбинированные с отдельной подводкой тока. Анодная плотность тока составляет для кадмия 0,7 А/дм², для никеля — 0,4 А/дм². Соотношение анодных поверхностей $S_{Cd} : S_{Ni} = 1 : 3$.

VI. СПЛАВЫ НИКЕЛЯ, ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА

23. Сплав никель — железо

Дефицит и относительная дороговизна никеля привели к поискам его полноценного заменителя. В последнее время в литературе появились сведения о целесообразности при-

менения сплава никель — железо, позволяющего снизить расход никеля.

Применение никель-железных ванн имеет особенное преимущество, когда трудно избежать загрязнения никелевого электролита железом, например при покрытии полых деталей любого вида. Никель-железные покрытия можно наносить на сталь, покрытую для увеличения коррозионной стойкости медью, никелем или латуной. Дополнительное увеличение стойкости достигается при нанесении поверх слоя сплава никель — железо пористого хромового покрытия.

Использование никеля не ограничивается только одной гальваностегией. Перспективным является использование сплавов никель — железо вместо никеля при изготовлении гальванопластическим способом формирующих излопочек для матриц, используемых в промышленности, выпускающей пластмассовые изделия. Однако, несмотря на достигнутые в последнее время успехи в области электроосаждения магнитных сплавов типа пермаллоя (20 % железа и 80 % никеля) и антикоррозионно-декоративных покрытий сплавом никель — железо, вопрос получения толстых осадков является практически нерешенным.

Совместное электроосаждение железа и никеля не представляет большого труда и возможно из растворов простых солей, однако практическое осуществление длительного электролиза приводит к окислению закисного железа в окисное, что вызывает снижение выхода по току и образование губчатых осадков. Устранение этого явления требует введения специальных добавок, либо препятствующих окислению железа (II), либо восстанавливающих железо (III) в железо (II). Наличие указанных добавок, а также буферных, блескообразующих, электропроводящих, смачивающих и др. приводит к сложности состава и необходимости частой корректировки электролита, включающего иногда до 7—8 компонентов. Возможно, по этой причине электроосаждение сплава взамен чистого никеля и использование сплавов со специальными целями не находит еще достаточного применения.

На кафедре технологии электрохимических производств ЛТИ им. Ленсовета разработан электролит для осаждения сплава железо — никель, который позволяет получать высококачественные блестящие покрытия и отличается простотой состава. Упрощение состава электролита стало возможным благодаря использованию комплексных добавок, которые не только иейтрализуют влияние окисного железа, но являются одновременно блескообразующими и буферными веществами. В качестве таких добавок предложены соли органических аминов и органические кислоты, содержащие серу. Для этих соединений характерно образование прочных комплексов с железом (III). Связанное в комплексы железо препят-

Ствует образованию малорастворимых основных соединений. Наличие в составе электролита добавок серы придает компактным осадкам блеск. Примечательно то, что эти добавки практически не расходуются и при регенерации электролита вновь становятся способными связывать окисное железо. Предлагается следующий состав электролита (г/л):

Сульфат железа (закисный)	25
Сульфат никеля (кристаллогидрат)	125
Хлорид аммония	10—15
Добавка ЛТИ-2	15—25

Из электролита приведенного состава при рН 2,8—3,5, температуре 40—50 °С и плотности тока 3—7 А/дм² можно получать покрытия, содержащие от 20 до 25 % железа. При появлении питтинга можно вводить лаурилсульфат натрия в количестве 0,05—0,1 г/л.

Микротвердость покрытий с 20 % железа от 5000 до 8000 МПа, коэффициент отражения — 75 % относительно серебряного зеркала. Покрытия можно осаждать на детали из стали, медных сплавов, цинкового литья и алюминиевых сплавов (после цинкатной обработки). Возможно использование сплава в составе покрытий медь — сплав железо — никель с последующим хромированием, причем в этом случае содержание железа в сплаве можно повысить до 40 %. Прочность сцепления сплава железо — никель с металлом не уступает прочности сцепления никелевых покрытий.

Эксплуатация ванн для осаждения сплава не сложнее, чем ванн никелирования. В качестве анодов можно применять как сплав железа с никелем (20—30 % железа), полученный металлургическим путем, так и отдельные пластины из никеля и стали (Ст3) при соотношении 3 : 1 соответственно. Регенерация электролита заключается в его фильтровании через слой стальных опилок, стружек.

Важным и существенным фактором при использовании в гальванопластике сплавов никель — железо взамен никеля является скорость их осаждения. Благодаря значительной растворимости солей сульфатные и фторборатные электролиты позволяют работать при больших плотностях тока, что значительно интенсифицирует процесс при получении толстых осадков. Известно, что осадки, полученные из сульфатных и фторборатных электролитов, обладают небольшими внутренними напряжениями. При сравнении различных электролитов установлено, что в сульфатном электролите происходит значительное наводораживание осадков и выход по току ниже, чем во фторборатном. К тому же сульфатные электролиты требуют стабилизирующей добавки, препятствующей превращению железа (II) в железо (III), тогда как ионы фтора, образующиеся во время гидролиза, образуют

с ионами железа (III) комплексные соединения, тормозящие гидратообразование. Стоимость сульфатного электролита выше фторборатного. Существенное значение имеет также рассеивающая способность. Для фторборатных и хлоридных электролитов никелирования она примерно одинакова, но больше, чем для сульфатного.

Благодаря ряду преимуществ фторборатного электролита по сравнению с сульфатным, он был взят за основу для разработки электролита, пригодного для осаждения толстых осадков сплава никель — железо. Как показали исследования, перспективным оказался смешанный фторборатно-сульфосалицилатный электролит. Добавка сульфосалицилатного иона повышает стабильность раствора из-за образования устойчивого растворимого комплекса с ионами железа (III) и повышает буферные свойства электролита. Использование чисто сульфосалицилатного электролита невыгодно из-за низкой растворимости солей. Предлагаемый электролит позволяет получать осадки сплава никель — железо с микротвердостью 4000—5300 МПа, толщиной 300 мкм и более из электролита следующего состава (г/л):

Фторборат никеля (в пересчете на металл)	25—24
Сульфосалицилат никеля (в пересчете на металл)	25—24
Фторборат железа (в пересчете на металл)	8—10
Борная кислота	7—10
Сахарин	0,6—0,7
рН	2,0—3,0

Режим электролиза: температура раствора 40—50 °С, плотность тока 10—15 А/дм². Без перемешивания можно получать сплавы никель — железо, содержащие 20—30 % железа. В случае питтинга добавляется лаурилсульфат натрия в количестве 0,05—0,1 г/л. В качестве анодов можно использовать те же материалы, что и при осаждении из электролита, указанного выше. Предлагаемые технологические процессы осаждения электролитических сплавов никель — железо позволяют экономить до 20—30 % никеля.

Сплав никель — железо используется в качестве магнитного материала. Для получения железо-никелевых покрытий в таком случае применяются сульфатные, хлоридные, смешанные и сульфатные электролиты. В последнее время был предложен пирофосфатный электролит.

Состав сплава оказывает определяющее влияние на его магнитные свойства, особенно в случае электроосаждения очень тонких пленок.

Температура электролитов для осаждения сплавов никель — железо колеблется в пределах 20—90 °С, причем магнитные характеристики сплавов в пределах этих температур зависят от изменения состава сплавов. В большинстве случаев рекомендуется более узкий диапазон температуры

(50—60 °С), так как это улучшает механические свойства осадков, делает их менее напряженными.

Оптимальными плотностями тока в зависимости от температуры являются плотности в пределах 0,25—2 А/дм²; при больших плотностях трудно добиться равномерного состава сплава по толщине покрытия, а это приводит к изменению магнитных свойств. Установлено, что с увеличением плотности тока и уменьшением температуры коэрцитивная сила, остаточная индукция и коэффициент прямоугольности электроосажденных сплавов никель — железо возрастают.

Кислотность электролита в значительной степени зависит от его состава. В простых электролитах рН составляет 2—2,5, а в случае использования комплексобразователей (например, лимонной кислоты) рН увеличивается до 10. При электроосаждении сплавов с высоким содержанием железа (до 97 %) рекомендуется более низкое значение рН (0,4—2). Установлено, что при возрастании рН электролита от 1 до 4 H_c осадков падает от 1600 до 240 А/м, причем в интервале рН 2—3,5 H_c почти не меняется. Это объясняется тем, что при рН 2—3,5 состав сплава почти постоянен, а H_c в значительной степени определяется составом сплава.

При электроосаждении магнитомягких сплавов широко применяются органические добавки. Внутренние напряжения покрытий наиболее значительно снижают только те добавки, которые содержат сульфогруппу.

Установлено, что при введении сахарина (до 4 г/л) в электролиты для осаждения сплавов железо — никель наблюдается падение H_c (от 400 до 80 А/м). Это объясняется тем, что уменьшается размер кристаллитов осадка, одновременно снижаются также количество водорода, включенного в осадок, и его шероховатость.

Большой интерес представляет работа [13] по электролитическому осаждению ферромагнитных пленок на литой (остеклованный) микропровод, поскольку способ непосредственного осаждения ферромагнитных пленок на проволоку из бериллиевой бронзы имеет целый ряд существенных недостатков, связанных прежде всего с дефектами поверхности проволоки. Согласно разработанному способу тонкую медную проволоку (~0,1 мм) сначала остекловывают, затем на поверхность химическим путем осаждают слой металла (медь или никель) и на него электрохимическим способом в поперечном магнитном поле осаждают пленку железо-никелевого сплава. Применение в качестве подложки литого (остеклованного) микропровода устраняет недостатки, свойственные способу осаждения пермаллоевых пленок на проволоку из бериллиевой бронзы: исключается операция электрополирования проволоки, а наложение магнитного поля не влияет на процесс электролитического осаждения сплава.

Для получения сплава с содержанием 80 % Ni и 20 % Fe можно рекомендовать следующий электролит (г/л):

Сульфат никеля (кристаллогидрат)	60
Сульфат железа (кристаллогидрат)	2
Борная кислота	25
Сахарин	0,8
Лаурилсульфат натрия	0,4
рН	1,8—2

Основным недостатком сульфатного электролита для осаждения сплава Fe — Ni является повышенная хрупкость получаемых покрытий и недостаточно хорошая адгезия.

Кроме сплавов никель — железо в качестве магнитомягких сплавов используют также сплавы никель — железо — кобальт, никель — железо — индий, никель — железо — молибден.

24. Сплав никель — кобальт

Потенциалы осаждения никеля и кобальта в растворах простых солей незначительно отличаются друг от друга, поэтому с электрохимической точки зрения вполне возможно совместное выделение на катоде никеля и кобальта. Осаждение этого сплава производится из сульфатного, хлоридного, смешанного, фтороборатного и сульфаматного электролитов.

Никель-кобальтовые покрытия применяются в основном в качестве магнитотвердых покрытий и с целью получения твердых матриц для литья и прессования изделий из пластмассы. Магнитные покрытия могут использоваться для записи информации в элементах памяти счетно-решающих систем, записи звука, в целях защиты от внешних магнитных полей и изготовления магнитопроводов. Поэтому требования, предъявляемые к магнитным покрытиям, различны.

Магнитотвердые покрытия сплавом никель — кобальт по величине максимальной коэрцитивной силы располагаются в следующем порядке. Из сульфаматных электролитов получают покрытия с коэрцитивной силой H_c до $40 \cdot 10^3$ А/м, из сульфатных — до $24 \cdot 10^3$ А/м, из хлоридных — до $18 \cdot 10^3$ А/м, во фтороборатных — до $16 \cdot 10^3$ А/м. Химический состав сплава оказывает значительное влияние на величину коэрцитивной силы и остаточную индукцию.

Сплавы, полученные из сульфатного, хлоридного и сульфатного электролитов, обладают наибольшей коэрцитивной силой при содержании никеля 30 %. Остаточная индукция таких сплавов увеличивается от 0,7 Тл до 1,1 Тл при возрастании содержания кобальта в сплаве от 20 до 80 %.

Оптимальной температурой электролита является 40—50 °С, так как при этой температуре кривые коэрцитивной силы и остаточной индукции проходят через небольшой максимум.

Плотность тока оказывает сравнительно небольшое влияние на магнитные характеристики осадка сплава. Оптимальная плотность тока составляет 1—10 А/дм² в зависимости от температуры.

Кислотность электролита оказывает наибольшее влияние на магнитные характеристики и объясняется изменением состава сплава.

В сульфатном электролите увеличение рН от 1 до 4 приводит к возрастанию H_c от $8 \cdot 10^3$ до $16 \cdot 10^3$ А/м. С дальнейшим ростом рН изменения H_c почти не наблюдаются. Остаточная индукция в интервале рН 1—4 остается в пределах 0,6 Тл и практически не зависит от рН электролита.

Для осаждения магнитного сплава Ni—Co с содержанием 65—85 % Со из смешанного электролита рекомендуется следующий состав электролита (г/л):

Сульфат никеля (кристаллогидрат)	130—140
Сульфат кобальта (кристаллогидрат)	110—120
Борная кислота	20—30
Хлорид калия	10—15
рН	4—5

Режим электролиза: плотность тока 1—2 А/дм², температура электролита 40—60 °С.

Применяемый для осаждения магнитного сплава Ni—Co с содержанием 47 % Со и 53 % Ni фторборатный электролит имеет следующий состав (г/л):

Никель (в пересчете на металл)	50
Кобальт (в пересчете на металл)	10
Хлорид никеля (кристаллогидрат)	10
рН	3—4

Режим электролиза: плотность тока 1—3 А/дм², температура 18—25 °С.

Для осаждения магнитного сплава Ni—Со с содержанием 80 % Со и 20 % Ni применяется сульфаматный электролит следующего состава (г/л):

Сульфамат никеля	225
Сульфамат кобальта	225
Борная кислота	30
Хлорид магния	15
рН	2—4

Режим электролиза: плотность тока 1—3 А/дм², температура 18—25 °С.

25. Сплавы никель — фосфор, кобальт — фосфор, железо — фосфор и никель — кобальт — фосфор

Никель-фосфорные покрытия относятся к катодным защитным покрытиям, поэтому надежная защита от коррозии достигается только при условии их беспористости. Сплавы

никеля с фосфором обладают высокой твердостью, причем твердость сплавов возрастает с увеличением содержания фосфора. Последующая термообработка при температуре 400—600 °С позволяет еще повысить твердость в 2—2,5 раза. Основным преимуществом электрохимического осаждения сплава никель — фосфор является возможность скоростного наращивания сплава в отличие от химического осаждения, где скорость процесса весьма невелика (6—10 мкм/ч).

Электрохимическое осаждение сплава никель — фосфор может производиться из нескольких электролитов. За рубежом применяют электролиты, приготовленные на основе фосфорной и фосфористой кислот.

Так, для осаждения сплава никеля с высоким содержанием фосфора (12—15 %) рекомендуется следующий состав электролита (г/л):

Сульфат никеля (кристаллогидрат)	150
Хлорид никеля (кристаллогидрат)	45
Ортофосфорная кислота (100 %-ная)	50
Фосфористая кислота (100 %-ная)	40
рН	0,5—1

Режим электролиза: плотность тока 5—40 А/дм², температура 75—95 °С. Выход по току 50 %.

Большое значение для получения блестящих осадков имеет поддержание соответствующей величины рН, которая должна быть около 1. При понижении рН падает выход по току, при более высоких значениях рН трудно получить однородные блестящие осадки. Стабилизации рН в требуемых пределах способствует ортофосфорная кислота.

Температура электролита является одним из наиболее важных факторов при осаждении никель-фосфорного покрытия. Сплавы, полученные при температуре 18—25 °С, обладают большими напряжениями и самопроизвольно растрескиваются. С понижением температуры выход по току резко падает. Оптимальная температура должна быть 75 °С.

При осаждении покрытий из этого электролита могут быть применены высокие плотности тока (до 40 А/дм²). Повышение плотности тока почти не влияет на выход по току, но заметно сказывается на содержании фосфора в осадке.

Вместо электролита с дефицитной фосфористой кислотой автором предложен для осаждения сплава стандартный никелевый электролит с добавкой гипофосфита натрия. В этом электролите наиболее сильное влияние на содержание фосфора в осадке, а следовательно, и на твердость покрытия оказывают концентрация гипофосфита натрия, кислотность электролита и плотность тока.

Содержание фосфора в осадке заметно уменьшается с повышением кислотности и плотности тока, а также при сни-

жени концентрации гипофосфита натрия в электролите ниже 10 г/л.

Для осаждения сплава, содержащего 10—15 % фосфора, можно рекомендовать следующий состав электролита (г/л):

Сульфат никеля (кристаллогидрат)	150—200
Хлорид натрия	20
Борная кислота	20
Гипофосфит натрия (кристаллогидрат)	20—30
Ортофосфорная кислота	40—50
pH	2—2,5

Режим электролиза: катодная плотность тока 10—15 А/дм², температура электролита 70—80 °С. Выход по току 60—80 %.

Микротвердость покрытия, полученного в этих условиях, составляет 5000—5500 МПа. Термообработка при температуре 600 °С в течение 30 мин повышает микротвердость до 13 000 МПа.

Никель-фосфорное покрытие, подвергнутое термообработке, практически не меняет своей твердости при работе в условиях высоких температур, в отличие от хромового покрытия, твердость которого заметно снижается при температурах выше 400 °С.

После пропускания 25 А·ч/л количества электричества концентрация гипофосфита натрия в электролите снижается с 30 до 8 г/л. Содержание фосфора в осадке соответственно уменьшается с 17 до 5 %. Поэтому важно периодически корректировать электролит гипофосфитом натрия.

Покрытия, содержащие 10 % фосфора и больше, имеют яркий устойчивый блеск и гладкую поверхность даже при толщине 0,2—0,3 мм.

При содержании фосфора меньше 5 % покрытие теряет блеск и становится матовым.

В литературе [15] отмечается целесообразность замены фосфорной кислоты на серную кислоту. К преимуществам сернокислого электролита относится большая электропроводность и малая вязкость, высокие рН образования нерастворимых соединений, что обуславливает возможность интенсификации процесса.

Сопоставление процесса осаждения сплава Ni — P и процесса хромирования показывает, что:

1) твердость никель-фосфорных покрытий не уступает твердости хромовых покрытий и не изменяется в результате термообработки;

2) скорость осаждения никель-фосфорных покрытий составляет 0,07—0,1 мм/ч, в то время как для хромовых покрытий она равна 0,02—0,03 мм/ч, а при химическом никелировании — 0,015 мм/ч;

3) рассеивающая способность электролита для твердого никелирования значительно выше рассеивающей способности хромового электролита;

4) катодный выход по току в электролите для твердого никелирования составляет 60—80 %, в то время как при хромировании он колеблется в пределах 12—15 %.

Таким образом, никельфосфорные покрытия могут быть использованы взамен хромовых, и прежде всего для покрытия деталей, работающих при высокой температуре.

Сплавы Co — P и Co — Ni — P могут быть получены аналогично сплавам Ni — P из хлоридных или сульфатных электролитов, содержащих гипофосфит натрия или аммония. Эти сплавы используются в качестве носителей магнитной записи. Для осаждения сплава кобальт — фосфор рекомендуется электролит следующего состава (г/л):

Хлорид кобальта (кристаллогидрат)	110
Гипофосфит натрия (кристаллогидрат)	7,5
Хлорид аммония	100
pH	4,5

Режим электролиза: катодная плотность тока 2 А/дм², температура электролита 40 °С.

Исследуемые пленки обладают коэрцитивной силой H_c от $14,5 \cdot 10^3$ А/м до $74 \cdot 10^3$ А/м. Коэрцитивная сила увеличивается в соответствии со следующей последовательностью сплавов: Co — Ni, Co — P, Co — Ni — P. Остаточная магнитная индукция B_r сплавов Co — P и Co — Ni — P находится примерно в одинаковых пределах 0,5—0,79 Тл и только для сплава Co — Ni составляет 0,97—0,12 Тл. Коэффициент прямоугловности петли гистерезиса в исследуемых сплавах находится в пределах 0,56—0,93. Наилучшим коэффициентом квадратичности обладают сплавы Co — Ni, иаихудшим — Co — P. Сплав Fe — P представляет интерес благодаря своей относительной дешевизне и высокой износоустойчивости, он может быть использован для восстановления изношенных автотракторных деталей.

Для получения износоустойчивых железо-фосфорных покрытий рекомендуется электролит следующего состава (г/л):

Хлорид железа	450—550
Гипофосфит натрия (кристаллогидрат)	10—15
pH	0,5—0,7

Осаждение ведется при плотности тока 30—40 А/дм² и температуре 60 °С.

26. Сплавы хром — никель, кобальт — никель и железо — никель

На кафедре технологии электрохимических производств ЛТИ им. Ленсовета была разработана технология осаждения сплавов Ni — Cr и Co — Cr из электролитов, содер-

жащих хлориды хрома, никеля и кобальта. Однако в последние годы большое внимание уделялось изучению условий осаждения сплава Fe—Ni—Cr типа коррозионно-стойкой стали распространенной марки 1X18H9T.

Предложен следующий состав электролита (г/л) для осаждения тройного сплава:

Хлорид хрома (зеленая модификация)	150—200
Хлорид никеля (кристаллогидрат)	25—50
Хлорид железа	12—20
Цитрат натрия	50—70
Хлорид алюминия	130
pH	0,2—0,3

Режим электролиза: плотность тока 25—30 А/дм², температура электролита 30 °С. Аноды применяются никромовые.

Было установлено, что из этого электролита получается сплав Fe—Ni—Cr состава коррозионно-стойкой стали 1X18H9T, но не имеющий ее структуры. Отжиг при 1100 °С и закалка придают гальваническому сплаву структуру коррозионно-стойкой стали.

Исследование физико-химических свойств тройного сплава показало, что покрытие обладает повышенной износостойкостью, микротвердость его составляет 5800—6000 МПа. После отжига коррозионная стойкость покрытия близка к стойкости коррозионно-стойкой стали марки 1X18H9T.

Другой путь получения тройного сплава — способ термомодифузии.

Одной из разновидностей последнего является комбинированный метод гальванического осаждения слоев никеля и хрома с последующей длительной термообработкой при 1000 °С в вакууме для образования поверхностного сплава.

Более простой способ разработан на кафедре технологии электрохимических производств ЛТИ им. Ленсовета. Для ускорения термомодифузии и получения более стабильных по химическому составу поверхностных слоев сначала на основу электролитически наносился сплав железо — никель, а затем на него слой хрома из стандартного хромового электролита.

Осаждение сплава железо — никель, содержащего 55 % Fe и 45 % Ni, производилось из хлоридного электролита следующего состава (г/л):

Хлорид железа (в пересчете на металл)	25
Хлорид никеля (в пересчете на металл)	75
Лимонная кислота	15
Лаурилсульфат натрия	0,5—1
pH	2,8—3,1

Режим электролиза: плотность тока 6—10 А/дм², температура электролита 70 °С.

Состав тройного сплава регулируется составом двойного сплава и толщиной слоев хрома и сплава железо — никель. Термообработка ведется при 1100 °С, ее продолжительность — 3 ч.

27. Сплавы никель — титан и железо — титан

Сплав Ni—Ti был получен Н. Т. Кудрявцевым с сотрудниками [11] из электролита следующего состава:

Титан (в пересчете на металл)	1,5 моль/л
Хлорид никеля	0,5 моль/л
Борфтористо-водородная кислота	500 мл/л
Глицоль	70 мл/л
Лаурилсульфат	50 г/л
Этиловый спирт	50 мл/л

Режим электролиза: плотность тока 5—10 А/дм², температура 18—25 °С.

Электролит готовят растворением титана в борфтористо-водородной кислоте, затем в ванну добавляют раствор хлорида никеля и другие компоненты. При этих условиях получают сплав, содержащий до 6 % Ti. Выход по току составляет 40—50 %. Аноды применяются никелевые.

Коррозионные испытания в солевом тумане показали, что покрытие никель — титан более стойко, чем никелевое покрытие. Аналогичным образом могут быть получены сплавы кобальт — титан.

В литературе [8] описан технологический процесс восстановления изношенных деталей машин железо-титановым сплавом из электролита следующего состава (г/л):

Сульфат железа (кристаллогидрат)	50
Хлорид железа (кристаллогидрат)	100—150
Оксалат титана	15—20
Сульфат аммония	100—150
pH	0,8—1,0

Режим электролиза: катодная плотность тока 20—30 А/дм², температура 30—40 °С, аноды из малоуглеродистой стали или железа в чехлах из стеклоткани, S_a : S_к = 2 : 1.

28. Сплавы никель — рений, кобальт — рений и железо — рений

Значительный интерес представляют электролитические сплавы рения с металлами группы железа, в частности с никелем. Для получения сплава никель — рений с небольшим содержанием рения (до 8—10 %) можно исходить из следующего состава электролита (г/л):

Перренат калия	3—5
Сульфат никеля (кристаллогидрат)	15—20
Сульфат аммония	200
pH	3

Режим электролиза: плотность тока 10 А/дм², температура электролита 18—25 °С. Аноды — свинцовые. Рекомендуется наложение переменного тока. Эффективная плотность тока должна составлять 15—18 А/дм².

Сплавы, осаждаемые по указанному способу, по стоимости мало отличаются от никеля, но обладают повышенной твердостью и износостойкостью.

При изменении соотношения металлов в электролите (15 г/л KReO₄ и 2—3 г/л NiSO₄·7H₂O) содержание рения в сплаве может быть доведено до 80—90 %. Сплавы такого состава по своей коррозионной стойкости существенно превосходят чистый рений. Скорость их осаждения в 4—5 раз выше, а наводораживание в 40—100 раз меньше, чем у чистого рения.

В то же время по жаростойкости они почти не уступают чистому рению, а по твердости (до 20 000 МПа) превосходят последний.

29. Сплавы никеля, кобальта и железа с вольфрамом и молибденом

Покрываются сплавами вольфрама и молибдена с никелем и кобальтом обладают рядом ценных свойств. Эти сплавы характеризуются хорошей химической стойкостью и высокими механическими свойствами: твердостью и износостойкостью. Некоторые из этих сплавов нашли практическое применение в качестве магнитных покрытий.

Сплавы Ni — W, содержащие до 33 % вольфрама, рекомендуется получать из электролита следующего состава (г/л):

Никель (в пересчете на металл)	13
Вольфрам (в пересчете на металл)	68
Цитрат натрия	200
Хлорид аммония	50
pH	8,5

Режим электролиза: катодная плотность тока 20 А/дм², температура 90 °С. Выход по току 80 %. Аноды применяются комбинированные вольфрамовые и никелевые или из сплава этих металлов.

Вольфрам вводится в электролит в виде вольфрамата натрия, а никель — в виде сульфата никеля. Наибольшее влияние на состав сплава оказывает соотношение концентраций металлов в растворе. Содержание вольфрама в сплаве возрастает с увеличением соотношения W : Ni. Такое же влияние оказывает повышение плотности тока. Введение аммиака значительно повышает выход по току.

Для получения сплавов никеля с молибденом используются растворы, аналогичные тем, которые применяются для

осаждения сплавов Ni — W, например рекомендуется следующий состав электролита (г/л):

Никель (в пересчете на металл)	4
Молибден (в пересчете на металл)	12
Сегнетова соль (кристаллогидрат)	200
Аммиак до pH	10—10,5

Режим электролиза: катодная плотность тока 7—10 А/дм², температура электролита 25—40 °С. В качестве анодов применяют сплав, содержащий 30 % молибдена и 70 % никеля. Молибден применяется в виде ангидрида или соли, а никель — в форме сульфата.

Электролит в процессе электролиза обогащается никелем. Для поддержания постоянного состава раствора периодически производят его нагревание, при этом аммиачный комплекс частично разрушается, а некоторое количество никеля выпадает в осадок. Стабильность состава электролита сохраняется дольше при работе с проточным раствором. Выход по току в проточном электролите при плотности тока 5—7 А/дм² составляет 35—40 %. При увеличении кислотности раствора (pH < 9,5) качество покрытий ухудшается.

Вместо ранее предложенного можно применять аммиачный электролит следующего состава (г/л):

Никель или кобальт (в пересчете на металл)	3
Молибден (в пересчете на металл)	15
Сульфат аммония	100
Аммиак (25 %-ный)	50 мл/л

Режим электролиза: катодная плотность тока для кобальтового сплава 2—4 А/дм², для никелевого сплава 1—2 А/дм². Выход по току для кобальтового сплава 35—50 %, для никелевого сплава 35—40 %.

Наибольшее влияние на состав осадка и выход по току оказывает соотношение концентраций металлов в электролите. Увеличение концентрации молибдена сопровождается повышением содержания его в сплаве, а увеличение концентрации никеля (или кобальта) — повышением выхода по току. Увеличение концентрации аммонийных солей повышает содержание молибдена в осадке, при этом кривая выхода по току проходит через максимум.

При осаждении сплавов Ni — Mo наблюдается неравномерное растворение металлических никель-молибденовых или никелевых анодов. Регулирование скорости растворения анодов предложено производить изменением концентрации ионов хлора. Чем больше анодная плотность тока, тем больше требуется вводить в раствор хлоридов для нормальной работы ванны.

Из сплавов вольфрама и молибдена с металлами группы железа наибольший практический интерес в настоящее время

ма представляет сплав Со — W, отличающийся высокой твердостью и износоустойчивостью, в особенности при высоких температурах, а также особыми магнитными свойствами.

Магнитные свойства сплавов кобальт — вольфрам исследованы весьма подробно [8]. Установлено, что из кислого электролита можно получить сплав кобальт — вольфрам, обладающий довольно высокими магнитными характеристиками. Исследование влияния условий электролиза на магнитные свойства сплава показало, что с повышением температуры электролита от 20 до 90 °С коэрцитивная сила сплава проходит через максимум ($48 \cdot 10^3$ А/м при 60 °С), а остаточная индукция и отношение остаточной индукции к индукции насыщения при этом уменьшаются (до 0,2 Тл и 0,5 при 90 °С соответственно). Это можно объяснить увеличением содержания вольфрама в сплаве от 8 до 16 % при 90 °С. Повышение плотности тока до 15 А/дм² приводит к уменьшению H_c до $14,4 \cdot 10^3$ А/м и увеличению остаточной индукции до 0,6 Тл, при этом содержание вольфрама в сплаве уменьшается до 4 %. С увеличением pH электролита H_c сплава и остаточная индукция проходят через максимум ($44 \cdot 10^3$ А/дм и 0,5 Тл при pH 5,8 и 60 °С). Содержание вольфрама в сплаве также изменяется: оно достигает максимального значения (25 %) при pH 4,5.

Для промышленных целей рекомендуется электролит следующего состава (г/л):

Сульфат кобальта	50—200
Сульфат магния	50—150
Вольфрамат калия или натрия	5—40
Кислота борная	20—40
Гуммиарабик	0—0,6
pH	4—6

Режим электролиза: температура электролита 20—50 °С, плотность тока 0,25—2,0 А/дм².

В зависимости от условий электролиза сплав содержит от 10 до 25 % вольфрама и обладает следующим диапазоном магнитных параметров: коэрцитивная сила ($15 \div 50$) 10^3 А/м, остаточная магнитная индукция 0,4—0,8 Тл, коэффициент прямоугольности петли гистерезиса 0,6—0,8.

Введение в электролит ванадата натрия в количестве 0,1—1 г/л позволяет получать магнитно-твердые покрытия с увеличением коэрцитивной силы [$(30 \div 80) 10^3$ А/м] и коэффициентом прямоугольности петли гистерезиса (0,7—0,8).

Покрyтия Со — W могут заменить твердые хромовые покрытия, выгодно отличаясь при этом высоким выходом по току и хорошей рассеивающей способностью электролита. Твердость покрытий после термообработки в течение 1 ч при температуре 600 °С возрастает почти в 2 раза.

Электролитический сплав Со — W характеризуется высокой химической стойкостью даже при небольшом содержании вольфрама (20 %). Он более стоек в кислотах, чем кобальт и никель: в азотной кислоте он растворяется в 2,2 раза медленнее никеля и в 14 раз медленнее кобальта, в серной кислоте он особенно устойчив: в 3,6 раза превосходит никель и в 32 раза — кобальт.

Коррозионные испытания проводились погружением в 3 %-ный раствор NaCl образцов, покрытых сплавами Со — W, содержащими 25, 35 и 45 % вольфрама толщиной 5 и 10 мкм каждый. Все сплавы могут быть отнесены к разряду совершенно устойчивых по стандартной коррозионной шкале.

Сплавы, содержащие 35—55 % вольфрама, можно получить из аммиачных и аммиачно-цитратных электролитов в широком диапазоне плотностей тока. Покрытия из аммиачных электролитов получаются блестящими, с малой пористостью и стойкими против коррозии.

Для получения сплава, содержащего 35 % W, рекомендован электролит следующего состава (г/л):

Кобальт (в пересчете на металл)	10
Вольфрам (в пересчете на металл)	10
Сульфат аммония	200—300
Гидроксид натрия	18
Аммиак (25 %-ный)	120 мл/л

Режим электролиза: катодная плотность тока 8—12 А/дм², температура 50—60 °С. Аноды применяют вольфрамовые, кобальтовые или сплав из этих металлов. Вольфрам используется для приготовления электролита в форме вольфрамата натрия, а кобальт — в форме сульфата.

Вольфрам растворяется со 100 %-ным выходом по току. Кобальт удовлетворительно растворяется только при низких плотностях тока. При работе с вольфрамовым анодом получают более гладкие и блестящие покрытия, чем при работе с кобальтовым анодом. При использовании сплава Со — W в качестве анода содержание в нем вольфрама не должно превышать 10—20 %. Использование нерастворимых анодов нежелательно, в особенности при работе с электролитами, содержащими органические соединения, так как последние разрушаются.

Указанный выше аммиачный электролит можно приготовить растворением трехоксида вольфрама в концентрированной щелочи, после чего в раствор добавляют аммиак и сульфат аммония. В последнюю очередь растворяют сульфат кобальта. Гидроксид натрия берется в двойном количестве против расчетного. После фильтрования (от железа) в раствор добавляют аммиак и сульфат аммония. Последний растворяют в отдельной порции воды при нагревании до 80—90 °С. В самом конце добавляют сульфат кобальта. При при-

Составы пирофосфатных электролитов для осаждения сплавов молибдена и вольфрама

Компоненты электролита	Электролитический сплав					
	Fe—Mo	Co—Mo	Ni—Mo	Fe—W	Ni—W	Co—W
Молибдат натрия (гидрат)	40	32	0,1—10	—	—	—
Хлорид железа (гидрат)	9	—	—	7—54	—	—
Пирофосфат натрия (гидрат)	45	67	170	39—312	38—425	60
Бикарбонат натрия	75	80	—	17	—	—
Хлорид кобальта (гидрат)	—	12	—	—	—	6
Гидразин	—	1,5	—	—	—	—
Вольфрамат натрия	—	—	—	3—88	1,5—220	18
Хлорид никеля (гидрат)	—	—	—	—	6—9	—
Цитрат аммония	—	—	—	—	12	11
Хлорид аммония	—	—	20	—	—	—
Сульфат никеля (гидрат)	—	—	45	—	—	—

Таблица 2

Режимы электролиза при осаждении сплавов молибдена и вольфрама

Режим электролиза	Электролитический сплав					
	Fe—Mo	Co—Mo	Ni—Mo	Fe—W	Ni—W	Co—W
pH	8,3	8,3	8,5—9	7,7—9,3	7,7—10	9,1
Температура, °C	50	60	40	30—90	30—90	40
Катодная плотность тока (перемешивание), А/дм ²	16	18	1—5	12	3	0,5—6
Катодный выход по току, %	44	46	40—90	13—65	5—74	41—45
Содержание в сплаве Мо или W, %	61	56	14—35	12—56	47—94	19—30

готовления электролита важно соблюдать указанный порядок растворения компонентов, так как в противном случае может выпасть нерастворимый осадок соединений вольфрама.

При длительном выдерживании электролита без тока кобальт окисляется кислородом воздуха, переходя из двухвалентного состояния в трехвалентное, на что указывает потемнение электролита. На качество осадка это обстоятельство не влияет. При пропускании 1 А·ч количества электричества через 1 л раствора кобальт полностью восстанавливается.

Для осаждения сплава Fe—W, содержащего от 30 до 60 % вольфрама, предложен следующий состав электролита (г/л):

Железо (в пересчете на металл)	5
Вольфрам (в пересчете на металл)	45
Хлорид аммония	300
Сегиетова соль	150

Режим электролиза: температура электролита 70 °C, катодная плотность тока 5—10 А/дм², анодная плотность тока 0,12—0,15 А/дм². Аноды вольфрамовые.

Микротвердость покрытия Fe—W увеличивается с повышением содержания вольфрама в сплаве. Сплав, содержащий 54 % вольфрама, имеет микротвердость 4800 МПа, а содержащий 88 % вольфрама — 8700 МПа.

Для приготовления указанного электролита трехокись вольфрама растворяют при нагревании в концентрированном растворе гидроксида натрия, количество которого вдвое превышает расчетное по реакции. Затем в раствор вольфрама добавляют раствор, содержащий хлорид аммония и сегнетовую соль. В последнюю очередь добавляют раствор сульфата железа. Нарушение указанного порядка приготовления электролита может привести к выпадению осадка гидроокиси железа или соединений вольфрама.

При осаждении сплава Fe—Mo используют электролит следующего состава (г/л):

Сульфат железа	2—10
Молибдат натрия	30
Лимонная кислота	20
Аммиак до pH	3,9—4,5

Режим электролиза: катодная плотность тока 0,7—1 А/дм², выход по току 40—70 %, температура электролита 60 °C.

Изменение концентрации железа мало влияет на состав сплава. Более ощутимо влияние концентрации молибдата и плотности тока. При всех условиях покрытия Fe—Mo получаются черного цвета, а суммарное содержание молибдена и железа в сплаве колеблется от 45 до 70 %. Это говорит

о том, что покрытие представляет собой не только сплав железа с молибденом, но молибден частично содержится в нем в виде гидратированных окислов; он осаждается в этих условиях в виде $\text{MoO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Увеличение концентрации лиганда (лимонной кислоты) снижает содержание окислов молибдена в покрытии.

Сплавы вольфрама и молибдена с металлами железной группы могут быть осаждены из пиррофосфатных электролитов (табл. 1 и 2).

VII. СПЛАВЫ СЕРЕБРА

30. Сплав серебро — сурьма

В практике широко применяется сплав $\text{Ag} - \text{Sb}$, который можно получить при введении в цианистый или синеродисто-роданистый электролит серебрения сурьмяно-виннокислого калия.

Осадки хорошего качества получают при концентрации сурьмы не выше 5—8 г/л, при этом получают полублестящие покрытия даже при больших толщинах.

Лучшими механическими характеристиками обладают сплавы $\text{Ag} - \text{Sb}$, содержащие не выше 2—3 % сурьмы. При больших плотностях тока и концентрациях сурьмы в электролите получают весьма хрупкие покрытия.

Присутствие сурьмы в серебре сильно увеличивает износостойкость сплава. Уже следы сурьмы в серебре увеличивают его износостойкость в 3 раза по сравнению с чистым серебром, а при содержании 2—3 % Sb она увеличивается в 10—15 раз.

Характерно, что даже при наличии следов сурьмы при трении серебра по никелю полностью отсутствуют налипания и наплывы, свойственные чистому серебру.

В отношении коррозионной стойкости следует отметить, что сплавы, содержащие до 8 % сурьмы, не обладают при работе в атмосферных условиях никакими преимуществами по сравнению с чистым серебром. Электросопротивление сплава $\text{Ag} - \text{Sb}$ с увеличением содержания сурьмы в покрытии до 10 % возрастает почти линейно и при содержании 9,6 % сурьмы приблизительно в 10 раз больше, чем для чистого серебра.

Переходное электрическое сопротивление для этого интервала сплавов при нагрузке на точечный контакт в 10 и 100 г увеличивается соответственно в 10 и 4 раза (при силе тока 50 мА).

На кафедре технологии электрохимических производств ЛТИ им. Ленсовета разработан синеродисто-роданистый электролит следующего состава (г/л):

Нитрат серебра	20—40
Гексацианферрит калия	50—70
Роданид калия	90—110
Карбонат калия	20—50
Сегнетова соль (кристаллогидрат)	60—65
Калий сурьмяно-виннокислый	8—8,5

Осаждение сплава $\text{Ag} - \text{Sb}$ можно осуществить из цианистого электролита следующего состава (г/л):

Серебро (в пересчете на металл)	28—30
Сурьма (в пересчете на металл)	2—5
Цианид калия (свободный)	18—20
Карбонат калия	25—30
Сегнетова соль (кристаллогидрат)	40—60
Гидроксид калия	3

Режим электролиза: катодная плотность тока 0,3—0,5 А/дм², температура электролита 18—25 °С, аноды серебряные.

31. Сплавы серебро — палладий и серебро — платина

Весьма успешно применяется на практике гальванический сплав $\text{Ag} - \text{Pd}$, который по физико-механическим характеристикам не уступает сплаву $\text{Ag} - \text{Sb}$, а в некоторых случаях даже превосходит его.

Твердость сплавов серебра с добавками палладия более высокая по сравнению с чистым серебром. Износостойкость покрытий серебром с добавкой палладия в 5—6 раз выше чистого серебра. Удельное сопротивление покрытий при содержании 3—5 % Pd примерно в 3 раза больше сопротивления чистого серебра. Переходное сопротивление по сравнению с чистым серебром увеличивается в 1,5—2 раза. Особым преимуществом осадков $\text{Ag} - \text{Pd}$ при истирании является отсутствие наплывов, что особенно ценно для контактов.

Для осаждения сплава $\text{Ag} - \text{Pd}$ рекомендуется следующий состав электролита (г/л):

Серебро (в пересчете на металл)	30
Палладий (в пересчете на металл)	15
Цианид калия (свободный)	50—75
Карбонат калия	20—60

Режим электролиза: катодная плотность тока 1 А/дм², температура электролита 18—25 °С.

По литературным данным для электрических контактов находят применение сплавы серебро — платина с содержанием платины в них 4—5 %.

Для этих целей предложен цианистый электролит следующего состава (г/л):

Серебро (в пересчете на металл)	6,5—7,0
Платина (в пересчете на металл)	33—35
Цианид калия (свободный)	70—80

Процесс осуществляется при катодной плотности тока 1 А/дм^2 и температуре электролита $18—25^\circ\text{С}$.

32. Сплав серебро — медь

Электролитический сплав $\text{Ag}—\text{Cu}$ получил применение в технике в качестве контактного покрытия и припоя. Контактные осадки $\text{Ag}—\text{Cu}$ получают из цианистого электролита при большой концентрации металлов в растворе. Для получения сплава, содержащего $8—10\%$ меди, рекомендуются следующий состав электролита (г/л):

Серебро (в пересчете на металл)	25—30
Медь (в пересчете на металл)	60—75
Цианид калия (свободный)	50—70
Гидроксид калия	10—15
Карбонат калия	25—30

Режим электролиза: катодная плотность тока $0,5—2 \text{ А/дм}^2$, температура электролита $18—25^\circ\text{С}$. Аноды серебряные.

Сплав $\text{Ag}—\text{Cu}$ может быть осажден электролитически не только из цианистого, но и из пиррофосфатного электролита. Так, для осаждения сплава $\text{Ag}—\text{Cu}$ с содержанием меди $10—12\%$ в работе [6] предлагается следующий состав электролита (г/л):

Медь (в пересчете на металл)	14—16
Серебро (в пересчете на металл)	4—7
Пиррофосфат калия (свободный)	100

Режим осаждения: катодная плотность тока $0,5—0,7 \text{ А/дм}^2$, температура электролита $18—25^\circ\text{С}$.

33. Сплав серебро — кадмий

Сплав серебро — кадмий можно осаждать из цианистого кадмиевого электролита, в который вводится комплексная цианистая соль серебра. Состав катодного осадка в большей степени зависит от соотношения серебра и кадмия в электролите.

С повышением катодной плотности тока содержание серебра в покрытии уменьшается. Наоборот, с повышением температуры процент серебра в сплаве возрастает. Изменение концентрации свободного цианида в пределах $10—50 \text{ г/л}$ практически не влияет на состав катодного осадка.

Исследования показывают, что максимальной микротвердостью обладают сплавы, содержащие $40—50\%$ кадмия. Износостойкость этого сплава при истирании по никелю примерно в $6—8$ раз больше износостойкости чистого серебра. Переходное электрическое сопротивление сплава $\text{Ag}—\text{Cd}$ ($50\% \text{ Cd}$) для точечного контакта при нагрузке 10 г составляет $0,02 \text{ Ом}$. Переходное сопротивление чистого серебра равно $0,003 \text{ Ом}$. Электросопротивление этого сплава в $4—5$ раз больше, чем у чистого серебра.

Установлено также, что легирование серебра кадмием повышает сопротивление серебра потускнению при действии сероводорода или растворов сернистого натрия. Уже в присутствии 15% кадмия сопротивляемость серебряных покрытий потускнению повышается втрое по сравнению с чистым серебром.

Сплавы, содержащие 50% кадмия и более, практически почти не изменяют своей отражательной способности.

Для осаждения сплава $\text{Ag}—\text{Cd}$, содержащего примерно 30% кадмия, рекомендуется следующий состав электролита (г/л):

Серебро (в пересчете на металл)	8—10
Кадмий (в пересчете на металл)	30—40
Цианид натрия (свободный)	70
Желатина	2

Режим электролиза: катодная плотность тока $0,5—1 \text{ А/дм}^2$, температура $18—25^\circ\text{С}$, катодный выход по току $85—90\%$. Аноды изготавливаются из сплава серебро — кадмий ($30\% \text{ Cd}$).

В зарубежной практике сплавы $\text{Ag}—\text{Cd}$ применяются как антифрикционные сплавы в подшипниках, работающих при температурах выше 110°С .

34. Сплавы серебра со свинцом, оловом, висмутом, индием, галлием

Весьма перспективными сплавами серебра являются сплавы $\text{Ag}—\text{Pb}$, $\text{Ag}—\text{Sn}$, $\text{Ag}—\text{Bi}$, $\text{Ag}—\text{In}$, $\text{Ag}—\text{Ga}$, которые могут применяться как антифрикционные при относительно тяжелых условиях работы подшипников (большое число оборотов вала, высокие удельные давления, отсутствие смазки), так и для покрытия электрических контактов.

Хорошими антифрикционными свойствами обладают сплавы серебро — свинец, содержащие $0,5—3\%$ свинца. Для осаждения этого сплава применяют цианистый электролит, в который вводят свинец в виде основной уксуснокислой соли. Осаждению сплава благоприятствует присутствие сегнетовой соли и гидроксида калия или натрия.

Рекомендуется следующий состав электролита (г/л):

Серебро (в пересчете на металл)	26—30
Свинец (в пересчете на металл)	1—5
Цианид калия (свободный)	15—20
Гидроксид калия	3
Сегнетова соль	40

Режим электролиза: катодная плотность тока $0,5 \text{ A/дм}^2$, температура электролита $18—25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Для покрытий электрических контактов рекомендуется сплав Ag — Sn с содержанием олова 2—4,5 %, который может быть осажден из электролита следующего состава (г/л):

Серебро (в пересчете на металл)	10—20
Олово (в пересчете на металл)	20—30
Пирофосфат калия (свободный)	170—200
Гексацианферрит калия	5—10
pH	8,5—9

Режим электролиза: катодная плотность тока $0,5—1,2 \text{ A/дм}^2$, температура электролита $18—25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Сплав Ag — Bi применяется в радиотехнической промышленности. Для осаждения этого сплава предложен электролит следующего состава (г/л):

Серебро (в пересчете на металл)	20—25
Висмут (в пересчете на металл)	2—5
Гексацианферрит калия	60
Роданид калия (свободный)	60—70
Пирофосфат калия	200
Декстрин	10
pH	8,5—9

Режим электролиза: катодная плотность тока $0,3—0,5 \text{ A/дм}^2$, температура электролита $18—25 \text{ }^\circ\text{C}$. Висмут вводится в виде пирофосфатного комплекса, а серебро в виде гексацианферрита. Сплав содержит 1—2,5 % висмута.

Для осаждения сплава Ag — In, содержащего 4—5 % индия, рекомендуется следующий состав электролита (г/л):

Серебро (в пересчете на металл)	5
Индий (в пересчете на металл)	18
Цианид калия (свободный)	50
Глюкоза	40

Режим электролиза: катодная плотность тока $0,2 \text{ A/дм}^2$, температура электролита $18—25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Для получения сплавов Ag — Ni и Ag — Co со значительным содержанием никеля и кобальта используют смешанные пирофосфатно-цианистые электролиты, в которых серебро вводится в виде цианидного комплекса, а никель или кобальт — в виде пирофосфатного комплекса в присутствии избытка пирофосфата калия.

35. Сплав золото — медь

Сплав находит применение в ювелирной и часовой практике. Золотомедные сплавы, осажденные из цианистого электролита, в отличие от литейных сплавов не образуют полностью твердых растворов, так как гальваническое покрытие состоит из тонкодисперсной смеси твердого раствора и гетерогенной меди. Этим объясняется то обстоятельство, что электролитические сплавы золото — медь проявляют свойства чистой меди, особенно при повышенном содержании меди. Блестящие покрытия постепенно тускнеют из-за поверхностного окисления меди, они неустойчивы к воздействию азотной кислоты.

Благодаря мелкокристаллическому строению сплавы обладают более высокой твердостью и износостойкостью, чем чистые металлы. Сплавы, содержащие 15—20 % меди, имеют твердость в 2—2,5 раза более высокую, чем чистое золото. Сравнительные испытания на коррозию сплавов различного состава показали, что в атмосфере сероводорода устойчивыми оказались сплавы, содержащие от 75 до 100 % золота. В растворе поваренной соли изменение внешнего вида наблюдалось только при содержании золота в сплаве менее 50 %.

Составы электролитов золочения и режимы процесса приведены в табл. 3 на основании работы, выполненной на кафедре технологии электрохимических производств ЛТИ им. Ленсовета.

Таблица 3

Состав электролитов и режимы осаждения золотомедных сплавов

Компоненты и режим	Содержание золота в сплаве, %		
	55—60	75—80	90
Золото, г/л	1,1—1,4	1,6—1,9	2,3—2,8
Медь, г/л	4,5—6,0	3,4—4,4	2,5—3,5
Калий цианистый (свободный), г/л	5,0—7,5	7,0—9,0	11,0—14,0
Катодная плотность тока, A/дм^2	0,25—2,4	0,5—1,0	0,25—1,0
Анодная плотность тока, A/дм^2	2,0—2,4	2,5—3,0	1,7—2,3
Температура, $^\circ\text{C}$	45—50	45—50	45—50
Катодный выход по току, %	67—70	40—50	45—50

Наиболее сильное влияние на состав сплавов и выход по току оказывает температура электролита; при ее понижении содержание золота в сплаве увеличивается, а катодный выход по току падает.

Сплавы, содержащие 20—45 % меди, имеют красноватый цвет, поэтому для декоративных целей рекомендуется производить подцветку в этой же ванне, снижая плотность тока до 0,1 А/дм² за несколько минут до окончания электролиза или же используя ванну обычного золочения. Покрытия, содержащие около 10—15 % меди, не требуют подцветки, так как напоминают ювелирное золото 583-й пробы.

Аноды изготавливают из золотомедного сплава того же состава, что и состав катодного сплава. В качестве анодов можно применять платину и чистое золото, однако в последнем случае требуется более частое корректирование ванны по меди (путем добавки медно-цианистой комплексной соли).

36. Сплав золото — серебро

Сплавы Au — Ag раньше использовали исключительно для получения декоративных зеленых покрытий. В настоящее время эти сплавы применяются для покрытия электрических контактов.

Полученные электролитическим способом сплавы Au — Ag ничем не отличаются от литых сплавов: и те и другие образуют твердые растворы. Поэтому свойства покрытий, содержащих свыше 65 % золота, мало отличаются от свойств чистого золота. Твердость золотосеребряных сплавов значительно выше твердости чистых металлов; так сплав, содержащий 30 % Ag, примерно в полтора раза тверже чистого золота.

Для осаждения сплава Au — Ag при температуре 18—25 °С без перемешивания необходимо, чтобы содержание золота в ванне составляло не менее 10 г/л, а свободного цианида было не более 7 г/л (лучше 0,5—1 г/л). Обычно в ванне содержится серебра в 5—20 раз меньше, чем золота. Содержание серебра в сплаве возрастает при уменьшении плотности тока. Перемешивание электролита увеличивает содержание серебра в осадке в несколько раз.

Для покрытий деталей электронной техники предлагается применять сплав, содержащий 70 % золота и 30 % серебра.

Для получения этого сплава рекомендуется следующий состав электролита (г/л):

Золото (в пересчете на металл)	4—5,5
Серебро (в пересчете на металл)	0,5—0,75
Цианид калия (свободный)	10—12

Режим электролиза: катодная плотность тока 0,5 А/дм², анодная плотность тока 0,4—0,45 А/дм², температура электролита 55—60 °С.

Соотношение поверхностей нерастворимых и растворимых анодов должно быть в пределах 6—7. Частота вращения колокола 25—30 об/мин. При этом режиме за 20 мин осаждается покрытие толщиной 5 мкм.

37. Сплавы золото — никель и золото — кобальт

Даже очень малые количества никеля и кобальта резко увеличивают твердость сплава Au — Ni и Au — Co.

Одновременно с повышением твердости заметно возрастает и износостойкость. Уже при содержании в сплаве сотых долей процента никеля и кобальта износостойкость сплавов повышается примерно в 1,5 раза.

Сплавы Au — Ni и Au — Co, содержащие десятые доли процента никеля и кобальта, могут быть использованы в качестве износостойких защитно-декоративных покрытий. Сплавы с более высоким содержанием никеля и кобальта применяются в радиоэлектронике, для покрытия электрических контактов.

По литературным данным сплав, содержащий 5—15 % никеля, можно получить из пиррофосфатно-цианистого электролита следующего состава (г/л):

Золото (в пересчете на металл)	3—3,5
Никель (в пересчете на металл)	0,6—0,8
Пиррофосфат калия	50—60
Сегнетова соль (кристаллогидрат)	50—60
pH	7—8

Режим электролиза: катодная плотность тока 0,4—0,5 А/дм², температура электролита 50—60 °С. Аноды используются нерастворимые (платина, коррозионно-стойкая сталь).

Золото применяется в виде комплексной цианистой соли, а никель — в виде пиррофосфатной соли.

Золотокобальтовый сплав с высоким содержанием кобальта можно осадить из пиррофосфатно-цианистого электролита, аналогичного электролиту для осаждения сплава Au — Ni. Сплавы золота с никелем и кобальтом могут быть осаждены также из цитратно-фосфатных электролитов.

38. Сплав золото — сурьма

Сплав Au — Sb применяется с относительно малым содержанием сурьмы (не выше 5 %). Присутствие в золоте уже небольших количеств сурьмы резко сказывается на физико-механических свойствах сплава: повышаются

твердость и износостойкость, уменьшается электропроводность.

Этот сплав весьма перспективен для использования его в качестве контактного материала, а также в производстве транзисторов.

Если принять износостойкость электролитического золота (при истирании по никелю) за единицу, то износостойкость сплава Au — Sb (1,5 % Sb) равна 15.

Золотосурьмяный сплав с таким содержанием сурьмы можно получить из электролита следующего состава (г/л):

Золото (в пересчете на металл)	6—8
Сурьма (в пересчете на металл)	0,4—0,5
Цианид калия (свободный)	8—10
Сегнетова соль (кристаллогидрат)	20—40

Режим электролиза: катодная плотность тока 0,25 А/дм², температура электролита 60—65 °С.

Сплавы Au — Sb, содержащие свыше 1,5 % сурьмы, рекомендуется подвергать термообработке при 200 °С для повышения прочности сцепления с основой.

39. Сплав золото — палладий

Для повышения износостойкости золота при одновременном сохранении низкого значения переходного сопротивления предлагается применять сплавы Au — Pd. Эти сплавы можно получить в виде плотных полублестящих покрытий из электролита, содержащего золото в виде цианистого комплекса, а палладий в виде этилендиаминового комплекса при общей концентрации металлов в растворе, равной 3 г/л.

Износостойкость сплава, содержащего 15 и 75 % палладия соответственно в 9 и 18 раз больше, чем у чистого золота. Переходное сопротивление незначительно увеличивается с ростом содержания палладия в сплаве. Для получения сплава Au — Pd, содержащего 25 % Pd, можно рекомендовать следующий состав электролита (г/л):

Золото (в пересчете на металл)	2,5—3,0
Палладий (в пересчете на металл)	0,5—1,0
Цианид калия (свободный)	до 0,3
Этилендиамин (свободный)	25—50
pH	7,5—8,0

Режим электролиза: плотность тока 0,3—0,5 А/дм², температура 55—65 °С. Выход по току 25 %. Аноды платиновые.

IX. СПЛАВЫ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

40. Сплавы палладий — никель и палладий — кобальт

Сплав Pd — Ni благодаря своей высокой износостойкости, коррозионной стойкости и низкому значению переходного сопротивления применяется в промышленности в качестве контактного материала для увеличения надежности изделий радиоаппаратуры.

Для получения блестящих покрытий, содержащих 20—25 % никеля, в литературе [3] предлагается хлоридный электролит следующего состава (г/л):

Палладий (в пересчете на металл)	18—20
Никель (в пересчете на металл)	25—30
Хлорид аммония	20—30
pH	8,5—9,0

Требуемое значение pH раствора достигается введением аммиака. Процесс осуществляется при температуре 20—25 °С и плотности тока 1,5—2,0 А/дм², выход по току 90—95 %, аноды применяются нерастворимые палладиевые.

Электролит готовится путем растворения хлорида палладия в 20 %-ном растворе аммиака при 70—80 °С; отдельно растворяется хлористый никель в растворе аммиака при комнатной температуре. После охлаждения оба раствора смешиваются в необходимых пропорциях, добавляются хлористый аммоний и аммиак до требуемого значения pH.

Износостойкость сплава с 25 % никеля в 14 раз выше износостойкости чистого палладия, микротвердость возрастает в 1,5 раза, а внутренние напряжения в осадках сплава уменьшаются в три раза. Переходное электросопротивление увеличивается незначительно и составляет 0,0065 Ом при нагрузке на контакт 50 г.

Для осаждения этого сплава предложены также электролиты на основе сульфаминовой и аминокусусной кислот.

По аналогии с электроосаждением сплава Pd — Ni может быть осажден сплав Pb — Co. Однако электролит на основе аммиакатов двухвалентного кобальта недостаточно стабилен. Указанным недостатком не обладает аминоклоридный электролит на основе аммиакатов трехвалентного кобальта. Приготовление электролита включает стадию окисления аммиакатов кобальта (II) до кобальта (III) перекисью водорода с последующей выдержкой.

Для получения полублестящих осадков сплава палладий — кобальт с содержанием 25 % кобальта можно рекомендовать следующий электролит (г/л):

Палладий (в пересчете на металл)	18—20
Кобальт (в пересчете на металл)	5—6
Сахарин	0,3—0,5
Аммиак до pH	9,5—10

Режим электролиза: температура электролита 18—25 °С, катодная плотность тока 1,5—2,5 А/дм², аноды — нерастворимые палладиевые.

Износостойкость сплава с содержанием 25 % кобальта в 20—25 раз больше, чем чистого палладия.

Большой интерес представляет комбинированный электролит на основе аминоклоридного комплекса палладия и пирофосфатного комплекса кобальта, из которого осаждается сплав с низкими значениями внутренних напряжений, которые примерно в 20 раз ниже чем при осаждении сплава из чистых аминоклоридных электролитов.

41. Сплав палладий — индий

Палладий и индий — металлы, обладающие целым рядом прямо противоположных свойств. Если палладиевые покрытия имеют высокую температуру плавления и твердость, обладают большими внутренними напряжениями, легко наводораживаются, то индий легкоплавок, пластичен, не наводораживается и обладает низким коэффициентом сухого трения (не более 0,06). Сплав этих двух металлов позволяет устранить недостатки, присущие чистым металлам, и получить покрытие, характеризующееся многими ценными свойствами, например, высокой износостойкостью. Для осаждения сплава палладий — индий с содержанием 25—37 % индия предложен [15] аммиачно-трилонатный электролит следующего состава (г/л):

Палладий (в пересчете на металл)	2—4
Индий (в пересчете на металл)	40—80
Аммоний хлористый	100—150
Трилон Б	125—250
Сахарин	0,5—2,5
pH	8,0—9,5

Режим электролиза: катодная плотность тока 2 А/дм², температура 18—40 °С, выход по току 50—70 %, аноды — палладиевые или платинированный титан.

Стендовые испытания электродвигателей с коллекторами, покрытыми сплавом палладий — индий (In от 25 % и более), показали высокую надежность и долговечность коллекторно-щеточного узла.

Замена постоянного тока на импульсный ток позволяет получать сплавы с более высоким содержанием индия (от 42 до 75 %).

42. Сплавы родий — индий, родий — никель и родий — вольфрам

Электроосажденный родий широко применяется в производстве магнитоуправляемых контактов благодаря высокой твердости, коррозионной стойкости и хорошей электропро-

водимости. Однако родиевые покрытия присуха хрупки. Этот недостаток может быть устранен легированием родия индием в количестве до 1—2 %.

Для осаждения покрытий предлагается электролит следующего состава (г/л):

Родий (в пересчете на металл)	6—10
Индий (в пересчете на металл)	0,1—1,5
Серная кислота	50—190
Сульфаминовая кислота	10—20

Режим электролиза: катодная плотность тока 0,8—1,0 А/дм², температура электролита 40—50 °С, аноды платиновые. Корректировка электролита по родию производится растворами сернокислого родия и индия. Сульфаминовая кислота вводилась из расчета 10 г на 1 А·ч/л.

По своим механическим и электрическим характеристикам покрытия сплавом родий — индий незначительно отличаются от родиевых покрытий, т. е. имеют такую же высокую микротвердость в пределах 8000—9000 МПа и переходное электрическое сопротивление 0,02—0,04 Ом. Износостойкость сплава Rh—In в 2—3 раза превышает износостойкость родия.

С целью улучшения физико-механических свойств и экономии предлагается использовать сплав Rh—W.

Для электроосаждения сплава с содержанием вольфрама от 3 до 15 % предлагается электролит следующего состава (г/л):

Родий (в виде сульфата родия)	8—10
Вольфрамат натрия	2—4
Борная кислота	30—35
Серная кислота	25—30
Плавиковая кислота	0,8—1,0

Режим электролиза: плотность тока 1 А/дм², температура электролита 18—25 °С. Используются платиновые или родиевые аноды.

Сплав Rh—W не растворяется в минеральных кислотах и «царской» водке, его нельзя перевести в раствор с помощью окислительной плавки со щелочами. Микротвердость сплава изменяется от 8500 до 19 000 МПа при увеличении вольфрама в сплаве от 3 до 15 % соответственно.

В литературе приводятся сведения о применении сплава Rh—Ni для покрытия печатных плат, например предлагается производить осаждение из сульфатного электролита следующего состава (г/л):

Никель (в пересчете на металл)	18—24
Родий (в пересчете на металл)	1—10
Борная кислота	40
pH	3,5—4,0

Процесс ведут при температуре 40—50 °С, катодной плотности тока 1—4 А/дм² и при перемешивании.

Повышение концентрации родия от 1 до 10 г/л в перемешиваемых электролитах в указанных пределах плотностей тока вызывает увеличение содержания родия в сплаве от 9 до 70 %, а выход по току снижается от 94 до 30 %. Наибольший интерес представляют покрытия сплавами родия с никелем, содержащие до 18 % никеля, предназначенные для противокоррозионной защиты работающих поверхностей электрических контактов. Испытания показали, что стойкость к эрозии сплава, содержащего 15 % никеля, возрастает в 20 раз по сравнению с чистым родием.

Рекомендуется следующий электролит для осаждения сплава этого состава (г/л):

Родий (в пересчете на металл)	10
Никель (в пересчете на металл)	2,5
Серная кислота	50
Сульфаминовая кислота	20

Режим электролиза: плотность тока 0,5—1 А/дм², температура 40 °С, выход по току 20 %.

Аналогично может быть получен сплав Rh — Co.

43. Сплавы рутений — рений и рутений — иридий

Большой практический интерес представляет осаждение сплава Ru — Re, обладающего высокой коррозионной стойкостью и твердостью. На кафедре электрохимии ЛТИ им. Ленсовета для осаждения этого сплава был разработан сульфаминовый электролит следующего состава (г/л):

Рутений (в виде гидроксхлорида)	4
Рений (в виде перрената аммония)	2
Сульфаминовая кислота	30—50
pH	2,0

Электролит готовился растворением расчетного количества солей рения и рутения при кипячении в сульфаминовой кислоте.

Режим электролиза: катодная плотность тока 2—3 А/дм², температура 70 °С, аноды — платиновые.

Из указанного электролита был получен осадок сплава хорошего качества, содержащий около 50 % рения. Изменением концентрации компонентов удается получить осадки, содержащие от 0 до 100 % рения.

Микротвердость сплавов довольно высока и достигает в максимуме значения 3700 МПа (у чистого рутения 2500 МПа).

Для электроосаждения сплава Ru — Ir, содержащего 4—8 % Ir, рекомендуется нитрозохлоридный электролит ру-

тирования, содержащий N_2IrCl_6 и избыток серной кислоты, следующего состава (г/л):

Рутений (в пересчете на металл)	4
Иридий (в пересчете на металл)	4
Серная кислота	7—14

Режим электролиза: температура электролита 70 °С, плотность тока 8—12 А/дм², выход по току 5 %.

X. АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ПОКРЫТИЙ

44. Анализ сульфатного электролита для осаждения сплава никель — кобальт и определение состава покрытий

Определение никеля. Для определения никеля пользуются весовым или объемным методом.

Весовой метод. Взятый с разбавлением 1 мл электролита помещают в стакан на 400 мл, разбавляют водой до 200 мл, нейтрализуют аммиаком (10 %-ным) до слабого запаха и приливают 1 мл 1 %-ного спиртового раствора диметилглиоксима, насыщенный раствор ацетата натрия до выпадения осадка диметилглиоксимины никеля и избыток ацетата 2—3 г. Осадок отстаивают в теплом месте в течение 1—1,5 ч и затем фильтруют через предварительно взвешенный стеклянный или бумажный фильтр. Осадок промывают горячей водой, а затем или высушивают на стеклянном фильтре при температуре 100—110 °С и взвешивают в виде диметилглиоксимины никеля, или, если фильтрование производилось через бумажный фильтр, прокаливают при температуре 700 °С и взвешивают в виде NiO.

Подсчет содержания никеля производится по формуле (г/л):

$$Ni = 1000aK/n,$$

где a — масса осадка NiO или диметилглиоксимины никеля, г; K — коэффициент пересчета на никель (при прокаливании до NiO $K=0,793$, при сушке $K=0,2032$); n — количество электролита, взятое для анализа, мл.

Объемный метод. Осадок диметилглиоксимины никеля переносят в стакан на 400 мл, растворяют в 50 мл HCl (1 : 5) и кипятят в течение 15—20 мин для разрушения диметилглиоксима. Затем разбавляют водой до 100 мл, нейтрализуют NH_4OH до слабого запаха и титруют щелочным раствором диметилглиоксима или раствором трилона Б, как описано при анализе никелевого электролита.

Определение кобальта. Для определения кобальта пользуются двумя методами: объемным с применением трилона Б или потенциометрическим.

Объемный метод с применением трилона Б. Метод основан на титровании суммы никеля и кобальта трилоном Б. Содержание кобальта подсчитывается по разности, после определения никеля с диметилглиоксимом. Берут 2 мл электролита в конической колбе на 250 мл, разбавляют водой до 70 мл, добавляют щепотку мурексида, а затем аммиак до интенсивно желтой окраски и титруют 0,1 н. раствором трилона Б до перехода окраски в фиолетовую. Содержание кобальта (г/л) подсчитывается по формуле:

$$Co = 1000aT_{Co}/n - 1,004A,$$

где a — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование, мл; T_{Co} — титр раствора трилона Б, выраженный в г Со; n — количество электролита для анализа, мл; A — содержание никеля в электролите, г/л; 1,004 — коэффициент пересчета на кобальт.

Потенциометрический метод. Определение кобальта производится способом дифференциального потенциометрического титрования красной кровяной солью. Взятый с разбавлением 1 мл электролита переносят в стакан на 400 мл, добавляют 100 мл воды, 10 мл раствора NH_4Cl (10 %-ного), 30 мл аммиака (25 %-ного) и 10 мл 30 %-ного раствора лимонной кислоты. Затем в стакан помещают два платиновых электрода, из которых один заключен в стеклянную трубку с открытым концом. Электроды присоединяют к гальванометру чувствительностью 10^{-5} — 10^{-6} . В стакан же помещают мешалку для постоянного и энергичного перемешивания раствора при титровании. Титрование ведут раствором $K_3Fe(CN)_6$; перед концом титрования раствор добавляется по каплям. Конец титрования определяется по скачку потенциала, который сопровождается сильным отклонением стрелки гальванометра.

Содержание кобальта (г/л) подсчитывается по формуле:

$$Co = 1000aT_{Co}/n,$$

где a — количество раствора $K_3Fe(CN)_6$, пошедшее на титрование, мл; T_{Co} — титр раствора $K_3Fe(CN)_6$, выраженный по металлическому кобальту; n — количество электролита, взятое для анализа, мл.

Титрованный раствор $K_3Fe(CN)_6$ готовится растворением 25 г соли в 1 л воды. Титр раствора определяется по стандартному раствору электролитического кобальта в азотной кислоте. Для приготовления стандартного раствора точную навеску кобальта 2—2,5 г растворяют в 10 мл HNO_3 (1 : 1) и разводят раствор водой до 1 л.

Определение борной кислоты. Определение борной кислоты производится теми же методами, что и при анализе никелевого электролита.

Определение общего содержания хлоридов. Общее содержание $NaCl$ определяется тем же методом, что и при анализе никелевого электролита.

Анализ осадков сплава никель — кобальт. Навеска сплава растворяется в HNO_3 (1 : 1), раствор кипятится для удаления окислов азота, разбавляется водой до 100 мл и после добавления 10 мл NH_4Cl (10 %-ного) и 30 мл NH_4OH (25 %-ного) титруется потенциометрически $K_3Fe(CN)_6$, как описано выше.

Содержание кобальта (%) в сплаве производится по формуле:

$$Co = 1000aT_{Co}/b,$$

где a — количество раствора $K_3Fe(CN)_6$, пошедшее на титрование, мл; T_{Co} — титр раствора $K_3Fe(CN)_6$, выраженный по кобальту; b — навеска сплава, г.

45. Анализ фторборатного электролита для осаждения сплава свинец — олово и определение состава покрытий

Определение свободной HBF_4 . В коническую колбу на 100 мл помещают 5 мл электролита, добавляют воды до 50 мл, 10 капель тропеолина 00 (0,1 %-ный раствор) и титруют 1 н. раствором $NaOH$ до перехода розовой окраски в желтую или до появления белой мути. Содержание HBF_4 (г/л) подсчитывается по следующей формуле:

$$HBF_4 = 87,8 an/n,$$

где a — количество раствора $NaOH$, затраченное на титрование, мл; n — нормальность раствора $NaOH$; n — количество электролита, взятое для титрования, мл; 87,8 — коэффициент пересчета на HBF_4 .

Определение свободной H_3BO_3 . В конической колбе на 250 мл 5 мл электролита разбавляют водой до 50 мл, добавляют 4 капли фенолфталеина и 5 %-ный раствор $NaOH$ до появления не исчезающей красной окраски. Затем раствор с осадком гидратов переносят в мерную колбу на 250 мл, доливают водой до метки, взбалтывают и фильтруют в сухую колбу через складчатый фильтр с кашицей (осадок на фильтре не промывают). Затем 50 мл фильтрата нейтрализуют в конической колбе, предварительно добавив еще 3 капли фенолфталеина, 0,1 н. раствором HCl до обесцвечивания, приливают 15 мл глицерина и титруют 0,1 н. раствором $NaOH$ до появления розовой окраски.

Подсчет содержания борной кислоты (г/л) производится по формуле:

$$\text{H}_3\text{BO}_3 = 61,84 a/n,$$

где a — количество раствора NaOH, затраченное на титрование, мл; n — нормальность раствора NaOH; n — количество электролита, взятое на титрование, мл; 61,84 — коэффициент пересчета на H_3BO_3 .

Определение двухвалентного олова. В коническую колбу на 250 мл помещают 5 мл электролита, туда же добавляют 20 мл 10 %-ного раствора H_2SO_4 (для осаждения свинца), 20 мл воды и 10 мл насыщенного раствора NaHCO_3 . Раствор быстро титруют 0,1 н. раствором йода в присутствии крахмала до появления синей окраски.

Формула подсчета содержания олова дана в методике анализа кислого электролита для оловянирования (определение двухвалентного олова).

Определение общего количества олова. В коническую колбу на 250 мл помещают 3—5 мл электролита, добавляют 100 мл HCl (1 : 1), затем туда же бросают 10—15 очищенных пластинок свинца размером 5×10 мм, в колбу вставляют воронку и кипятят в течение 30 мин для восстановления четырехвалентного олова. (Перед загрузкой свинец очищают кипячением в HCl плотностью 1,19.) Затем колбу снимают с плитки и охлаждают в течение 5 мин под током углекислого газа (стеклянная трубка от аппарата Киппа вводится в колбу над жидкостью); дальнейшее охлаждение под током CO_2 производят в проточной воде. После полного охлаждения в раствор бросают кусочки мрамора и быстро титруют 0,1 н. раствором йода в присутствии крахмала до появления синей окраски.

Общая концентрация олова (г/л) подсчитывается по формуле:

$$S_{\text{общ}} = 59,35 a/n,$$

где a — количество раствора йода, пошедшее на титрование, мл; n — нормальность раствора йода; n — количество электролита, взятое для анализа, мл; 59,35 — коэффициент пересчета на Sn .

Определение свинца. Для определения свинца применяют весовой, объемный или потенциометрический методы.

Весовой метод. В стакан на 100 мл помещают 5 мл электролита, добавляют 30 мл воды, 10 мл H_2SO_4 (5 %-ный раствор) и 30 мл спирта. Выпавший осадок после отстаивания в течение 2 ч отфильтровывают через стеклянный фильтр (№ 3), 3—5 раз промывают холодной водой, затем спиртом и высушивают при 110°C .

Содержание свинца (г/л) подсчитывается по формуле:

$$\text{Pb} = 1000 a 0,6832/n,$$

где a — привес осадка PbSO_4 , г; 0,6832 — коэффициент пересчета на Pb ; n — количество электролита, взятое для анализа, мл.

Объемный метод. Осадок PbSO_4 , полученный осаждением серной кислотой, как описано в предыдущем случае, переносят в стакан и при нагревании растворяют в 5 мл смеси винной кислоты с KOH (100 г винной кислоты растворяют в 50 мл воды, затем добавляют 200 г KOH и после охлаждения доводят водой до 1 л). Затем добавляют 10 мл воды, нагревают еще 5—10 мин, после чего разбавляют водой до 75 мл, добавляют индикатор метилтимолсиний и по каплям HCl (1 : 1) до перехода окраски раствора из фиолетовой в голубую (рН 6—7). Гидроокись свинца, которая может при этом выпадать, не мешает определению. Затем добавляют 1 г уротропина и титруют 0,05 н. раствором трилона Б. Вблизи эквивалентной точки гидроокись свинца растворится, и раствор приобретает фиолетовую окраску, после чего титруют уже медленно до неизменяющегося лимонно-желтого цвета.

Подсчет содержания свинца (г/л) производится по формуле:

$$\text{Pb} = 1000 a T_{\text{Pb}}/n,$$

где a — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование, мл; T_{Pb} — титр раствора трилона Б, выраженный в г Pb ; n — количество электролита, взятое для анализа, мл. Титр раствора трилона Б определяется по стандартному раствору нитрата свинца.

Потенциометрический метод. В стаканчик на 100 мл помещают 5 мл электролита, добавляют 10 мл HNO_3 (плотность 1,4) и кипятят для выделения метаоловянной кислоты. Затем приливают 30 мл воды и переносят раствор с осадком в стакан для титрования. Титрование производится с амальгамным индикаторным электродом, который готовится растворением 30 % свинца в виде стружки в ртути. Электролит в объеме 1 мл добавляется водой до 50 мл и переносится в стакан на 100 мл, в который налито 10 мл ртутно-свинцовой амальгамы. В амальгаму вводится электрический контакт в виде стеклянной трубки с впаянной платиновой проволокой. Контакт соединяется с «минусом» потенциометра. В качестве электрода сравнения берется каломелевый полуэлемент, соединяющийся через электролитический ключ с испытываемым раствором. Электролитический ключ готовится на основе нитрата аммония с агар-агаром. Вывод каломелевого полуэлемента соединяется с «плюсом» потенциометра.

Титрование осуществляется раствором Na_2SO_4 (100 г/л), титр которого устанавливается любым способом, например

по барию. После каждого добавления раствора Na_2SO_4 фиксируется ЭДС ячейки. Конец титрования определяется по скачку потенциала. Подсчет содержания свинца (г/л) производится по формуле:

$$\text{Pb} = 1,458aC/n,$$

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

Определение состава покрытия. При анализе состава покрытий пользуются потенциометрическим или весовым методом.

Потенциометрический метод. Для анализа сплав осаждают на хромированную стальную пластинку или на пластинку из стали 1Х18Н9Т. Осадок отделяют от пластинки и около 0,5 г его растворяют при нагревании в стаканчике на 150 мл в 20—25 мл HNO_3 (1 : 1) до прекращения выделения бурых паров окислов азота. Затем добавляют 30 мл дистиллированной воды. Четырехвалентное олово в виде осадка метаоловянной кислоты определению не мешает. Раствор переносят в стакан для титрования емкостью 100 мл, в который налито 10 мл ртутно-свинцовой амальгамы. Далее титрование ведут, как описано при анализе электролита для свинцевания.

Содержание свинца (%) в сплаве подсчитывается по формуле:

$$\text{Pb} = 0,1458aC/n,$$

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

Содержание олова в сплаве определяется по разности.

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

Содержание Sn (%) подсчитывается по формуле:

$$\text{Sn} = 1000a0,787/c,$$

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

Содержание свинца определяется по разности.

46. Анализ кремнефторидного электролита для осаждения сплава свинец — олово

Определение свободной кремнефтористоводородной кислоты. В мерную колбу на 250 мл помещают 25 мл электролита, добавляют 100 мл воды, 20 мл 10 %-ного раствора K_2SO_4 и 5 г KCl , перемешивают и доливают до метки водой. Затем раствор фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу и 100 мл фильтрата (10 мл электролита) титруют 1 н. раствором NaOH в присутствии 3—5 капель 1 %-ного водного раствора тропеолина 00 до перехода розовой окраски в желтую.

Содержание кислоты (г/л) подсчитывается по формуле:

$$\text{H}_2\text{SiF}_6 = 73an/n,$$

где a — количество щелочи, идущее на титрование, мл; n — нормальность раствора NaOH ; n — количество электролита, взятое для анализа, мл; 73 — коэффициент пересчета на H_2SiF_6 .

Определение двухвалентного олова. Определение производится тем же способом, что и при анализе фторборатного электролита.

Определение четырехвалентного олова. Четырехвалентное олово подсчитывается по разности, после определения суммарного количества олова. Суммарное количество олова определяется так же, как при анализе фторборатного электролита.

Определение свинца. Определение свинца производится теми же методами, что и при анализе фторборатного электролита.

47. Электролит для осаждения сплава золото — кобальт и определение состава покрытий

Определения никеля и золота. В стакан на 150 мл помещают 5 мл электролита, приливают 10 мл H_2SO_4 (плотность 1,84) и для разложения цианидов выпаривают до появления белых паров SO_3 . Осадок после охлаждения разбавляют водой, кипятят и после охлаждения отфильтровывают, затем промывают горячей водой. Фильтр с осадком высушивают, переносят в чашель и купелируют. Золото (г/л) определяют по формуле:

$$\text{Au} = 1000a/n,$$

где a — масса королька золота; n — количество электролита, взятое для определения, мл.

Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу на 250 мл и доливают водой до метки. Полученный раствор колориметрируют со стандартным раствором $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

содержащим 0,1 г/л никеля (в пересчете на металл). Колориметрирование производится следующим образом: 20 мл фильтрата и отдельно стандартный раствор в таком же количестве переносят в мерные колбы на 100 мл, прибавляют 5 мл 1 %-ного раствора диметилглиоксима, 8 мл йодной воды (насыщенный раствор), раствор нейтрализуют аммиаком, прибавленным с избытком, доливают до метки водой, перемешивают и через 5—7 мин сравнивают интенсивность окраски стандартного и исследуемого раствора. При подсчете необходимо иметь в виду, что полученный результат следует увеличить в 50 раз, так как колориметрируемый раствор получен при разбавлении электролита в 50 раз (5 мл на 250 мл).

Определение кобальта. 5 мл электролита выпаривают с H_2SO_4 (плотность 1,84), как и в предыдущем случае. Фильтрат после отделения металлического золота разбавляют до 250 мл в мерной колбе, и полученный раствор колориметрируют со стандартным раствором $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, содержащим 0,1 г/л Co (в пересчете на металл).

Колориметрирование производят следующим способом: 10 мл фильтрата и отдельно стандартный раствор в таком же количестве помещают в мерные колбы на 100 мл, добавляют 3—5 капель 0,1 н. раствора роданида аммония, затем 3 г пиррофосфата натрия, несколько капель HCl до кислой реакции по лакмусу. Затем добавляют 3—5 г сухого NH_4CNS и 50 мл ацетона, разбавляют до метки водой и сравнивают интенсивность синей окраски стандартного и исследуемого растворов. При расчете полученный результат увеличивают в 50 раз.

48. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава золото — медь и определение состава покрытий

Определение золота и меди. Определение производится теми же способами, что при анализе цианистого электролита золочения.

Определение свободного цианида и карбонатов. Определение производится теми же методами, что и при анализе медного цианистого электролита.

Анализ осадков сплава золото — медь. Для анализа сплав осаждается на пластинку из коррозионно-стойкой стали, с которой покрытие легко снимается. Навеску сплава растворяют в азотной кислоте (1 : 1) при кипячении до полного разложения сплава (отсутствии пузырьков при кипячении). Затем приливают 20 мл воды, подогревают и отфильтровывают остатки сплава через неплотный фильтр, промывают горячей водой 5—6 раз и остаток на фильтре прокаливают в тигле при 500—600 °С в течение 30 мин. Содер-

жимое тигля переносят в стакан на 100 мл, приливают 5 мл HNO_3 (1 : 4) и кипятят до растворения меди из остатка. Затем доливают 20 мл воды, нагревают и отфильтровывают жидкость через неплотный фильтр; остаток золота в стакане еще раз обрабатывают горячей водой и переносят на фильтр. Фильтр с остатком промывают 6—8 раз горячей водой, затем прокаливают в течение 30 мин при 500 °С и взвешивают.

Содержание золота (%) в сплаве подсчитывается по формуле:

$$\text{Au} = 100a/b,$$

где a — масса прокаленного остатка золота, г; b — масса осадка сплава, г.

49. Анализ железистосинеродистого электролита для осаждения сплава серебро — сурьма и определение состава покрытий

Определение хлорида серебра. В коническую колбу емкостью 250 мл отбирают 0,25—0,5 мл электролита (5 мл электролита разводят в мерной колбе на 100 мл и отбирают на анализ 5 или 10 мл), приливают 20 мл серной кислоты (плотность 1,84) и 40 мл азотной кислоты (плотность 1,4), нагревают до полного разложения ферроцианида и роданида калия, т. е. до обильных паров серного ангидрида и получения бесцветного раствора. После охлаждения раствор разбавляют водой до 50—100 мл, добавляют 1 мл железоаммонийных квасцов (140 г квасцов растворяют в 1 л дистиллированной воды и добавляют 10—15 мл HNO_3) и титруют 0,1 н. раствором роданида аммония до появления розовой окраски раствора.

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

$$\text{AgCl} = 200aT/n,$$

где a — количество 0,1 н. раствора роданида аммония, пошедшее на титрование, мл; T — титр 0,1 н. раствора роданида аммония по AgCl (теоретический титр 0,01433 г/мл); n — количество электролита, взятое на анализ, мл.

Определение железистосинеродистого калия. В коническую колбу емкостью 250 мл отбирают 5 мл электролита, приливают 20 мл серной кислоты (плотность 1,84), 10 мл азотной кислоты (плотность 1,4) и нагревают до обильного выделения паров серного ангидрида (до полного разложения роданисто-синеродистого комплекса). Затем колбу с раствором охлаждают до комнатной температуры, приливают 150 мл воды, перемешивают и кипятят. После этого в горячий раствор

при перемешивании приливают 5 %-ный раствор хлорида натрия до прекращения образования осадка. Раствор с осадком кипятят для коагуляции хлорида серебра, осадок отфильтровывают, промывают горячей водой, подкисленной азотной кислотой, собирая фильтрат и промывные воды в колбу 500 мл. В фильтрат после отделения хлорида серебра прибавляют 2—3 г хлорида аммония, приливают 25 %-ный раствор аммиака до появления запаха и кипятят для коагуляции гидрата окиси железа. Полученный осадок отфильтровывают, промывают горячей водой, затем растворяют его на фильтре горячей соляной кислотой (1:1), промывают фильтр 5—6 раз горячей водой, подкисленной соляной кислотой, собирая фильтрат и промывные воды в колбу, в которой велось осаждение железа.

В полученный раствор добавляют 2—3 кусочка металлического цинка (или 0,3 г алюминия) и кипятят до обесцвечивания раствора и растворения металла. Затем колбу с раствором быстро охлаждают, приливают 2—3 мл фосфорной кислоты (плотность 1,7), несколько капель дифеиниламина и титруют 0,05 н. раствором двуххромовокислого натрия до появления сине-фиолетовой окраски раствора, не исчезающей в течение 1—2 мин.

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

$$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O = 7,564aT1000/n,$$

где a — количество 0,05 н. раствора двуххромовокислого калия, израсходованное на титрование, мл; T — титр 0,05 н. раствора двуххромовокислого калия по железу (теоретический титр равен 0,00279), г/л; 7,564 — коэффициент пересчета с железа на железистосинеродистый калий; n — количество электролита, взятое на анализ, мл.

Определение роданида калия. В мерную колбу емкостью 200 мл помещают 5 мл раствора электролита, добавляют 30 мл 20 %-ного раствора сульфата кадмия, волокнистый асбест, дистиллированную воду до метки и перемешивают. В коническую колбу емкостью 250 мл переносят 25 мл фильтрата, добавляют 15 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра, 10 мл азотной кислоты (1:1), 1—2 мл раствора железоаммонийных квасцов (140 г квасцов растворять в 1 л H_2O и добавляют 10—15 мл HNO_3) и титруют 0,1 н. раствором роданида аммония до появления розовой окраски.

Содержание роданида калия (г/л) вычисляют по формуле:

$$KCNS = 1000(15 - ac)0,09718/n,$$

где a — объем роданида аммония, израсходованный на титрование 15 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра, мл; c — соотношение между 0,1 н. растворами нитрата серебра и роданида

аммония; n — количество электролита, взятое на титрование, мл.

Определение калия-нитрата виннокислого. Электролит разводят в мерной колбе, отбирают в стакан емкостью 100 мл аликвотную часть раствора, содержащую 1 мл электролита, приливают 20 мл соляной кислоты (плотность 1,19), осторожно выпаривают раствор до объема 3—4 мл, затем приливают 20 мл воды и вновь выпаривают до объема 3—4 мл. В полученный раствор приливают 20 мл воды, 5 мл соляной кислоты (плотность 1,19), прибавляют 1,5—2 г металлического цинка и нагревают на слабом огне в течение 15—20 мин.

При этом серебро и сурьма восстанавливаются до металлического состояния и выпадают в виде осадка серо-черного цвета. Раствор с осадком фильтруют в коническую колбу емкостью 500 мл, положив кусочек металлического цинка на фильтр, и промывают стакан и фильтр несколько раз горячей водой.

В фильтрат приливают 10 мл серной кислоты (1:1), 10 мл 10 %-ного раствора сульфата марганца, разбавляют горячей водой до 200—250 мл, нагревают до 80—90 °C и титруют 0,1 н. раствором перманганата калия до появления не исчезающей мути двуокиси марганца. Затем добавляют 5 мл 0,1 н. раствора щавелевой кислоты и при 80—90 °C вновь титруют 0,1 н. раствором перманганата калия до появления розовой окраски раствора.

Общее содержание винной кислоты (г/л) в электролите рассчитывают по формуле:

$$C_4H_6O_6 = [a - (cl - a_1)T1000]/n,$$

где a — количество 0,1 н. раствора перманганата калия, израсходованное на титрование осадка двуокиси марганца, мл; c — количество 0,1 н. раствора щавелевой кислоты, прибавленное для растворения осадка двуокиси марганца; l — соотношение между растворами перманганата калия и щавелевой кислоты; a_1 — количество 0,1 н. раствора перманганата калия, израсходованное на титрование избытка щавелевой кислоты, мл; T — титр 0,1 н. раствора перманганата калия по винной кислоте (теоретический титр 0,002251), г/мл; n — количество электролита, взятое на анализ, мл.

Содержание калия-натрия виннокислого (г/л) в электролите рассчитывают по формуле:

$$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O = h_1 - 0,449h_1,88,$$

где h_1 — концентрация винной кислоты в электролите, г; h — концентрация сурьмяновоокислого калия в электролите, г/л; 0,449 — коэффициент пересчета с сурьмяно-виннокислого калия на винную кислоту; 1,88 — коэффициент пересчета с винной кислоты на калий-натрий виннокислый.

Определение сурьяно-виннокислого калия. 10 мл электролита переносят в стакан на 300 мл, приливают 10 мл серной кислоты (плотность 1,84) и выпаривают почти досуха. Раствор после охлаждения разбавляют водой, отфильтровывают от черного осадка в мерную колбу на 250 мл. Фильтрат доливают до метки дистиллированной водой и отбирают 25 мл для анализа. Приливают 10 мл соляной кислоты (плотность 1,19) и кипятят 5—10 мин. Затем охлаждают до 70 °С и прибавляют 2—3 капли метилоранжа. Титруют 0,01 н. раствором калия бромнатово-кислого до обесцвечивания раствора.

Содержание калия сурьяно-виннокислого (г/л) рассчитывают по формуле:

$$K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 1/2H_2O = aT1000/n,$$

где a — количество 0,01 н. раствора калия бромнатово-кислого, израсходованное на титрование, мл; T — титр 0,01 н. раствора бромнатово-кислого калия по сурьяно-виннокислому калию (теоретический титр 0,00167), г/мл; n — количество электролита, взятое на анализ, мл.

Определение карбоната калия. В коническую колбу емкостью 250 мл помещают 25 мл электролита, осаждают карбонат в 50 мл 7 %-ного нитрата бария. Колбу закрывают резиновой пробкой и дают возможность осадку коагулировать в течение 1 ч. Раствор фильтруют через два плотных фильтра и 10 раз промывают осадок прокипяченной и охлажденной дистиллированной водой. Промытый осадок вместе с фильтром опускают в колбу, в которой проводили осаждение, приливают в два приема 30 мл воды, 2 капли метилоранжа и титруют 0,1 н. раствором соляной кислоты до появления красноватой окраски. В конце титрования прибавляют еще 1 каплю метилоранжа.

Содержание карбоната калия (г/л) рассчитывают по формуле:

$$K_2CO_3 = aT1000/n,$$

где a — объем 0,1 н. раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование, мл; T — титр 0,1 н. соляной кислоты по K_2CO_3 (теоретический титр равен 0,006909), г/мл; n — количество электролита, взятое на анализ, мл.

Определение сурьмы в покрытиях. Навеска сплава серебра — сурьма (2—3 г) растворяется в конической колбе на 250 мл в смеси кислот: 9 объемных частей H_2SO_4 (плотность 1,84) и 1 объемная часть HNO_3 (плотность 1,4). Раствор выпаривают до густых паров SO_3 . Затем охлаждают, разбавляют дистиллированной водой, приливают 10 мл соляной кислоты (плотность 1,19), доводят до кипения, охлаждают до 70—80 °С и титруют 0,01 н. раствором $KBrO_3$ в присутствии

метилоранжа до обесцвечивания. Параллельно проводят «холостое» титрование. Содержание сурьмы (%) рассчитывают по формуле:

$$Sb = [(a - b) T 100] / c,$$

где a — количество $KBrO_3$, израсходованное на титрование раствора, мл; b — количество $KBrO_3$, израсходованное на холостое титрование, мл; T — титр 0,01 н. раствора $KBrO_3$ по сурьме (теоретический титр равен 0,0006095), г/мл; c — навеска сплава, г.

50. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава серебро — кадмий и определение состава покрытий

Определение серебра. Серебро определяется теми же методами, что и при анализе серебряного цианистого электролита.

Определение кадмия. Для определения кадмия пользуются объемными методами с применением трилона Б и $K_4Fe(CN)_6$.

Объемный метод с применением трилона Б. В колбу на 250 мл переносят 1 мл электролита, добавляют 1 мл раствора формалина (1 : 3), 100 мл воды, 15 мл буферного раствора (54 г NH_4Cl и 350 мл 25 %-ного аммиака в литре раствора): 0,5—0,7 г индикатора хромогеи черного (0,5 г индикатора в смеси с 100 г $NaCl$) и затем титруют 0,1 н. раствором трилона Б до перехода вишневого окраски в синюю.

Расчет содержания кадмия (г/л):

$$Cd = aT1000/n,$$

где a — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование, мл; T — титр раствора трилона Б, выраженный в г кадмия; n — количество электролита, взятое для титрования, мл.

Титр трилона Б по кадмию устанавливается так же, как для кислого электролита кадмирования, титрованием стандартного раствора кадмия [5 г металлического кадмия растворяется в 50 мл HCl (1 : 1) и доводится водой до 1 л].

Объемный метод титрованием $K_4Fe(CN)_6$. В стакан на 150 мл переносят 5 мл электролита, добавляют 10 мл H_2SO_4 (плотность 1,84), 2 мл HNO_3 (плотность 1,4) и выпаривают для разложения цианидов до появления белых паров SO_3 . Охлажденный раствор разбавляют водой до 50 мл и затем осаждают серебро избытком разбавленной соляной кислоты (1 : 3). Осадок $AgCl$ взбалтывают для коагуляции и отфильтровывают через плотный фильтр. Фильтр

промывают холодной водой, содержащей 1 мл HCl на 100 мл воды.

Фильтрат вместе с промывными водами упаривают до объема 100 мл, добавляют 1 каплю метилоранжа и нейтрализуют раствор 25 %-ным аммиаком до перехода розовой окраски в желтую. Затем приливают 5 мл H₂SO₄ (1:3) и титруют 0,1 н. раствором K₄Fe(CN)₆ с внешним индикатором нитратом урана или потенциометрически (см. анализ цинкового электролита).

Определение содержания свободного цианида. Свободный цианид определяется тем же способом, что и при анализе цианистого цинкового электролита.

Анализ осадков сплава серебро — кадмий. Навеска сплава растворяется в азотной кислоте (1:1), нагревается для удаления окислов азота, разбавляется водой до 50 мл и затем серебро титруется 0,1 н. раствором NH₄CNS в присутствии железоаммонийных квасцов (1 мл насыщенного раствора) до появления розовой окраски. Подсчет содержания серебра (%) производится по формуле:

$$Ag = 100an0,1079 / b,$$

где a — количество раствора NH₄CNS, пошедшее на титрование, мл; n — нормальность раствора NH₄CNS; 0,1079 — коэффициент пересчета на серебро; b — навеска сплава, взятая для анализа, г.

51. Анализ электролита для осаждения латуни и определение состава покрытий

Определение меди и цинка. Медь и цинк определяются объемным комплексометрическим способом или объемно-электролитическим.

Объемный комплексометрический способ. Цинк определяется в отдельной пробе титрованием трилоном Б после добавления раствора формальдегида (см. определение цинка в цианистом цинковом электролите).

Содержание меди определяется по разности после титрования трилоном Б суммы цинка и меди по следующей методике: к 2—5 мл электролита в стаканчике на 100 мл приливают 3 мл серной кислоты (плотность 1,84), 10—15 капель азотной кислоты (плотность 1,4) и упаривают почти досуха. Остаток растворяют в 10—15 мл воды, переливают в коническую колбу на 250 мл, доводят объем раствора до 70—100 мл, добавляют аммиак (1:5) до появления синей окраски, щепотку мурексида и титруют 0,1 н. раствором трилона Б сумму цинка и меди до перехода желто-зеленой окраски в ярко-фиолетовую.

Содержание меди (г/л) подсчитывается по формуле:

$$Cu = aT_{Cu} 100 / n - 0,972A,$$

где a — количество раствора трилона Б, затраченного на титрование суммы меди и цинка, мл; T_{Cu} — титр раствора трилона Б, выраженный в г меди; n — количество электролита, взятое для анализа, мл; A — содержание цинка в электролите, г/л; 0,972 — коэффициент пересчета с Zn на Cu.

Объемно-электролитический способ. В стакан на 200 мл помещают 20 мл электролита, приливают под тягой 5 мл концентрированной H₂SO₄, 3—5 мл HNO₃ (плотности 1,4) и выпаривают для разложения цианидов до появления густых белых паров SO₃. После охлаждения добавляют воду до 100—150 мл, 5—8 капель HNO₃ и определяют медь электролитически в нагретом до 60 °C растворе. После отделения меди в растворе производят определение цинка титрованием K₄Fe(CN)₆ с отделением железа в виде гидроксида, как описано в методике определения цинка в цианистом электролите.

Определение свободного цианида. Содержание свободного цианида определяется теми же способами, что и при анализе цианистого электролита.

Определение свободной щелочи. Свободная щелочь определяется тем же способом, что и при анализе цианистого цинкового электролита.

Определение железа. Осадок Fe(OH)₃ после отделения фильтрата, в котором определяются медь и цинк, промывают горячей водой, затем растворяют в горячей H₂SO₄ (1:5) и далее определение производят любым из методов, приведенных в методике анализа цинкового электролита.

Определение карбонатов. Определение карбонатов производится тем же способом, что и при анализе медного цианистого электролита.

Определение состава покрытий. Сплав осаждается на хромированную стальную пластинку, осадок при этом легко снимается с основы. Состав покрытия может быть определен двумя способами: электролитическим или комплексометрическим.

Электролитический метод. Навеску сплава растворяют в небольшом количестве HNO₃ (1:1), приливают 5 мл H₂SO₄ и выпаривают до появления паров SO₃. Затем раствор охлаждают, остаток растворяют в 100 мл воды, добавляют 5—8 капель HNO₃ (плотности 1,4) и осаждают медь электролитически в нагретом до 60 °C растворе при силе тока 1,5 А. Содержание меди % в сплаве подсчитывается по формуле:

$$Cu = 100a/b,$$

где a — масса меди на сетчатом платиновом катоде, г;
 b — навеска сплава, г.

Содержание цинка подсчитывается по разности.

Комплексонометрический способ. Навеску сплава после растворения и выпаривания с H_2SO_4 , как описано выше, разбавляют 50 мл воды, нейтрализуют NH_3 до запаха, прибавляют 10 мл буферного раствора ($54 \text{ г } NH_4Cl + 350 \text{ мл } NH_4OH$ в литре воды) и вводят по каплям 20 %-ный раствор цианида калия до обесцвечивания пробы и после обесцвечивания еще избыток 3—4 мл KCN . Затем добавляют 20 мл 4 %-ного раствора формалина для разрушения цианидного комплекса цинка и титруют трилоном Б в присутствии 0,5—0,7 г хромогена черного до перехода вишнево-розовой окраски в синюю.

Содержание цинка (%) в покрытии подсчитывается по формуле:

$$Zn = aT_{Zn}100/b,$$

где a — количество раствора трилона Б, затраченное на титрование, мл; T — титр трилона Б, выраженный в г Zn ;
 b — навеска сплава, г.

52. Анализ электролита для осаждения бронзы и определение состава покрытий

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

Йодометрический метод. Пробу, обработанную как указано выше, после охлаждения разбавляют количеством воды, переливают в коническую колбу на 250 мл и далее ведут определение по методике для кислого медного электролита.

Комплексонометрический метод. Пробу электролита (2 мл) после разложения цианидов переносят в коническую колбу на 250 мл, доводят объем раствора до 20 мл, приливают 20 мл 5 %-ного раствора фтористого натрия, нагревают до кипения и после охлаждения нейтрализуют в присутствии 1—2 капель метилроута 10 %-ным раствором гидроксида натрия до появления желтой окраски. Далее приливают аммиак до появления запаха и титруют

трилоном Б, как указано в методике анализа кислого медного электролита (см. объемный трилонометрический метод, прямое титрование).

Электролитический метод. Обработанную для разложения цианидов пробу переносят в стакан на 100 мл, разбавляют 10—20 капель азотной кислоты и далее проводят определение электролитически при температуре электролита не выше 40 °С. Методика определения и расчеты приведены при анализе кислого медного электролита.

Определение олова. Для определения олова используют объемный способ. В стакан на 150 мл помещают 5 мл электролита и добавляют 5—10 мл перекиси водорода. По окончании бурной реакции приливают 10 мл H_2SO_4 (плотность 1,84) и выпаривают до появления густых белых паров SO_3 . После охлаждения и небольшого разбавления раствор выливают в коническую колбу на 250 мл и добавляют 100 мл соляной кислоты (1 : 1) и 3—5 кусочков металлического алюминия. При этом происходит быстрое выделение контактной меди и раствор обесцвечивается. После этого в колбу бросают 15—20 пластинок металлического свинца, закрывают воронкой или водяным затвором и умеренно кипятят в течение 1—1,5 ч. Затем раствор охлаждают в токе CO_2 и титруют йодом, как описано при определении общего содержания олова в стандартном растворе.

Определение свободной щелочи. Свободная щелочь определяется по методике для цианистого цинкового электролита.

Определение свободного цианида. Свободный цианид определяется тем же методом, что и при анализе медного цианистого электролита.

Определение состава покрытий. Для контроля состава бронзового покрытия производится его осаждение на контрольной стальной хромированной пластинке. При этом покрытие легко снимается с основы. Навеску покрытия 0,5—1 г растворяют в стаканчике на 150 мл в 2—5 мл HNO_3 (1 : 1). После окончания бурной реакции раствор кипятят для удаления окислов азота, разбавляют горячей водой и отстаивают в течение 2—3 ч в теплом месте для созревания осадка. Затем осадок отфильтровывают через плотный фильтр, промывают горячей водой и прокаливают в виде SnO_2 . Для пересчета на олово масса прокаленного осадка умножается на коэффициент 0,787. К фильтрату после отделения олова добавляют 5 мл H_2SO_4 (плотность 1,84) и производят электроаналитическое определение меди.

53. Анализ цианистых электролитов для осаждения сплавов цинк — олово, кадмий — олово и определение состава покрытий

Определение олова. Олово определяется с помощью двух методов: весового и объемного.

Весовой метод. Определение производится тем же способом, что и при анализе станнатного электролита. Фильтрат сохраняется для определения цинка или кадмия.

Объемный метод. В стакан на 150 мл помещают 5 мл электролита, добавляют 5 мл 30 %-ного H_2O_2 , 10 мл H_2SO_4 (плотность 1,84) и выпаривают до появления паров SO_3 . После охлаждения раствор немного разбавляют и переливают в коническую колбу на 250 мл. Затем приливают 100 мл HCl (1:1), опускают в раствор 10—15 очищенных пластинок свинца и далее определение ведут, как при анализе станнатного электролита.

Определение цинка или кадмия. Для определения цинка или кадмия используют объемный способ с титрованием $K_4Fe(CN)_6$ или с применением трилона Б.

Объемный способ с титрованием $K_4Fe(CN)_6$. Цинк или кадмий в электролите определяются после отделения олова в виде метаоловянной кислоты, как описано выше (см. весовой способ определения олова). Фильтрат после отделения осадка SnO_2 и промывные воды собирают в колбу на 250 мл, добавляют 1 каплю метилоранжа и нейтрализуют 25 %-ным аммиаком до перехода красной окраски в желтую. Затем приливают 5 мл H_2SO_4 (1:3) и титруют 0,1 н. раствором $K_4Fe(CN)_6$ с внешним индикатором нитрата урана или потенциометрическим способом, как описано при анализе кислого цинкового электролита.

Объемный способ с применением трилона Б. В стаканчик на 100 мл помещают 5 мл электролита, приливают 10 мл HCl (1,19) и 10 мин кипятят для разложения цианидов. Затем пробу переливают в коническую колбу на 250 мл, добавляют 20 мл воды и 20 мл 5 %-ного раствора NaF и кипятят 2—3 мин. После охлаждения приливают точно отмеренный 0,1 н. раствор трилона Б в количестве, необходимом для связывания всего кадмия или цинка, с избытком в 3—5 мл. Затем пробу нейтрализуют 10 %-ным раствором $NaOH$ в присутствии 1 капли метилоранжа до появления желтой окраски, добавляют 10 мл буферной смеси (54 г NH_4Cl + 350 мл 25 %-ного раствора NH_4OH), 0,5 г индикатора хромогена черного, воды до 200 мл и титруют избыток трилона Б 0,1 н. раствором $ZnSO_4$ до перехода синей окраски в фиолетовую.

Подсчет содержания цинка или кадмия (г/л) производят по формуле:

$$Zn \text{ или } Cd = [(a - lb) T 1000] / n,$$

где a — количество прилитого раствора трилона Б, мл; b — количество раствора $ZnSO_4$, необходимое для обратного титрования, мл; l — соотношение между растворами $ZnSO_4$ и трилона Б; T — титр раствора трилона Б, выраженный в г

Cd или Zn ; n — количество электролита, взятое на титрование, мл.

Титр раствора трилона Б устанавливается по стандартным растворам $ZnSO_4$ или $CdSO_4$.

Определение содержания свободного и общего цианида. Анализ производят по методике, приведенной для цианистого цинкового электролита.

Определение свободной щелочи. Свободная щелочь определяется по методике для цианистого цинкового электролита.

Определение состава покрытий. Для анализа сплав осаждаются на стальную хромированную пластинку. Содержание олова в сплаве определяют по методу, приведенному при анализе бронзовых покрытий.

54. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава цинк — кадмий и определение состава покрытий

Определение кадмия и цинка. Кадмий и цинк определяются различными методами.

Объемный метод с титрованием $K_4Fe(CN)_6$. Пробу электролита (5 мл) после добавления 5 мл H_2SO_4 (плотность 1,84) и 1—2 мл HNO_3 (плотность 1,4) нагревают для разложения цианидов до появления белых паров SO_3 . Охлажденный раствор разбавляют небольшим количеством воды и выливают небольшими порциями при помешивании в мерную колбу на 200 мл, содержащую 50 мл 40 %-ного раствора $NaOH$ и 10 мл 20 %-ного раствора NH_4Cl . После выпадения осадка $Cd(OH)_2$ раствор доливают водой до метки, перемешивают и отфильтровывают через сухой фильтр в сухую колбу. Фильтрат сохраняют для определения цинка. Осадок $Cd(OH)_2$ промывают водой и затем растворяют на фильтре в горячей HCl (1:3), нейтрализуют аммиаком в присутствии метилоранжа, доводят объем раствора до 100 мл, приливают 5 мл HCl (1:2) и титруют раствором $K_4Fe(CN)_6$, как при анализе кадмиевого электролита. Цинк определяется в фильтрате после отделения $Cd(OH)_2$. Берут 100 мл фильтрата (2,5 мл электролита), подкисляют серной кислотой (1:3) и титруют $K_4Fe(CN)_6$, как описано при анализе цинкового электролита.

Объемный метод с применением трилона Б. После разделения кадмия и цинка щелочным способом, как описано выше, анализ может быть закончен титрованием этих металлов трилометрическим способом. Осадок $Cd(OH)_2$ после промывания растворяют в горячей HCl (1:3), нейтрализуют аммиаком в присутствии метилоранжа, доводят объем раствора водой до 50 мл, приливают

10 мл аммиачного буферного раствора (54 г NH_4Cl + 350 мл NH_4OH в 1 л), 0,5 г хромогена черного и титруют трилоном Б до перехода вишневой окраски в синюю, как при анализе кислого кадмиевого электролита.

Для определения цинка 100 мл фильтрата (25 мл электролита, полученного после отделения $\text{Cd}(\text{OH})_2$ подкисляют серной кислотой (1:3) в присутствии метилоранжа, затем добавляют 10 мл того же аммиачного буферного раствора, 0,5 г хромогена черного и титруют трилоном Б, как описано при анализе кислого цинкового электролита.

Объемный метод с применением трилона Б без разделения цинка и кадмия. Взятые с разбавлением 2 мл электролита переносят в стакан на 100 мл, добавляют 5 мл H_2SO_4 (плотность 1,84) и 1 мл HNO_3 (плотность 1,4) и выпаривают почти досуха. После охлаждения остаток разбавляют небольшим количеством воды, переносят в коническую колбу на 250 мл и добавляют 5 мл HCl (1:5). Полученный раствор нейтрализуют аммиаком до слабощелочной реакции по лакмусовой бумаге, прибавляют 10 мл аммиачного буферного раствора (350 мл аммиака и 54 г NH_4Cl в 1 л) и охлаждают. Затем прибавляют индикатор хромоген черный ET-00 и титруют 0,1 н. раствором трилона Б до перехода фиолетовой окраски раствора в синюю. Далее к пробе прибавляют 50 мл 5 %-ного раствора диэтилдитиокарбамината натрия, перемешивают, прибавляют еще некоторое количество индикатора и титруют в присутствии выпавшего осадка 0,1 н. раствором хлористого магния до появления фиолетовой окраски.

Расчет содержания кадмия и цинка (г/л) производят по формуле:

$$\text{Cd} = a l T_{\text{Cd}} 1000 / n;$$
$$\text{Zn} = (b - a l) T_{\text{Zn}} 1000 / n,$$

где a — количество раствора MgCl_2 , пошедшее на титрование, мл; b — количество раствора трилона Б, пошедшее на титрование суммы кадмия и цинка, мл; l — соотношение между растворами хлористого магния и трилона Б; T_{Cd} — титр раствора трилона Б, выраженный в г Cd; T_{Zn} — титр раствора трилона Б, выраженный в г Zn; n — количество электролита, взятое на титрование, мл.

Определение свободной щелочи, свободного цианида и общего содержания цианидов. Определение производится по методике, описанной при анализе цианистого цинкового электролита.

Определение состава покрытий. Для анализа на состав сплав осаждают на хромированную пластинку или пластинку из коррозионно-стойкой стали 1X18H9T. Навеску сплава

(0,5 г) растворяют в азотной кислоте (1:1), добавляют 3—5 мл H_2SO_4 (плотность 1,84) и упаривают до появления паров SO_3 . Затем определение ведут одним из методов, описанных выше при анализе электролиза.

55. Анализ электролита для осаждения сплава олово — висмут и определение состава покрытий

Двухвалентное олово определяют йодометрическим методом, изложенным для определения олова (II) в электролите кислого лужения. Расчет содержания закисного сульфата олова представлен там же.

Определение свободной серной кислоты выполняют ацидометрическим методом, изложенным для определения свободной серной кислоты в электролите кислого лужения. Теоретический титр 0,5 н. гидроксида натрия по серной кислоте равен 0,02450 г/мл.

Определение нитрата висмута методом колориметрического титрования. Отбирают 0,2—0,5 мл электролита (в зависимости от содержания нитрата висмута) микропипеткой в мерный цилиндр с притертой пробкой емкостью 50 мл, добавляют 15 мл соляной кислоты (1:1), 5 мл 10 %-ного раствора тиомочевины, 5 мл 20 %-ного раствора йодида калия, 3 мл 4 %-ного раствора фторида натрия, разбавляют водой до метки, закрывают пробкой и перемешивают. В другой цилиндр емкостью 50 мл вводят те же реактивы в количествах и последовательности, предусмотренных для испытуемой пробы (при анализе электролита добавляют еще 0,5 мл 0,5 %-ного раствора ОП-10 или ОП-7) и при перемешивании добавляют по каплям из микробюретки стандартный раствор висмута до уравнивания окраски с окраской испытуемого раствора. Содержание соли висмута (г/л) подсчитывается по формуле:

$$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 1000va2,321/n,$$

где v — количество стандартного раствора висмута, израсходованного на уравнивание окраски, мл; a — содержание висмута в 1 мл стандартного раствора, г; n — количество электролита, взятого для анализа, мл; 2,321 — коэффициент пересчета с висмутом на нитрат висмута.

Определение металлического висмута в покрытии. Определенную навеску сплава растворяют в концентрированной азотной кислоте, кипятят в течение часа, затем дают остыть и отфильтровывают метаоловянную кислоту. Фильтрат упаривают почти досуха и затем растворяют в небольшом количестве подкисленной воды серной кислотой. К этому раствору приливают 10 мл 20 %-ного раствора тиомочевины и в мерной колбе доводят до 100 мл. В зависимости

от содержания висмута раствор может иметь окраску от бледно-желтой до желтой. Этот раствор калориметрируют на фотоэлектрокалориметр. По калибровочной кривой определяют количество висмута.

56. Анализ электролита для осаждения сплава никель — олово

Определение никеля. Комплексонометрический метод (вариант 1). Метод основан на образовании комплекса никеля с трилоном Б и титровании избытка трилона Б сульфатом цинка в присутствии хрома темно-синего. Предварительно олово окисляют до четырехвалентного перекисью водорода и связывают в лимоннокислый комплекс.

К 10 мл электролита в мерной колбе емкостью 100 мл добавляют 5 мл соляной кислоты (1:1), разбавляют до метки водой и отбирают аликвотную часть 10 мл в коническую колбу емкостью 250 мл. Добавляют 20 мл воды, 5 мл соляной кислоты (1:1), 6—8 капель 30 %-ной перекиси водорода и кипятят 20 мин. Раствор охлаждают, добавляют 10 мл 50 %-ного раствора цитрата натрия, 25—30 мл трилона Б и медленно нейтрализуют аммиаком (10 %-ным) по бумаге конго до окрашивания ее в красный цвет. Вводят 15 мл аммиачного буферного раствора и титруют избыток трилона Б сульфатом цинка в присутствии 7—8 капель хрома темно-синего до перехода окраски раствора из синей в фиолетово-красную. Теоретический титр 0,1 н. трилона Б по никелю равен 0,002935 г/л.

Расчет содержания хлорида никеля (г/л) производится по формуле:



где А — содержание никеля, г-ион/л; 4,05 — коэффициент пересчета с никеля на хлорид никеля.

Комплексонометрический метод (вариант 2). Помещают 10 мл разбавленного в 10 раз электролита (1 мл исходного) в коническую колбу емкостью 250 мл, прибавляют 20 мл воды, кипятят 1—2 мин, добавляют 6—8 капель 30 %-ной перекиси водорода и снова кипятят 5 мин. Раствор охлаждают, приливают 5 мл винной кислоты и аммиак до окрашивания раствора в синий цвет. Добавляют 15 мл аммиачного буферного раствора 30 мл воды и титруют трилоном Б в присутствии 0,2 г мурексида до перехода окраски раствора из желтой в красно-фиолетовую или 8—10 капель сульфарсена до перехода окраски из розовато-сиреневой в зеленую.

Расчет содержания хлорида никеля представлен в методике определения никеля в данном электролите (вариант 1).

Хлорид олова определяют по методике йодометрического определения общего содержания олова в электролите кислого

лужения. Коэффициент пересчета с олова на хлорид олова равен 1,911.

Определение фтористого аммония ацидиметрическим методом. Метод основан на взаимодействии формальдегида с аммонийной группой в нейтральной среде с образованием уротропина. Выделившуюся фтористо-водородную кислоту оттитровывают гидроксидом натрия. Помещают 5 мл электролита в мерную колбу емкостью 200 мл, добавляют 50 мл воды 4—5 капель метилового красного, 20 %-ный гидроксид до образования мути и 10 мл избытка его (краска раствора фиолетовая). Разбавляют до метки водой и фильтруют через сухой фильтр в сухую мерную колбу емкостью 100 мл, отбрасывая первую порцию фильтрата. Переносят 100 мл отбрасываемого фильтрата в коническую колбу емкостью 250 мл и нейтрализуют 1 н. соляной кислотой до перехода окраски раствора в желтую и 1 н. гидроксидом натрия до фиолетовой окраски раствора. Затем нейтрализуют 0,1 н. растворами гидроксида натрия и соляной кислоты до желтой окраски раствора. Прибавляют 10 мл формальдегида (при расчете вводят поправку на его нейтрализацию), 5—7 капель фенолфталеина и титруют гидроксидом натрия до не исчезающей в течение 30 с малиново-красной окраски раствора. Теоретический титр 0,1 н. гидроксида натрия по фториду аммония равен 0,003704 г/мл.

Определение фтора. Весовой метод. Метод основан на осаждении фтора хлоридом кальция в уксуснокислой среде в виде фторида кальция, прокаливании и взвешивании осадка. Предварительно олово отделяют аммиаком. Отбирают 20 мл электролита в мерную колбу емкостью 250 мл, добавляют 5 мл соляной кислоты (плотность 1,19) и разбавляют водой до метки. Отбирают в стакан емкостью 300 мл 50 мл раствора (4 мл исходного раствора), добавляют аммиак до образования осадка и 20 мл избытка его. Через 30 мин отфильтровывают осадок через фильтр «синяя лента» и промывают 2—3 раза водой. К фильтрату добавляют 5—6 капель фенолфталеина, азотную кислоту (1:1) до появления розовой окраски раствора, 5 г карбоната аммония и упаривают до 50—60 мл. Осадок отфильтровывают и промывают теплой водой. В фильтрат добавляют 5 мл уксусной кислоты (1:1), нагревают до кипения и прибавляют 50 мл 20 %-ного горячего хлорида кальция, немного беззольной бумажной кашицы и выдерживают в теплом месте 2 ч. Осадок фильтруют через фильтр «синяя лента», промывают водой, переносят в платиновую чашку, сушат, озоляют и прокалывают. К остатку добавляют 10 мл уксусной кислоты (1:1), выпаривают досуха, вводят 10—15 мл горячей воды, фильтруют через фильтр «синяя лента» и промывают 2—3 раза осадок горячей водой. Фильтр переносят в платиновую

чашку, сушат, озоляют, прокалывают и взвешивают.

Расчет общего содержания фтора производят аналогично определению общего содержания сульфатов в электролите полиэтиленполиамминового меднения весовым методом. Коэффициент пересчета с фторида кальция на фтор равен 0,4867.

Объемный метод. Метод основан на взаимодействии фторида с солью алюминия при pH 3,5—4,5 в присутствии арсеназо I.

Комплекс алюминия с арсеназо I разрушается и образуется более устойчивый бесцветный фторидный комплекс. В точке эквивалентности наблюдается переход оранжевой окраски раствора в фиолетовую. Предварительно никель и олово осаждают хлоридом бария в щелочной среде.

Помещают 10 мл разбавленного в 10 раз электролита в мерную колбу емкостью 500 мл, добавляют 50 мл 20 %-ного гидроксида натрия, 50 мл 20 %-ного раствора хлорида бария, разбавляют до метки водой и оставляют на 2 ч. Раствор фильтруют через сухой фильтр в сухую коническую колбу емкостью 500 мл, отбирают 10 мл в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют до метки водой. Переносят 20 мл фильтрата в коническую колбу емкостью 250 мл, добавляют 50 мл воды и 1,5 мл (точно) арсеназо I, при этом раствор окрашивается в фиолетовый цвет. Раствор нейтрализуют 2 %-ной соляной кислотой (по каплям) до изменения цвета на оранжевый. От одной капли 2 %-ного гидроксида натрия раствор должен окрашиваться в фиолетовый цвет, от одной капли соляной кислоты — в оранжевый. К раствору прибавляют 10 мл ацетатного буферного раствора (pH 3,5), нагревают до кипения и сразу титруют из микробюретки нитратом алюминия (0,01 M) до появления фиолетовой окраски. Содержание фтора рассчитывают аналогично определению сульфата меди комплексонометрическим методом в электролите кислого меднения.

Фотоколориметрический метод. Метод основан на взаимодействии алюминона (ауринтрикарбоксилата аммония) в слабокислой среде (pH 5) с алюминием с образованием внутрикислотного соединения красно-бурого цвета и обесцвечивании фтором образовавшегося раствора окрашенного лака. Оптическую плотность раствора измеряют на фотоколориметре.

К 5 мл электролита в мерной колбе емкостью 500 мл добавляют 10 мл соляной кислоты (1:1), разбавляют до метки водой и отбирают 2—10 мл раствора в мерную колбу емкостью 50 мл. Добавляют точно 5 мл стандартного раствора алюминия и нейтрализуют гидроксидом натрия по бумаге конго до окрашивания индикаторной бумаги в фиолетовый цвет. Добавляют 20 мл ацетатного буферного раствора

(pH 5), 2 мл алюминона и разбавляют до метки водой. Через 30 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре с зеленым светофильтром в кювете с толщиной слоя жидкости 10 мм. Содержание фтора определяют по калибровочному графику.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 50 мл вводят с интервалом 0,5 мл от 1 до 5 мл стандартного раствора фторида натрия (0,08 мг F в 1 мл раствора), добавляют все реактивы, предусмотренные ходом анализа, и измеряют оптическую плотность раствора. По полученным значениям оптической плотности и соответствующим им содержаниям фтора строят калибровочный график.

Расчет содержания фторида натрия (г/л) производится по формуле:

$$\text{NaF} = (b - c \cdot 0,5133) \cdot 2,21,$$

где b — общее содержание фтора, г/л; c — содержание фторида аммония, г/л; 0,5133 — коэффициент пересчета с фторида аммония на фтор; 2,21 — коэффициент пересчета с фтора на фторид натрия.

57. Анализ электролита для осаждения сплава никель — вольфрам

Сернистый никель определяют комплексонометрическим методом, изложенным для определения сернистого никеля в электролите никелирования.

Определение вольфрама фотоколориметрическим методом. Метод основан на образовании в солянокислой среде растворимого комплексного соединения вольфрама (V) с роданидом, окрашенного в желтый цвет. Вольфрам (VI) восстанавливается хлоридом олова (II). Оптическую плотность окрашенного раствора измеряют на фотоколориметре.

Помещают 1 мл разбавленного в 10 раз электролита колбу емкостью 100 мл, разбавляют водой до метки и отбирают 5—20 мл раствора (в зависимости от содержания W) в мерную колбу емкостью 50 мл. Добавляют 5 мл 20 %-ного раствора роданида калия, 20 мл соляной кислоты (плотность 1,19), 10 капель хлорида олова 50 г [$\text{SnCl}_2 + 50 \text{ мл HCl (1:1)}$ на 250 мл H_2O], разбавляют до метки соляной кислотой и через 20 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре с синим светофильтром в кювете с толщиной слоя жидкости 50 мм. Содержание вольфрама находят по калибровочному графику.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 25 мл помещают с интервалом в 2 мл от 2 до 8 мл стандартного раствора вольфрама (0,2 мг W

в 1 мл раствора), добавляют по 5 мл 20 %-ного раствора роданида калия, по 10 мл соляной кислоты, по 10 капель хлорида олова и разбавляют соляной кислотой до метки. Через 20 мин измеряют оптическую плотность растворов.

Расчет содержания вольфрамата натрия (г/л) производят по формуле:

$$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 0,897 A,$$

где A — содержание вольфрама, г-ион/л; 0,897 — коэффициент пересчета с вольфрама на вольфрамат натрия.

Определение лимонной кислоты комплексонометрическим методом. Метод основан на взаимодействии кальция с лимонной кислотой с образованием осадка цитрата кальция. Осадок растворяют соляной кислотой и определяют кальций комплексонометрически при рН 10—11 с эриохромом черным Т. Для получения более четкого перехода окраски в точке эквивалентности в раствор добавляют комплексонат магния. В результате вытеснения кальцием магния переход окраски индикатора более отчетлив; конец титрования устанавливается по исчезновению из раствора ионов магния. Предварительно вольфрам осаждают в виде вольфрамовой кислоты.

Отбирают 25 мл электролита в коническую колбу емкостью 250 мл, добавляют 20 мл соляной кислоты (1:1), 50 мл воды, 4 мл азотной кислоты (1:1), прикрывают колбу часовым стеклом, нагревают до кипения и выдерживают при 80—90 °С 25—30 мин. После охлаждения раствор с осадком переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, разбавляют до метки 1 %-ной соляной кислотой и фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу. Помещают 50 мл фильтра в коническую колбу емкостью 250 мл, добавляют 10 мл (точно) 25 %-ного раствора хлорида кальция, нейтрализуют аммиаком (1:1) по лакмусу и добавляют 5—6 капель избытка аммиака. Раствор нагревают до кипения и после начала образования осадка кипятят еще 5 мин. Осадок выдерживают в теплом месте 20—30 мин, фильтруют через фильтр «белая лента» и промывают горячей водой. Осадок цитрата кальция растворяют на фильтре в горячей соляной кислоте (1:1), промывают фильтр 4—5 раз горячей водой, собирая фильтрат и промывные воды в мерную колбу емкостью 250 мл, после чего охлаждают и разбавляют до метки водой. Отбирают 50 мл раствора в коническую колбу емкостью 250 мл и нейтрализуют гидроксидом натрия по метиловому оранжевому до появления желтой окраски. Добавляют 3 мл аммиачного буферного раствора, 1 мл (точно) комплексоната магния (0,1 М), 0,2 г эриохрома черного Т и титруют 0,1 н. трилоном Б до перехода вишнево-красной окраски раствора в синюю.

Содержание лимонной кислоты (г/л) определяют по формуле:

$$\text{Лимонная кислота} = 1000v0,002K3,496/n,$$

где v — количество 0,1 н. трилона Б, израсходованного на титрование, мл; 0,002 — теоретический титр 0,1 н. трилона Б по кальцию; K — коэффициент нормальности 0,1 н. трилона Б; 3,496 — коэффициент пересчета с кальция на лимонную кислоту; n — количество электролита, взятое для анализа, мл.

58. Анализ электролита для осаждения сплава никель — фосфор

Определение никеля. Определение никеля производится теми же способами, как при анализе обычного никелевого электролита, но перед анализом проба электролита предварительно кипятится с 5 мл HNO_3 (плотность 1,4) в течение 5—10 мин для разложения гипофосфита.

Определение содержания гипофосфита натрия. В коническую колбу с притертой пробкой емкостью 250 мл помещают 5 мл электролита, разбавляют водой до 30 мл и приливают 50 мл 0,1 н. раствора бромид-бромата, 10 мл 4 н. HCl и оставляют при температуре не выше 15 °С на 3 ч. Затем добавляют 2 г KI , и через 10 мин оттитровывают выделившийся йод гипосульфитом (0,1 н.) с крахмалом в качестве индикатора.

Содержание гипофосфита (г/л) подсчитывается по формуле:

$$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = (a - lb)n26,5/n - 1,02A,$$

где a — количество раствора бромид-бромата, прилитое для определения, мл; b — количество раствора гипосульфита, пошедшее на обратное титрование, мл; l — соотношение между растворами бромид-бромата и гипосульфита; n — нормальность раствора бромид-бромата; 26,5 — пересчет на гипофосфит натрия; n — количество электролита, взятое на титрование, мл; A — содержание NaH_2PO_3 , г/л.

Раствор бромид-бромата (0,1 н.) готовят следующим образом: 2,78 г химически чистого KBrO_3 и 10 г химически чистого бромид калия растворяют в 1 л воды. Для установления нормальности и соотношения с раствором гипосульфита 25 мл приготовленного раствора помещают в колбу с притертой пробкой, прибавляют 2 г йодида калия, 20 мл H_2SO_4 (плотность 1,11) и через 10 мин выделившийся йод оттитровывают гипосульфитом.

Расчет нормальности раствора и соотношения с раствором гипосульфита производят по формулам:

$$N_{\text{KBrO}_3} = bN_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}/a; \quad l = a/b,$$

где $n_{\text{КВrO}_3}$ — нормальность раствора бромид-бромата; $n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ — нормальность раствора гипосульфита; b — количество гипосульфита, пошедшее на титрование, мл; a — количество раствора бромид-бромата, взятое для определения, мл; l — соотношение между раствором бромид-бромата и гипосульфита.

Определение содержания фосфата H_3PO_4 . Содержание фосфата подсчитывается по разности, после определения всего фосфора в электролите в виде PO_4^{3-} . Определение ведется следующим образом: 2 мл электролита, взятых с разбавлением, помещают в коническую колбу на 250 мл, добавляют 50 мл воды, 5 мл HNO_3 (плотность 1,4) и 10 мл раствора KMnO_4 (5 %). Смесь кипятят в течение 10 мин, для окисления H_3PO_2 добавляют по каплям HCl (1 : 4) до разрушения перманганата, что обнаруживается по обесцвечиванию жидкости. Затем добавляют 1 г NH_4NO_3 , нагревают до кипения и прибавляют 50 мл молибденово-аммонийной жидкости при температуре не выше 60 °С. Колбу энергично взбалтывают до полного выпадения желтого осадка $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$. После отстаивания осадок отфильтровывают, колбу и фильтр промывают раствором Na_2SO_4 . Фильтр с осадком переносят в колбу для титрования и приливают избыток титрованного раствора NaOH (0,1 н.) до полного растворения желтого осадка. Избыток щелочи оттитровывают 0,1 н. раствором H_2SO_4 в присутствии фенолфталеина.

Подсчет общего содержания PO_4^{3-} (г/л) производят по формуле:

$$\text{PO}_4^{3-} = (a - bl) T_{\text{PO}_4} 1000/n,$$

где a — количество раствора NaOH , прилитое для определения, мл; b — количество раствора H_2SO_4 , пошедшее на обратное титрование, мл; l — соотношение между растворами NaOH и H_2SO_4 ; T_{PO_4} — титр раствора NaOH , выраженный в PO_4 ; n — количество электролита, взятое для анализа, мл.

Молибденово-аммонийная жидкость готовится следующим образом: 50 г $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ растворяют в 100 мл аммиака (плотность 0,96) и осторожно приливают раствор в азотную кислоту плотностью 1,2 (750 мл). Смесь нагревают до 75 °С и после отстаивания в течение нескольких дней фильтруют.

Определение фосфита NaH_2PO_3 . В колбу с притертой пробкой помещают 3 мл электролита, приливают 50 мл воды, приблизительно 10 мл 0,1 н. раствора борнокислого аммония (20 г H_3BO_3 растворяют в 170 мл 10 %-ного аммиака и доливают водой до 1 л) и точно отмеренный избыток 0,1 н. раствора йода. Пробу выдерживают 2 ч, добавляют 20 мл 10 %-ного раствора уксусной кислоты и оттитровывают избыток йода 0,1 н. раствором гипосульфита в присутствии крахмала до обесцвечивания.

Содержание фосфита натрия (г/л) подсчитывают по формуле:

$$\text{NaH}_2\text{PO}_3 = (a - lb) n 52/n,$$

где a — количество прилитого раствора йода, мл; b — количество гипосульфита, пошедшее на обратное титрование, мл; l — соотношение между растворами йода и гипосульфита; n — нормальность раствора йода; 52 — коэффициент пересчета на NaH_2PO_3 ; n — объем электролита, взятого для анализа.

Определение железа. В коническую колбу на 250 мл переносят 10 мл электролита, добавляют 20 мл воды, 10 мл HCl (плотность 1,19) и 3 мл HNO_3 (плотность 1,4) и кипятят для окисления H_3PO_2 до тех пор, пока раствор не упарится до объема 15—20 мм. Затем добавляют 30 мл воды, 20 мл 10 %-ного раствора NH_4Cl и производят осаждение железа аммиаком. Далее определение ведут любым из способов, приведенных в методике анализа цинкового электролита.

59. Анализ электролита для осаждения сплава железо — фосфор

Определение сульфата железа (II) выполняют йодометрическим методом, изложенным для определения железа в электролите аммиакатно-хлористого цинкования. Предварительно лимонную кислоту разрушают выпариванием пробы с концентрированной серной кислотой. Титрование проводят 0,1 н. гипосульфитом натрия. Отбирают 20 мл разбавленного в 10 раз электролита (2 мл исходного) в стакан емкостью 300 мл, добавляют 10 мл серной кислоты (плотность 1,84) и выпаривают до густых белых паров. После охлаждения добавляют к раствору 50 мл соляной кислоты и кипятят до растворения солей. Вводят 1—2 мл азотной кислоты и продолжают по указанной методике. Теоретический титр 0,1 н. гипосульфита натрия по железу равен 0,005595 г/мл; коэффициент пересчета с железа на сернокислое железо (II) — 4,978.

Определение фосфорноватисто-кислого натрия выполняют броматометрическим методом, изложенным для определения гипофосфита натрия в растворах химического никелирования. Предварительно железо осаждают гидрофосфатом аммония в виде фосфорнокислого железа.

Аликвотную часть 10 мл (2 мл исходного электролита) отбирают в стакан емкостью 100 мл, прибавляют 15 мл 10 %-ного двузамещенного фосфата аммония, осадок отфильтровывают, промывают 2 раза холодной водой, собирая фильтрат и промывные воды в коническую колбу емкостью 250 мл (осадок отбрасывают). Добавляют 10 мл 4 н. серной кислоты и продолжают анализ по указанной методике.

Содержание (г/л) гипофосфита натрия определяется по формуле:

$$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = vCv_10,00265K1000/n,$$

где v — количество 0,1 н. бромид-бромата калия, мл; v_1 — количество 0,1 н. тиосульфата натрия, израсходованного на титрование избытка йода, мл; C — соотношение концентраций 0,1 н. растворов тиосульфата натрия и бромид-бромата калия; 0,00265 — теоретический титр 0,1 н. тиосульфата натрия по гипофосфиту натрия; K — коэффициент нормальности 0,1 н. тиосульфата натрия; n — количество исходного раствора, взятого для анализа, мл.

Определение хлорида натрия аналогично роданометрическому методу определения хлорида в электролите аммиакатно-хлористого цинкования. Разбавляют 10 мл электролита в мерной колбе водой до 250 мл и отбирают аликвоту 25 мл (1 мл исходного электролита). Теоретический титр 0,05 н. AgNO_3 по NaCl равен 0,002922 г/мл.

Определение свободной лимонной кислоты ацидиметрическим методом. Метод основан на титровании свободной лимонной кислоты щелочью в присутствии метилового красного. К 5 мл электролита в конической колбе емкостью 250 мл добавляют 100 мл воды, 4—5 капель индикатора метилового красного и титруют 0,1 н. гидроксидом натрия до перехода окраски раствора из розовой в зеленую.

Расчет представлен в методике определения свободной серной кислоты в электролите кислого меднения. Теоретический титр 0,1 н. гидроксида натрия по лимонной кислоте равен 0,0070 г/л.

1. **Блестящие электролитические покрытия.** Вильнюс: Минтис, 1969. 613 с.
2. **Бондарь В. В., Гринина В. В., Павлов В. Н.** Итоги науки и техники. Электрохимия. Электроосаждение сплавов. М.: ВИНТИ, 1980, т. 16, 332 с.
3. **Виноградов С. Н.** Электроосаждение сплавов палладия. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1978. 92 с.
4. **Вячеславов П. М., Шмелева Н. М.** Контроль электролитов и покрытий. Л.: Машиностроение, 1985. 98 с. (Б-чка гальванотехника. Изд. 5, Вып. 11).
5. **Гальванические процессы:** Каталог. ИХХТ АН ЛитССР, Черкассы, 1983.
6. **Гальванотехника благородных и редких металлов / П. М. Вячеславов, С. Я. Грилихес, Г. К. Буркат и др.** Л.: Машиностроение, 1970. 248 с.
7. **Делимарский Ю. К.** Электролиз. Теория и практика. Киев: Техника, 1982. 163 с.
8. **Инженерная гальванотехника в приборостроении.** М.: Машиностроение, 1977. 512 с.
9. **Исследования в области осаждения металлов.** — В кн.: Материалы XIX респ. конф. электрохимиков ЛитССР. Вильнюс: Дом техники Лит. НТО, 1983, с. 191—209.
10. **Комплексные электролиты в гальванотехнике / Б. А. Пурри, В. А. Цера, Э. А. Озола и др.** Рига: Лиесма, 1978. 264 с.
11. **Кудрявцев Н. Т.** Электролитические покрытия металлами. М.: Химия, 1979. 351 с.
12. **Орехова В. В., Андрущенко Ф. К.** Полилигандные электролиты в гальваностегии. Харьков: Вища школа, 1979. 143 с.
13. **Ротинян А. Л., Тихонов К. И., Шошина И. А.** Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1981. 300 с.
14. **Теория и практика электроосаждения металлов и сплавов.** Приволжское ки. изд-во, 1976. 111 с.
15. **Успехи теории и технологии нанесения гальванопокрытий сплавами.** Уфа: ЧДНТП, 1977. 81 с.
16. **Электролитические сплавы / Н. П. Федотьев, Н. Н. Бибииков, П. М. Вячеславов и др.** М.: Л.: Mashgiz, 1962. 312 с.
17. **Электролитические сплавы в промышленности.** Л.: ЛДНТП, 1980. 87 с.
18. **Ямпольский А. М., Ильин В. А.** Краткий справочник гальванотехника. Л.: Машиностроение, 1981. 262 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
I. Общие сведения по электроосаждению сплавов	5
1. Условия совместного осаждения металлов на катоде	—
2. Влияние состава электролита и условий электролиза на состав сплава	9
3. Структура и свойства электролитических сплавов	15
II. Сплавы меди	19
4. Сплав медь — цинк	—
5. Сплав медь — олово	21
6. Сплав медь — свинец	27
7. Сплавы медь — никель и медь — кобальт	28
8. Сплавы медь — кадмий, медь — сурьма, медь — висмут и медь — индий	29
9. Сплав медь — цинк — олово	30
III. Сплавы свинца	—
10. Сплав свинец — олово	—
11. Сплав свинец — индий	34
12. Сплав свинец — олово — цинк	35
13. Сплав свинец — олово — медь	36
14. Сплав свинец — олово — сурьма	—
IV. Сплавы олова	37
15. Сплав олово — цинк	—
16. Сплав олово — никель	39
17. Сплав олово — сурьма	42
18. Сплав олово — висмут	43
V. Сплавы цинка и кадмия	—
19. Сплав кадмий — цинк	—
20. Сплав кадмий — олово	45
21. Сплав цинк — никель	46
22. Сплав кадмий — никель	48
VI. Сплавы никеля, железа и кобальта	—
23. Сплав никель — железо	—
24. Сплав никель — кобальт	53
25. Сплавы никель — фосфор, кобальт — фосфор, железо — фосфор и никель — кобальт — фосфор	54
26. Сплавы хром — никель, кобальт — никель и железо — никель	57
27. Сплавы никель — титан и железо — титан	59
28. Сплавы никель — рений, кобальт — рений и железо — рений	—
29. Сплавы никеля, кобальта и железа с вольфрамом и молибденом	60

VII. Сплавы серебра	66
30. Сплав серебро — сурьма	—
31. Сплавы серебро — палладий и серебро — платина	67
32. Сплав серебро — медь	68
33. Сплав серебро — кадмий	—
34. Сплавы серебра со свинцом, оловом, висмутом, нидием, галлием	69
VIII. Сплавы золота	71
35. Сплав золото — медь	—
36. Сплав золото — серебро	72
37. Сплавы золото — никель и золото — кобальт	73
38. Сплав золото — сурьма	—
39. Сплав золото — палладий	74
IX. Сплавы металлов платиновой группы	75
40. Сплавы палладий — никель и палладий — кобальт	—
41. Сплав палладий — индий	76
42. Сплавы родий — индий, родий — никель и родий — вольфрам	—
43. Сплавы рутений — рений и рутений — иридий	78
X. Анализ электролитов и покрытий	79
44. Анализ сульфатного электролита для осаждения сплава никель — кобальт и определение состава покрытий	—
45. Анализ фторборатного электролита для осаждения сплава свинец — олово и определение состава покрытий	81
46. Анализ кремнефторидного электролита для осаждения сплава свинец — олово	85
47. Электролит для осаждения сплава золото — кобальт и определение состава покрытий	—
48. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава золото — медь и определение состава покрытий	86
49. Анализ железистосинеродистого электролита для осаждения сплава серебро — сурьма и определение состава покрытий	87
50. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава серебро — кадмий и определение состава покрытий	91
51. Анализ электролита для осаждения латуни и определение состава покрытий	92
52. Анализ электролита для осаждения бронзы и определение состава покрытий	94
53. Анализ цианистых электролитов для осаждения сплавов цинк — олово, кадмий — олово и определение состава покрытий	95
54. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава цинк — кадмий и определение состава покрытий	97
55. Анализ электролита для осаждения сплава олово — висмут и определение состава покрытий	99

56. Анализ электролита для осаждения сплава никель — олово	100
57. Анализ электролита для осаждения сплава никель — вольфрам	103
58. Анализ электролита для осаждения сплава никель — фосфор	105
59. Анализ электролита для осаждения сплава железо — фосфор	107
Список литературы	109

Петр Михайлович Вячеславов

**ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ
ОСАЖДЕНИЕ
СПЛАВОВ**

Б-чка гальванотехника, вып. 5

Редактор *Е. М. Миронченкова*
Художественный редактор *С. С. Венедиктов*
Технический редактор *Т. М. Жилич*
Корректор *И. Г. Иванова*
Обложка художника *В. Э. Нефедовича*

ИБ № 3709

Сдано в набор 29.10.85. Подписано в печать 17.04.86. М-14484. Формат 84×108¹/₃₂. Бумага типографская № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 5,88. Усл. кр.-отт. 6,09. Уч.-изд. л. 6,59. Тираж 16 000 экз. Заказ 762. Цена 35 к.

Ленинградское отделение ордена Трудового Красного Знамени издательства «Машинностроение» 191065, Ленинград, ул. Дзержинского, 10

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.