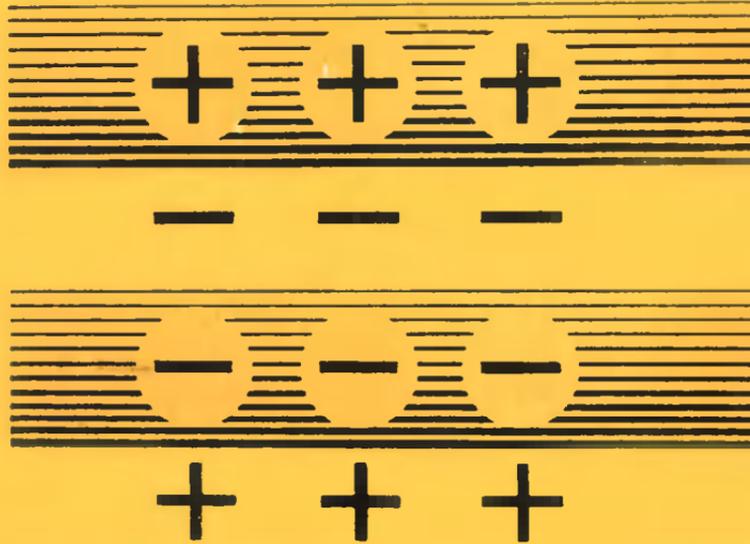




БИБЛИОТЕЧКА ГАЛЬВАНОТЕХНИКА



П. М. ВЯЧЕСЛАВОВ

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ



ВЫПУСК 5

П. М. ВЯЧЕСЛАВОВ

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ

ИЗДАНИЕ 4-е,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ



Ленинград
„Машиностроение“
Ленинградское отделение
1977

6П4.52

В99

УДК 621.357.7 (04)

Вячеслав П. М.

В99 Электrolитическое осаждение сплавов. Изд. 4-е, перераб. и доп. Л., «Машиностроение» (Ленингр. отд-ние), 1977.

96 с. с ил. (б-чка гальванотехника).

В брошюре приводятся элементарные сведения из теории электроосаждения сплавов, рассматривается технология нанесения покрытий из сплавов, их свойства и область применения. Особое внимание уделяется технологии электролитического осаждения сплавов из нетоксичных нецианистых электролитов.

По сравнению с третьим изданием (1971 г.) значительно увеличилось число рассматриваемых в брошюре сплавов.

Брошюра рассчитана на квалифицированных рабочих, мастеров и технологов гальванических цехов. Она может быть также полезна инженерно-техническим работникам, интересующимся вопросами гальванотехники.

В $\frac{31104-116}{038(01)-77}116-77$

6П4.52

Предисловие

В настоящее время возникла необходимость в покрытиях, обладающих высокой электропроводностью, особыми магнитными характеристиками, хорошими антифрикционными свойствами, большой твердостью и износостойкостью, светопоглощающей или отражательной способностью, высокой коррозионной стойкостью в специфических условиях эксплуатации, каталитической активностью и многими другими свойствами.

Чтобы расширить возможности использования электрохимических покрытий, кроме чистых металлов применяют сплавы из двух и более компонентов. Так, например, сплав меди с цинком (желтая латунь) широко применяется для улучшения адгезии металла с резиной; сплав меди с оловом (белая бронза) обладает высокой отражательной способностью и т. д. 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 агрессивных средах сплавы циркония и ванадия (цирконий—цинк, цирконий—кадмий, ванадий—никель—хром).

Помимо сплавов, наносимых на детали с целью защиты их от коррозии, большое применение нашли сплавы для различных специальных целей: магнитные сплавы (никель—кобальт, железо—никель, кобальт—фосфор, кобальт—вольфрам); антифрикционные (медь—свинец, свинец—олово, серебро—свинец, свинец—индий и др.).

Большой интерес представляют сплавы металлов, которые не удается электрохимически осадить в чистом виде. Так, например, до сих пор не получены из водных растворов вольфрам, молибден, ванадий, ниобий, но найдены условия для осаждения сплавов этих металлов с оловом, никелем, кобальтом и железом. Электрохими-

ческий способ позволяет получать также сплавы, которые не могут быть созданы термическим методом, так как их компоненты нерастворимы друг в друге.

Технология электрохимического получения многих сплавов разработана недавно. Их свойства изучены еще недостаточно. Обращает на себя внимание тот факт, что в ряде случаев структура и физико-химические свойства электролитических сплавов заметно отличаются от сплавов, полученных термическим методом.

В настоящее время уже изучено свыше 250 сплавов. Из этого числа автором отобраны только те сплавы, которые уже нашли применение в промышленности или являются весьма перспективными.

Автор

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 концентрации 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 концентрациях, которое при работе с простыми солями * вызывает непреодолимые трудности. Следовательно, изменение концентрации металлов в растворах их простых солей может быть средством сближения потенциалов только для металлов с близкими стандартными потенциалами.

В растворах простых солей лишь немногие металлы имеют близкие потенциалы, что позволяет осуществить их совместное выделение (например, никель и кобальт в сульфатных растворах, свинец и олово в кремне- и борфтористоводородных электролитах). Более эффективным методом сближения потенциалов соосаждаемых металлов является комплексообразование.

Сдвиг равновесного потенциала зависит от природы металла и лиганда. Величина сдвига потенциала опреде-

* Под растворами простых солей здесь и далее понимаются аквакомплексы.

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

Разность равновесных потенциалов цинка и кадмия как в кислых, так и в цианистых растворах при одинаковой концентрации цинка и кадмия составляет около 0,3 В (константы нестойкости комплексных кадмиевых и цинковых ионов близки между собой). Сплав же цинк—кадмий в цианистом растворе осаждается, а в кислом не осаждается (при плотности тока ниже предельной). Соосаждение кадмия и цинка в цианистом электролите обусловлено более высокой поляризацией кадмия, чем цинка. Поэтому при выборе лигандов для осаждения сплава необходимо принимать во внимание не только константу нестойкости, но и значение поляризации при выделении из данных комплексных ионов. В практике электрохимического осаждения сплавов наряду с цианистыми комплексами успешно используются и другие комплексные электролиты — пирофосфатные, аммиакатные, тартратные, цитратные и др.

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

Введение органических добавок в электролиты может оказывать резкое торможение реакции электроосаждения более электроположительного компонента. Возникающее при этом повышение перенапряжения разряда этого компонента позволяет достичь равенства электродных потенциалов выделения — основного условия для совместного осаждения на катоде двух или нескольких металлов. Например, введение в сульфатный электролит β -нафтола, тимола и дифениламина в присутствии желатины позволяет получить сплав меди с оловом.

Совместное осаждение на катоде двух металлов, значительно отличающихся стандартными потенциалами, может быть достигнуто при возникновении предельного тока для более электроположительного металла.

Примером осаждения сплава, когда более положительный компонент выделяется на предельном токе, является совместное осаждение цинка и кадмия из сернокислого раствора, стандартный потенциал которых составляет $-0,76$ В и $-0,4$ В соответственно. Однако полученный в этих условиях сплав не представляет никакой ценности как по защитным свойствам, так и по внешнему виду.

В литературе встречаются указания на то, что в тех случаях, когда соосаждающиеся металлы способны образовывать твердый раствор или химическое соединение, можно ожидать некоторого облагораживания потенциалов разряда ионов. Однако это облагораживание потенциала происходит 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.

В практике гальваностегии при осаждении металлов наблюдаются случаи, когда сближение потенциалов происходит в результате одновременного действия нескольких факторов.

2. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА И УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗА НА СОСТАВ СПЛАВА

При электрохимическом осаждении сплавов состав электролита и условия электролиза должны обеспечить осаждение сплава заданного состава, удовлетворяющего техническим требованиям, предъявляемым к покрытию. Химический состав катодного осадка определяется прежде всего соотношением концентрации металлов, разряжающихся на катоде.

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

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

$$\frac{c_{Me_1}}{c_{Me_1} + c_{Me_2}}.$$

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

Эта полулогарифмическая зависимость соблюдается для сплавов медь—никель, свинец—таллий, медь—цинк, свинец—олово, олово—цинк и др. Концентрация лиганда в электролите оказывает также существенное влияние на химический состав катодного сплава.

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

При наличии в электролите нескольких комплексных форм в первую очередь в разряде на катоде принимают участие комплексные соединения с низкими координационными числами и наименьшим числом отрицательных зарядов. Изменение условий электролиза может привести к участию в катодных реакциях комплексных соединений с более высокими координационными числами и большим числом отрицательных зарядов. Таким образом, избыток лиганда в электролите в том или ином количестве, изменяя ионное равновесие и образование разных комплексных форм, должен оказывать влияние на состав катодного осадка при осаждении сплавов.

Важными факторами, влияющими на химический состав сплава, являются также плотность тока, температура электролита и перемешивание. Повышение плотности тока, понижение температуры и отсутствие перемешивания в ряде случаев электроосаждения способствуют повышению процентного содержания в сплаве электроотрицательного компонента сплава.

С. М. Кочергиным и Г. Р. Победимским была выведена зависимость состава катодного сплава от плотности тока. Ими было получено следующее уравнение:

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

где Me_1 — содержание электроотрицательного компонента в сплаве; Me_2 — содержание электроположитель-

ного компонента в сплаве; D_k — плотность тока; A и B — константы.

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. Эти же авторы предложили математическую зависимость состава сплава от температуры:

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

где Me_1 — содержание электроотрицательного компонента в сплаве; Me_2 — содержание электроположительного компонента в сплаве; T — абсолютная температура электролита; A и B — константы.

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

При электролитическом осаждении сплавов перемешивание электролита оказывает влияние на химический состав катодного сплава. Как указывают В. И. Лайнер и Н. Т. Кудрявцев, перемешивание электролита способствует преимущественно выделению на катоде более благородного металла. При электролизе сернокислых растворов цинка и кадмия с достаточно сильным перемешиванием электролита можно получить покрытия из одного кадмия даже при незначительной концентрации ионов кадмия. В цианистых электролитах серебра и золота, где последнее имеет более отрицательный потенциал, 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.

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 Sn—Zn, Cu—Zn, Au—Ag, Ni—Co.

Однако рядом исследователей было установлено, что фазовый состав гальванически осажденных сплавов может в некоторых случаях значительно отличаться от фазового состава металлургических сплавов [6, 12]. Так, в некоторых сплавах эвтектического типа образуются пересыщенные твердые растворы, например в сплавах олово—свинец, серебро—медь. Наоборот, в сплавах, компоненты которых образуют непрерывный ряд твердых растворов, при электрохимическом осаждении может образоваться механическая смесь твердого раствора и одного из металлов.

Еще сложнее обстоит дело со сплавами, в которых по диаграмме состояния образуются промежуточные фазы. В некоторых случаях при электролитическом осаждении такие фазы могут отсутствовать или же присутствуют новые фазы, которые устойчивы согласно диаграмме состояния лишь при высоких температурах. Это имеет место при электроосаждении сплава медь—олово. Наконец, в некоторых сплавах при электрохимическом осаждении обнаружены фазы, отсутствующие на диаграмме состояния. Так, в электролитическом сплаве никель—олово образуется химическое соединение NiSn; в сплаве золото—никель — химическое соединение Ni₃Au и т. д. Следует отметить, что с течением времени или при нагревании в гальванических сплавах происходят превращения, приводящие к равновесному состоянию, отвечающему диаграмме состояния. Наблюдается уменьшение растворимости компонента в пересыщенном твердом растворе, появление в сплавах отсутствующих фаз и распад фаз, которых нет на диаграмме состояния.

Электроосажденные сплавы под микроскопом весьма часто обнаруживают слоистое строение. Толщина слоев может колебаться от микрометров 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 на катоде 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, например, при электролитическом осаждении сплава кобальт—вольфрам образуется двухфазная смесь пересыщенного твердого раствора вольфрама в кобальте и фазы 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 [4, 5].

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. Кроме того, наблюдается небольшой эффект деполяризации. 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) и режим процесса:

Медь цианистая $CuCN$	26—40
Цинк цианистый $Zn(CN)_2$	9—12
Калий цианистый общий KCN	45—120
Калий углекислый K_2CO_3	0—30
Аммиак 25%-ный, мл/л	1—3
pH	10—11,5
Температура, °С	25—45
Катодная плотность тока, А/дм ²	0,3—1
Аноды	Латунь 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 сплаве, 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 NH_4OH состав осадка остается постоянным при значительных изменениях плотности тока и при различном соотношении Cu : Zn в электролите. Сегнетова соль позволяет интенсифицировать процесс. При содержании в электролите 60 г/л сегнетовой соли катодная плотность тока равна 1—2 А/дм².

В настоящее время кроме желтой латуни (70% Cu), которая находит широкое применение в качестве подслоя обрешиваемых стальных деталей, получают белую латунь (5—20% Cu). Белая латунь применяется для замены никеля при защитно-декоративной отделке малоответственных изделий (например, игрушек).

Сплавы типа 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 следующий пирофосфатный электролит (г/л):

Медь сернокислая CuSO_4	1—2
Цинк сернокислый ZnSO_4	0,8—1,5
Натрий пирофосфорнокислый $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	50—60
Натрий углекислый Na_2CO_3	10—30
Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0—10
Борная кислота H_3BO_3	0—8
pH	8,0—9,4
Катодная плотность тока, А/дм ²	0,3—1,0
Температура, °С	18—25

Для декоративного латунирования мелких деталей в ванне барабанного типа В. В. Орехова предлагает вести процесс в смешанном пирофосфатно-сульфосалицилатном электролите состава (г/л):

Медь сернокислая $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1
Цинк сернокислый $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	60
Калий пирофосфорнокислый $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	300
Сульфосалицилат натрия $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONHCOOH}\text{SO}_3\text{Na}$	0,5
Ортофосфат калия KH_2PO_4	20

При катодной плотности тока 0,5—0,9 А/дм² осаждается сплав, содержащий 67—72% Cu. Электролит может быть использован как для латунирования стальной основы, так и деталей из цинковых сплавов. Выход по току 75%.

По данным М. В. Нечай и Л. И. Антропова [2], такие декоративные латунные покрытия могут быть получены из простого сульфатного электролита состава (г/л):

Медь сернокислая $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1—5
Цинк сернокислый $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	90—100
Серная кислота H_2SO_4	50—100
Сахарин	0,8—1,0
Родамин	0,1—0,15
Катодная плотность тока, А/дм ²	1—3
Температура, °С	18—25
Выход по току, %	90—30

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

Медь сернокислая $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	20
Цинк сернокислый $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	40
Аммоний сернокислый $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	45
Этилендиамин (в расчете на 100%)	30
Желатин	0,5
Катодная плотность тока, А/дм^2	0,5—1,4
Температура, °С	20—25

Авторы этой работы отмечают способность латуни, полученной из этилендиаминового электролита, «крепить» резины в течение 10—15 сут после электроосаждения, что в 5—10 раз превосходит этот срок для покрытий, полученных из цианистых и пиррофосфатных электролитов.

Для приготовления тартратного электролита И. А. Репина рекомендует следующий состав (г/л) и режим процесса:

Медь сернокислая $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	40—55
Цинк сернокислый $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	35—55
Сегнетова соль $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	380—420
Натр едкий NaOH	80—100
Катодная плотность тока, А/дм^2	1,0—1,5
Температура, °С	45—50

Необходимо интенсивное воздушное перемешивание. Сплав содержит 30% цинка.

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.

Свойствами оловянных покрытий определяются и области их применения. Покрытия, содержащие 15—20% олова, могут быть использованы не только в качестве подслоя (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 из-за их большой пористости нецелесообразно применять для защиты изделий, работающих в жестких коррозионных условиях.

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

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

Удельное электросопротивление электролитической бронзы, содержащей 25 % меди и 75 % олова, составляет $0,189 \text{ Ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м}$, 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 меднонатриевой (калиевой) соли и 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 относительной концентрации медной и оловянной солей в электролите, а также от концентрации свободного цианида и свободной щелочи.

В отличие от латунных электролитов, в которых при определенных условиях относительное содержание меди и цинка в растворе мало влияет на химический состав катодного осадка, в данном случае соотношение медной и оловянной солей в электролите является определяющим.

Для увеличения содержания олова в катодном осадке необходимо повысить концентрацию оловянной соли в электролите. Однако повышение содержания олова в сплаве отстает от увеличения его содержания в электролите. Изменение суммарной концентрации металлов в электролите существенно не влияет на химический состав катодного осадка, но с увеличением ее несколько повышается выход по току.

При повышении содержания щелочи в электролите уменьшается процент олова в покрытии. Увеличение концентрации свободного цианида приводит к повышению содержания олова в покрытии, но это влияние 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 понижении же температуры электролита уменьшается содержание олова в полученных покрытиях. Катодный выход по току резко падает, поэтому не рекомендуется снижать температуру электролита ниже 60°C .

При изготовлении электролита из хлористого или хлорного олова в электролит попадают ионы хлора. Электролит, приготовленный таким образом, имеет в работе некоторые преимущества по сравнению с электролитом, полученным анодным растворением. Наличие ионов 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 отдельные аноды, последние целесообразно применять для высокооловянистой бронзы.

При работе с медными и оловянными анодами должна быть отдельная регулировка силы тока на них, как это показано на схеме (рис. 1).

Плотность тока на медных анодах должна быть не выше 1 А/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 $2\text{--}2,5 \text{ А/дм}^2$.

Перед началом работы и в перерывах электролиза оловянные аноды формируют так же, как в обычных щелочных ваннах для лужения, иначе олово будет растворяться в электролите в форме двухвалентных ионов, что понизит качество осадка.

Лишь при определенном соотношении силы тока, проходящего через медные и оловянные аноды, олово и медь будут переходить в раствор в таком же отношении, как и в катодном осадке. В процессе получения электролитического сплава с высоким содержанием олова (белая бронза) рекомендуется [9] завешивать медные и стальные или никелевые аноды, а убыль олова в электролите пополнять периодическими добавками станната натрия. Однако в этом случае удобнее работать только с нерастворимыми анодами (никелевыми), корректируя электролит добавками олова и меди.

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

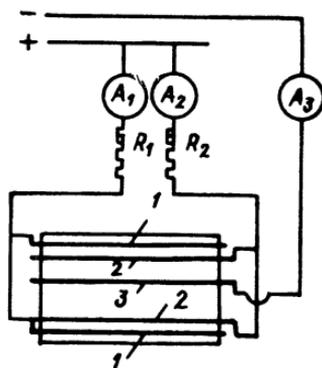


Рис. 1. Электрическая схема ванны с раздельным питанием медных и оловянных анодов:

1 — штанги для медных анодов; 2 — штанги для оловянных анодов; 3 — катодная штанга; A_1 , A_2 , и A_3 — амперметры; R_1 и R_2 — регулировочные сопротивления

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) и режим процесса:

Медь	15—18
Олово	23—28
Калий цианистый (свободный) KCN	26—28
Натр едкий (свободный) NaOH	9,5—10
Катодная плотность тока, А/дм ²	2—3
Анодная плотность тока, А/дм ²	2,7—3
Температура, °С	65
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 едкого натра до первоначальной концентрации. Корректирование по меди и олову производится примерно через 15—30 сут. О составе бронзового покрытия можно судить по цвету и блеску (табл. 1).

Т а б л и ц а 1. Внешний вид бронзовых покрытий

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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 цианистопирофосфатные и пирофосфатные электролиты. Состав цианистопирофосфатной ванны (в г/л) и режим электролиза:

Медь цианистая CuCN	16—19
Олово сернокислое SnSO ₄	11—12
Цианистый калий KCN	20—25
Пирофосфат калия K ₄ P ₂ O ₇ ·3H ₂ O	40—90
Ортофосфат калия KH ₂ PO ₄	7—10
Клей	0,1
Плотность тока, А/дм ²	3
Температура, °С	60—70
Содержание меди в сплаве, %	54

Покрyтия получаютcя блестящими, электролит стабилен и обладает хорошей выравнивающей способностью.

Пирофосфатный электролит отличается от станнатно-цианистого возможностью применения более высокой плотности тока и низкого напряжения на ванне, большим выходом по току и устойчивостью раствора во времени, но меньшей рассеивающей способностью.

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

Медь фтористая CuF_2	9—10
Олово хлористое SnCl_2	23—25
Пирофосфат калия $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	350
Желатин	0,2—0,4
pH	8
Катодная плотность тока, $\text{A}/\text{дм}^2$	1—2
Аноды	Сплавы меди (50%) и олова (50%)

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

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

Для получения декоративных золотистых бронзовых покрытий А. П. Эйчис рекомендует следующий состав электролита (г/л) и режим процесса:

Серноокислая медь $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	30—50
Серноокислое олово SnSO_4	30—50
Серная кислота H_2SO_4	50—100
Фенол	5—10
Желатин	1,5—3
Тиомочевина	0,005
Катодная и анодная плотности тока, $\text{A}/\text{дм}^2$	0,5—1
Катодный выход по току, %	100
Температура, °C	18—25

Аноды приготавливаются 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 набухший желатин 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 повышении — светло-серый, так как обогащаются оловом. По этой причине необходим надежный контакт всех деталей с подвесками, иначе детали получаются разнотонными. 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 кислого электролита указанного выше состава, полублестящие и легко поддаются глянцовке. 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.

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

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 сернокислые и хлористые растворы. Для осаждения сплава медь—свинец можно применять цианистые и азотнокислые электролиты. Лучшие по качеству покрытия получаются в цианистотартратных электролитах следующего состава (г/л) и при режиме процесса:

Медь цианистая CuCN	150
Свинец уксуснокислый $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	75

Натрий цианистый NaCN	150
Натр едкий NaOH	40
Сегнетова соль $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	200
Катодная плотность тока, А/дм ²	3
Температура, °С	40

В сплаве содержится 28—30% свинца.

Азотнокислый электролит более прост в эксплуатации, но осадки получаются худшего качества. Рекомендуются следующий состав (г/л) и режим процесса:

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

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

7. СПЛАВЫ МЕДЬ — НИКЕЛЬ И МЕДЬ — КОБАЛЬТ

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

Многие исследователи [1, 12] предложили применять пирофосфатные растворы для получения медноникелевых покрытий.

Для приготовления электролитов использовался пирофосфат калия, который растворяется значительно лучше пирофосфата натрия. Это позволяет готовить более концентрированные растворы комплексных солей. К насыщенному раствору пирофосфата постепенно добавляют при помешивании теплый раствор 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.

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

Для получения покрытий медноникелевыми сплавами предложены следующие составы электролитов (г/л) и режимы электролизов:

для сплавов, содержащих 60—70% Ni:

Никель	100
Медь	6—7
Калий пирофосфорнокислый свободный $K_4P_2O_7$	65—70
Сегнетова соль $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	25—30
pH	9,2—9,6
Катодная плотность тока, А/дм ²	0,5—1
Температура, °С	60

для получения сплавов, содержащих 20% Ni:

Никель	65—70
Медь	30—35
Калий пирофосфорнокислый свободный $K_4P_2O_7$	65—70
Сегнетова соль $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	25—30
pH	9,2—9,6
Катодная плотность тока, А/дм ²	1,5—2
Температура, °С	60

Раствор необходимо перемешивать.

Весьма перспективен слабомагнитный сплав Cu—Co, который применяется в приборах для измерительной техники, основанных на эффекте Баркгаузена. Ю. Г. Ганчева предлагает следующий пирофосфатный электролит (г/л):

Медь + кобальт (в пересчете на металл)	10
$Cu^{2+} : Co^{2+}$	< 0,1
Пирофосфат калия (общий) $K_4P_2O_7$	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. Получаемый сплав

содержит кобальт в пределах от 55 до 99%. Аноды применяются медные, а убыль кобальта в электролите компенсируется периодическим введением пирофосфата кобальта.

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) и режим работы:

Медь цианистая CuCN	22—30
Кадмий цианистый $\text{Cd}(\text{CN})_2$	3—4
Натрий цианистый (свободный) NaCN	7—8
Катодная плотность тока, А/дм^2	0,2—1
Температура, °С	18—25

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 следующий электролит (г/л):

Медь сернокислая $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	85—90
Кадмий сернокислый $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$	20—25
Селитровая соль $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	250—300
Едкий натр NaOH	65—70
Трилон Б	50—70
Катодная плотность тока, А/дм^2	0,5—0,6
Температура, °С	18—25

Для осаждения сплава медь—индий также применяют цианистый электролит, а для сплава медь—сурьма — цианистовиннокислый; сплав медь—висмут можно получить из перхлоратного электролита, однако эти сплавы еще не применяются на практике [12].

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.

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

Медь цианистая CuCN	20
Окись цинка ZnO	6
Станнат натрия Na_2SnO_3	2,5
Натрий цианистый NaCN	50
Натрий углекислый Na_2CO_3	7,5
pH	12,7—13,1
Катодная плотность тока, А/дм ²	2,5—5
Температура, °С	20—25

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

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 как покрытие, облегчающее пайку деталей или обеспечивающее их спекание. Химическая стойкость этих сплавов позволяет применять их для защиты изделий от коррозионного воздействия ряда агрессивных агентов. Так, например, установлено, что покрытия из свинцово-оловянных сплавов, содержащие лишь 5% олова, значительно лучше защищают от коррозии в морской воде, чем свинцовые покрытия. Для антифрикционных целей рекомендуется наносить покрытия, содержащие 5—11% олова.

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

Свинцовооловянные покрытия могут быть получены из фторборатных, перхлоратных, пирофосфатных, сульфаматных и феносульфоновых электролитов. В этих электролитах равновесные потенциалы свинца и олова достаточно близки, и совместное выделение этих металлов на катоде не связано с какими-либо затруднениями. Наиболее широко применяют фторборатные электролиты. Состав катодного осадка сплава свинец—олово определяется главным образом соотношением олова и свинца в электролите, а также условиями ведения процесса и в первую очередь катодной плотностью тока. Изменение концентрации свободных HBF_4 и H_3BO_3 , по-видимому, мало влияет на состав катодного покрытия. Увеличение содержания клея в электролите повышает содержание олова.

Перемешивание электролита и повышение его температуры оказывают менее существенное влияние на состав катодного осадка. Более подробные сведения о влиянии различных факторов на процесс электроосаждения сплава из фторборатного электролита приведены в литературе [8].

Меняя относительную концентрацию солей осаждающихся металлов в электролите и режим электролиза, можно получать сплавы любого состава почти со 100-процентным выходом по току. Следует однако отметить, что рассеивающая способность этих электролитов невелика. С этим приходится считаться при покрытии свинцовооловянными сплавами сложнопрофилированных изделий. Для 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 свинцовооловянным сплавом, содержащим 5—11% Sn, применяется следующий электролит (г/л) и режим:

Свинец борфтористоводородный $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$	50—60
Олово борфтористоводородное $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$	4,5—11
Желатин	1
Кислота борфтористоводородная HBF_4	100—140
Плотность тока, А/дм ² :	
катодная	2
анодная	1—2
Температура, °С	18—25

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

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

В этом случае рекомендуется следующий состав (г/л) и режим работы:

Фенолсульфоновый свинец $Pb(C_6H_4OHOSO_3)_2$	100—130
Фенолсульфоновое олово $Sn(C_6H_4OHOSO_3)_2$	25
Фенолсульфоновая кислота $C_6H_4(SO_3H)OH$	60—90
Желатин	2
Плотность тока на катоде и на аноде, А/дм ²	1—2
Температура, °С	20—40

Аноды применяются из сплава свинец—олово (10% Sn). Катодный осадок содержит от 8 до 12% олова, остальное свинец. Осаждение свинцово-оловянных сплавов с высоким содержанием олова (30—60%) получило распространение для улучшения пайки остальных деталей и деталей из медных сплавов в радиотехнической и электротехнической промышленности.

В качестве примера приведем состав (г/л) фторборатного электролита, применяемого для осаждения сплава ПОС-60, и режим работы:

Свинец	8—10
Олово	14—16
Борфтористоводородная кислота HBF_4	250—300
Борная кислота H_3BO_3	25—30
Пептон или клей	3—5
Гидрохинон	0,8—1,0
Блескообразующая добавка	1—2
Температура, °С	18—25
Катодная плотность тока, А/дм ²	1—3

Аноды представляют собой сплав из олова со свинцом с содержанием олова $60 \pm 2\%$.

Добавка пептона улучшает равномерность осаждения сплава, а добавка гидрохинона вводится для предотвращения окисления Sn^{2+} в Sn^{4+} . Пептон и клей в сильноокислых электролитах подвергаются гидролизу. Образующиеся продукты гидролиза, накапливаясь, вызывают шероховатость покрытий.

В связи с целым рядом преимуществ полублестящих и блестящих покрытий перед матовыми значительное внимание уделяется рассмотрению способов их получения. Так, например, в Англии и Франции в качестве блескообразователей применяются продукты конденсации, полученные при взаимодействии уксусного альдегида с о-толуидином. Продукт конденсации экстрагируется изопропиловым спиртом. Для стабилизации блескообразователя в электролит добавляется соединение типа эфиров, например смесь окиси этилена с нонилфенолом.

В Советском Союзе также ведутся работы по изучению блескообразующих добавок. Так, В. Г. Шульгиным с сотрудниками разработан электролит, в котором в качестве блескообразователя применяются пиридиновые высшие основания (ингибитор И-1А) в сочетании с азотнокислым висмутом. Состав покрытия соответствует содержанию олово 87—90%.

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

Состав электролита (г/л) и режим процесса для осаждения сплава следующие:

Пирофосфат олова $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	20—22
Свинец азотнокислый $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	15—18
Пирофосфат натрия $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	120
pH	9,0
Плотность тока, А/дм ² :	
катодная	0,5—4
анодная	0,1—1
Катодный выход по току, %	95—100

Процесс ведут при нагреве электролита до 60° С и сильном перемешивании. Содержание олова в покрытии от 1 до 12%, и оно увеличивается с повышением плотности тока и температуры. Анодный процесс протекает без затруднений со 100-процентным выходом по току.

Известен также сульфатный электролит для осаждения сплава олово—свинец. В качестве эффективной блескообразующей добавки предлагается цетилтриметиламмонийбромид.

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 Pb—In.

Покрытие сплавом Pb—In получило промышленное применение в машиностроении как за границей, так и у нас в стране. Покрытие вкладышей подшипников этим сплавом может осуществляться электрохимическим или гальванотермическим способом. Электрохимический способ, обеспечивая постоянство состава покрытия по всей его толщине, имеет преимущество по сравнению с гальванотермическим. Электролитическое покрытие сплавом Pb—In в силу своей однородности по всей толщине слоя исключает возможность избирательного коррозионного разрушения.

Покрытие сплавом Pb—In электрохимическим способом рекомендуется производить во фторборатном электролите. Рекомендован следующий технологический процесс осаждения сплава Pb—In, содержащего 10—12% In. Состав электролита (г/л) и режим процесса при этом следующие:

Свинец	80—100
Индий	20—25
Кислота борфтористоводородная HBF_4	10—20
Плотность тока, А/дм^2	1—3
Температура, $^{\circ}\text{C}$	18—25

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

При химическом способе на 1 г индия, подлежащего растворению, в раствор борфтористоводородной кислоты с целью ускорения реакции растворения индия добавляют 1—2 мл 30%-ной H_2O_2 . Химическое растворение индия ведется при подогреве раствора для ускорения процесса и удаления избытка H_2O_2 , оказывающей вредное влияние на дальнейшую работу электролита. Электрохимическое насыщение электролита индием до требуемой концентрации осуществляется анодным растворением индия при плотности тока 5 А/дм^2 .

12. СПЛАВЫ СВИНЕЦ — ОЛОВО — ЦИНК И СВИНЕЦ — ОЛОВО — КАДМИЙ

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 покрытие тройным сплавом: 91—93,5% Pb, 6—8% Sn и 0,5—1% Zn.

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

Покрытие сплавом Pb—Sn—Zn имеет наиболее высокую коррозионную стойкость при содержании цинка не выше 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 этим сплавом производится во фторборатном электролите, содержащем борфтористоводородные свинец, олово и цинк, свободную борфтористоводородную 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) и режим процесса:

Свинец	30—50
Олово	5—7
Цинк	0,3—0,6
Кислота борфтористоводородная HBF ₄	45—180
Катодная плотность тока, А/дм ²	1—1,5
Температура, °С	18—25

Аноды представляют собой сплав из 93,25% Pb, 6% Sn и 0,75% Zn.

В радиотехнической промышленности используют сплав Pb—Sn—Cd, содержащий 32% Pb, 50% Sn и 18% Cd для покрытия печатных плат. Для осаждения сплава применяют фторборатный электролит.

13. СПЛАВ СВИНЕЦ — ОЛОВО — МЕДЬ

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

Свинец	40—45
Олово	5—6
Медь	0,4—0,8
Кислота борфтористоводородная HBF_4	До 200
Клей столярный (желатин)	1
pH	0,4—0,7
Катодная плотность тока, $\text{A}/\text{дм}^2$	1—1,5
Температура, °C	18—25

Аноды из сплава состава: 92,5% Pb и 7,5% Sn. Осажденный сплав содержит 90—93% Pb, 6—9% Sn и 0,75—2% Cu. Весьма перспективен разработанный В. В. Терентьевой пирофосфатный электролит для осаждения сплава Pb—Sn—Ag, по составу соответствующий припою ПСр 12,5.

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 следующий электролит (г/л) и режим работы:

Свинец борфтористоводородный $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$	100
Олово борфтористоводородное $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$	30
Сурьма борфтористоводородная $\text{Sb}(\text{BF}_4)_2$	5—6
Кислота борфтористоводородная HBF_4	80
Кислота борная H_3BO_3	25
Гидрохинон	0,5
Пептон	15
Температура, °C	18—25
Катодная плотность тока, $\text{A}/\text{дм}^2$	4

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 сплавом указанного состава 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, а так как оно по отношению к стали является катодным покрытием, то эффективность защиты от коррозии будет зависеть от пористости покрытия. Применение сплава Sn—Zn позволяет реализовать положительные качества обоих металлов: снизить пористость и уменьшить скорость коррозии.

Наилучшей коррозионной устойчивостью обладает сплав, содержащий 20—25% цинка. Этот сплав электрохимически является слабо анодным по отношению к стали, а пористость его по сравнению с чистым оловом значительно ниже. Сплавы с большим содержанием цинка обладают меньшей коррозионной стойкостью, а при содержании в сплаве свыше 50% Zn по коррозионной стойкости 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 электро- и радиопромышленности, в частности, для покрытия шасси телевизоров и различных радиоаппаратов, а также мелких деталей, подвергающихся пайке.

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

На химический состав сплава оказывают сильное влияние изменение концентрации цинка в электролите, концентрация едкого натра и цианистой щелочи, а также режим процесса (плотность тока и температура электролита). Зависимость состава осадков от концентрации цинка в электролите при различных плотностях тока дана на рис. 2.

Изменение содержания олова в электролите оказывает сравнительно небольшое влияние на состав осадков. При увеличении концентрации олова в электролите на 20 г/л (от 30 до 50 г/л) содержание этого металла в осадке увеличивается на 5%. Влияние NaOH и KCN на осадок противоположно. С повышением концентрации едкого натра содержание цинка в осадке растет почти линейно, а с повышением свободного цианистого калия оно уменьшается.

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

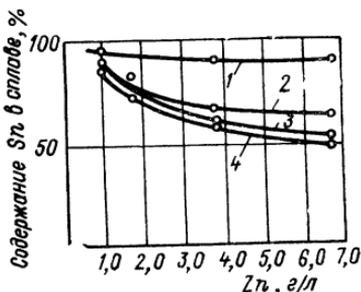


Рис. 2. Влияние различных факторов при электролизе на состав сплава олово—цинк, Катодная плотность тока:

1 — 1 А/дм²; 2 — 2 А/дм²; 3 — 3 А/дм²; 4 — 5 А/дм²

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

Олово	26—36
Цинк	1,5—3
Едкий натр NaOH	10—12
Калий цианистый KCN	20—22
Плотность тока, А/дм ² :	
катодная	2—3
анодная	1—2
Температура, °С	65—70
Выход по току, %	60—70

В качестве анодов применяется сплав олово—цинк с содержанием последнего 20—30%. Аноды должны работать в запассивированном состоянии, поэтому перед началом электролиза их необходимо формировать при повышенной плотности тока. Возможно применение раздельных анодов при отношении поверхностей $S_{Sn} : S_{Zn} = 5 : 1$. Для увеличения коррозионной стойкости покрытия Sn—Zn 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. Ф. К. Андрищенко и Т. Я. Якименко разработали следующий состав электролита (г/л) и режим процесса:

Олово хлористое SnCl ₂	30—36
Окись цинка ZnO	4—6
Пирофосфат калия K ₄ P ₂ O ₇	140—156
Аммоний хлористый NH ₄ Cl	100—125
Желатин	0,4—0,5
Плотность тока, А/дм ²	0,5—6,0
Температура, °С	18—25

Проводились другие исследования по изучению условий стабилизации пирофосфатного электролита, в результате которых рекомендуется добавлять в него этилендиамин и гидразин в количестве 2—5 мл/л.

А. М. Давыдова исследовала зависимость паяемости сплава олово—цинк из пирофосфатного электролита от состава и времени хранения покрытия и показала, что паяемость практически не зависит от состава в пределах

содержания цинка 9—25%. Снижение способности к пайке наблюдалось лишь через 10 мес хранения при температуре 18—25° С. В. С. Галинкер предложил для осаждения этого сплава триполифосфатный, а Э. Д. Кочман — лимоннокислый электролит.

16. СПЛАВ ОЛОЕО — 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 без последующей полировки поверхности. 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 взамен лужения, когда к покрытию предъявляются требования более высоких механических свойств, чем у оловянного покрытия.

Весьма целесообразным оказалось применение сплава олово—никель для покрытия арматуры различных 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 фториды. Электролиты готовят путем растворения в воде хлористого никеля и последующего добавления к этому раствору фторидов натрия, аммония и хлористого олова. После введения примерно половины количества фторидов раствор мутнеет (выпадают никелевые соли). При добавлении хлористого олова раствор вновь становится прозрачным, и при дальнейшем добавлении фторидов муть больше не появляется.

Условия электролитического осаждения сплава Sn—Ni детально изучены Н. Т. Кудрявцевым и К. М. Тютиной [7]. По данным этих исследователей, на качество осадка фториды натрия и аммония оказывают различное влияние. 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 при отсутствии 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 хлористого никеля и олова в состав электролита входят фтористый натрий и аммоний. По мере увеличения концентрации фтористых солей в электролите содержание олова в сплаве немного уменьшается, при этом изменение соотношения между фторидом натрия и фторидом аммония мало влияет на состав осадка.

Состав катодного осадка мало зависит от концентрации олова и никеля в электролите и сохраняется постоянным при изменении плотности тока от 0,5 до 4 А/дм² и при температуре 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, однако при указанном значении рН раствор обладает хорошими буферными свойствами. Дальнейшие испытания этого электролита показали, что при длительной работе из раствора выпадает осадок, который ухудшает качество покрытия. Поэтому более целесообразно все необходимое количество фторидов вводить в электролит в виде фтористого аммония или бифторида аммония. Кроме того, в электролит для снижения внутренних напряжений вводится хлористый аммоний.

Для получения сплава, содержащего 65 % олова и 35 % никеля, наиболее пригодным является следующий раствор (г/л) и режим осаждения:

Никель хлористый $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	250—300
Олово хлористое SnCl_2	40—50
Аммоний фтористый NH_4F	60—65

Хлоральгидрат или	1
8-хиолинсульфокислота	1,5
pH	4,5
Температура, °С	50—55
Катодная плотность тока, А/дм ²	0,5—4,0
Выход по току, %	96—98

В качестве анодов применяют пластины из никеля. Можно применять аноды из сплава состава 30% Ni и 70% Sn, полученные термическим методом. Средняя анодная плотность тока 0,5—1 А/дм².

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

Н. Т. Кудрявцевым, К. М. Тютиной и Л. В. Космодамианской рекомендован следующий состав электролита (г/л):

Хлористое олово SnCl ₂ ·2H ₂ O	25
Хлористый никель NiCl ₂ ·6H ₂ O	60—72
Пирофосфат калия K ₄ P ₂ O ₇ ·3H ₂ O	350
Этилендиамин (20% -ный раствор), мл/л	15
Гидразин солянокислый, мл/л	8
pH	8,2—8,5
Температура, °С	50
Катодная плотность тока, А/дм ²	0,5—1,5
Выход по току, %	85—95

Испытания на пористость показали, что образцы, покрытые сплавом Sn—Ni толщиной 15 мкм на стали с подслоем меди толщиной 20 мкм, практически не имеют пор. Коррозионные испытания проводились в тумане 3% -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 400—500 кгс/мм². Износостойкость сплава в несколько раз выше износостойкости чистого никеля.

При определении паяемости покрытия было установлено, что свеженанесенное и выдержанное несколько месяцев покрытие паяется одинаково хорошо. После двухлетнего хранения прочность спая у покрытия олово—никель уменьшалась на 20 %, а у оплавленного олова — на 60 %.

Для осаждения сплава SnNi из пирофосфатного электролита рекомендуются следующие составы (г/л) и режим процесса:

Пирофосфат олова $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	20—22
Никель хлористый $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	45—50
Пирофосфат калия в пересчете на $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	130—135
Цитрат аммония	10
pH	8,5—9,2
Температура, °C	60
Катодная плотность тока (при перемешивании), Адм^2	0,5—6
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 и 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 оловянносурьмяных покрытий с небольшим содержанием сурьмы представляет значительный интерес. М. М. Ярлыков рекомендует применять покрытие оловянно-сурьмяным сплавом, содержащим 5—10% Sb.

Для нанесения оловянносурьмяного покрытия, содержащего приблизительно 10% сурьмы, рекомендуются следующие состав электролита (г/л) и режим работы:

Олово хлористое $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50—55
Сурьма фтористая SbF_3	5—6
Кислота соляная HCl	100
Аммоний фтористый NH_4F	75
Желатин	2
Технический фенол	10
Катодная плотность тока, А/дм^2	1—3
Температура, °C	60—70
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 соли сурьмы.

18. СПЛАВ ОЛОВО — ВИСМУТ

Предотвращение перехода белой модификации оловянного покрытия в серую достигается также легированием олова висмутом в количестве до 0,5—2%. Такое покрытие сохраняет способность к пайке после длительного хранения. Соосаждение олова и висмута из сернокислых растворов осуществляется без применения лигандов.

Электролит для покрытия оловянно-висмутовым сплавом готовят из сернокислого оловянного электролита, добавляя к нему небольшое количество сернокислого или азотнокислого висмута. Кроме основных компонентов в электролит вводят добавки 4,4-диамино-3,3-диметоксидифенилметана (ДДДМ) совместно с препаратом ОС-20. Это предотвращает контактное выделение висмута на оловянных анодах и значительно улучшает качество покрытий. В этот электролит вводятся также различные блескообразующие добавки: фурфурол в сочетании с формалином и камфарой, продукты поликонденсации в щелочной среде ацетона или метилэтилкетона с уксусным альдегидом и формалином. Некоторые сведения об этом приводятся в брошюре В. И. Ильина «Цинкование, кадмирование, лужение и свинцевание».

В американском патенте предлагается получать сплавы Sn—Bi из щелочного станнатного электролита состава (г/л):

Станнат калия K_2SnO_3	25—750
Висмутат калия $KBiO_3$	0,06—1,4
Едкое кали KOH	5—35
Температура, °C	60
Катодная плотность тока, A/dm^2	1—20

Аноды применяются стальные.

В. И. Супрунчук предлагает осаждать сплав Sn—Bi из пирофосфатотрилонатного электролита состава (г/л):

Олово хлористое $SnCl_2 \cdot 2H_2O$	45—55
Висмут хлористый $BiCl_3$	0,15—1,0
Пирофосфат натрия $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$	150—175
Трилон Б	5—10

Желатин	0,2—0,5
pH	4,5—5,5
Плотность тока, А/дм ²	1—2
Температура, °С	50—65
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 железа 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 0,4 В, часто является чрезмерно большой для надежной электрохимической защиты стали. Большая электроотрицательность цинка делает его весьма активным в ряде агрессивных сред, снижая его собственную коррозионную стойкость.

Кадмиевое покрытие в большинстве агрессивных сред является также анодным по отношению к стали. Стационарный же потенциал кадмия в 3%-ном растворе NaCl лишь на 0,2 В электроотрицательнее стационарного потенциала железа. Пониженная электроотрицательность кадмия делает его более коррозионностойким в ряде жидких агрессивных сред, например в разбавленных кислотах и щелочах.

Получение покрытия, которое обладало бы достаточной электроотрицательностью для надежной электрохимической защиты стали от коррозии и вместе с тем повышенной по сравнению с цинком коррозионной стойкостью, представляет значительный практический интерес. Таким является покрытие сплавом Cd—Zn. Это покрытие обладает не только защитными свойствами и коррозионной стойкостью, не уступающей кадмиевым покрытиям, но и является более дешевым. Покрытия сплавом Cd—Zn подвергались многочисленным коррозионным испытаниям на кафедре электрохимии ЛТИ им. Ленсовета.

Коррозионная стойкость покрытий на основе цинка с незначительным содержанием кадмия в указанных условиях оказалась невелика. При доведении содержания кадмия в покрытии до 60% его сопротивляемость коррозии становится равной коррозионной стойкости кадмиевого покрытия. При дальнейшем увеличении содержания кадмия (до 80% и более) стойкость против коррозии покрытий становится большей, чем кадмиевых. 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.

Большинство рекомендаций относится к осаждению кадмиевоцинковых покрытий в цианистых электролитах. Для осаждения сплава, содержащего 85—90% кадмия, рекомендуется следующий состав электролита (г/л) и режим работы:

Кадмий	48—50
Цинк	6—7
Калий цианистый KCN	200
Кали едкое КОН	55—60
Катодная плотность тока, А/дм ²	1
Температура, °С	18—25

Аноды представляют собой сплав из кадмия и цинка.

За последние годы большое внимание уделялось разработкам нецианистых электролитов. Так, по данным Г. А. Селивановой, светлые, мелкокристаллические покрытия Cd—Zn могут быть получены из пиррофосфатного электролита с добавкой трилона Б.

Для получения сплава, содержащего 80—83% Cd, рекомендуется электролит следующего состава:

Цинк	0,5 н.
Кадмий	0,1 н.
Пиррофосфат калия K ₄ P ₂ O ₇ ·3H ₂ O	2 н.
Трилон Б	0,1 М
Бура Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O, г/л	40—60
pH	9—10
Катодная плотность тока, А/дм ²	0,5—1,5
Температура, °С	60
Выход по току, %	80

Целесообразно применять аноды из сплава по составу, соответствующему осаждаемому покрытию; анодная плотность тока 0,4—0,5 А/дм².

Л. И. Антроповым и М. В. Нечай был предложен нетоксичный сульфатный электролит состава (г/л):

Цинк сернокислый $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	250—290
Кадмий сернокислый $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$	15—25
Борная кислота H_3BO_3	7—10
Декстрин	2—4
Алюминий сернокислый $Al_2(SO_4)_3$	3—4
Натрий сернокислый Na_2SO_4	10—30
Натриевая соль α -нафталинсульфокислоты . .	1—1,5
pH	4—4,5
Температура, °C	18—25
Плотность тока A/dm^2	1—5

20. СПЛАВ КАДМИЙ — ОЛОВО

Кадмиевооловянные покрытия, содержащие 25% олова, имеют высокие защитные свойства при испытании в камере солевого тумана. Покрытия, содержащие 40—60% кадмия, обладают высокой стойкостью против коррозии. Такие покрытия в условиях камеры солевого тумана показывают более высокую стойкость, чем кадмиевые покрытия, покрытия сплавом Sn—Zn и покрытия сплавом Cd—Zn. 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 паров пластмасс, изоляционных материалов, смазочных масел и топлив особенно тяжелы.

Испытания, проведенные на кафедре электрохимии ЛТИ им. Ленсовета, показали, что в камере тепла и влаги, кадмиевооловянные пассивированные покрытия указанного состава не уступали по коррозионной стойкости покрытиям сплавом Sn—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 устойчивость. Для нанесения покрытия сплавами Cd—Sn рекомендованы фторборатные, цианистые, хлоридфторидные и сульфатные электролиты.

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

Кадмий борфтористоводородный $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2$	250—300
Олово борфтористоводородное $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$	20—40
Аммоний борфтористоводородный NH_4BF_4	50—60
Аммоний роданистый NH_4CNS	4—6
Кислота борная H_3BO_3	10—15
Клей столярный	1—3
pH	1,5—2,0
Катодная плотность тока, $\text{A}/\text{дм}^2$	1—2
Температура, °C	18—25

Покрытие содержит 40—60% Cd. Аноды изготавливаются из сплава, отвечающего составу катодного покрытия, а анодная плотность тока должна быть равна 3—5 $\text{A}/\text{дм}^2$.

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. Установлено, что увеличение концентрации кадмия в электролите на 10 г/л повышает его содержание в осадке приблизительно на 10%. С увеличением фторбората аммония в электролите происходит снижение содержания олова в сплаве. Концентрация борной кислоты мало отражается на составе катодного сплава.

Катодная плотность тока существенно влияет на состав катодного сплава: увеличение плотности тока на 1 $\text{A}/\text{дм}^2$ снижает содержание олова в катодном сплаве на 20—25%. В присутствии роданистого аммония зависимость состава сплава от плотности тока становится менее резко выраженной. Перемешивание электролита способствует обогащению катодного сплава оловом. При повышении температуры содержание олова падает, и качество покрытий ухудшается.

Покрытие сплавом Cd—Sn производится также из цианистых электролитов, содержащих цианид кадмия, станнат натрия, цианистый натрий и едкий натр. Натриевые соли могут быть заменены калиевыми, что увеличивает катодный выход металлов по току. Содержание олова в покрытии возрастает с повышением концентрации циан-

нистого натрия и температуры электролита, но падает с увеличением концентрации щелочи. Состав катодного осадка практически не зависит от катодной плотности тока.

Очень прост по составу хлоридфторидный электролит, разработанный на кафедре электрохимии МХТИ имени Д. И. Менделеева. Состав электролита (г-экв/л) и режим процесса:

Аммоний фтористый NH_4F	1,2
Кадмий хлористый CdCl_2	0,5
Олово хлористое $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,3
Полиэтоксамин СК, мл/л	0,5
pH	3,6—4,2
Катодная плотность тока, А/дм ²	1—1,5
Температура, °С	18—25

Содержание олова в катодном покрытии составляет ~25% и не зависит от плотности тока в указанных пределах. Аноды применяются из сплава, который по составу соответствует составу катодных покрытий. Анодная плотность тока 0,5—5 А/дм².

При определенных условиях может быть использован простой серноокислый электролит для осаждения сплава кадмий—олово. С этой целью добавляют к раствору серноокислых солей кадмия и олова препарат ОС-20 и очень малые количества тетраалкиламмониевых соединений: тетраметиламмонийсульфат (ТМАС), тетраметиламмониййодид (ТМАЙ), тетрабутиламмонийсульфат (ТБАС) и тетраэтиламмониййодид (ТЭАЙ). Наилучшие результаты как по качеству осадков, так и по составу сплава (25—27% олова) получаются при добавлении в электролит 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):

Кадмий серноокислый $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$	150
Олово серноокислое SnSO_4	15—20
Серная кислота H_2SO_4	100
Препарат ОС-20	2
ТЭАЙ	0,25—1,2
Температура, °С	18—25
Плотность тока, А/дм ²	1—3
Выход по току, %	99—100

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. К числу таких легирующих добавок можно отнести никель, кобальт и железо. Однако для повышения коррозионной стойкости цинкового покрытия наиболее перспективным является применение никеля. Кобальт же более дорогостоящий и дефицитный металл, а покрытия $Zn-Fe$ обладают повышенной хрупкостью и не имеют преимуществ по коррозионной стойкости в сравнении с чистыми цинковыми покрытиями.

Н. Т. Кудрявцев исследовал коррозионную стойкость цинковоникелевых осадков, содержащих 2% никеля и 13—28% никеля. Испытания проводились во влажной атмосфере с переменной температурой, в атмосфере с постоянной влажностью при комнатной температуре и в тумане 3%-ного раствора $NaCl$ при температуре $30^{\circ}C$.

Было установлено, что цинковоникелевые покрытия с 2% никеля в атмосфере с постоянной влажностью при комнатной температуре и в атмосфере с повышенной влажностью при переменной температуре остаются светлыми более продолжительное время, чем цинковые покрытия. Пассивирование цинковоникелевых покрытий в хроматном растворе не дает заметных преимуществ. Наиболее коррозионностойкими оказались покрытия, содержащие 25—28% никеля. За время испытания на их поверхности не было обнаружено продуктов коррозии сплава. Однако на стальных образцах с такими покрытиями выявились очаги продуктов коррозии основного металла. Следовательно, такие покрытия на стали являются катодными.

Результаты измерения стационарных потенциалов, а также результаты коррозионных испытаний указывают, что покрытия с малым содержанием никеля (2%) являются анодными, а с высоким содержанием никеля (25%) — катодными по отношению к стали.

Твердость цинковоникелевых покрытий выше цинковых. Так, например, твердость сплава $Zn-Ni$ с содержанием 2% никеля примерно в два раза выше твердости цинка. Для получения светлых блестящих покрытий,

содержащих 2 % никеля, рекомендуется следующий состав электролита (г/л) и режим работы:

Цинк	32—35
Никель	0,15—0,75
Натрий цианистый NaCN	85—100
Натр едкий NaOH	68—70
Катодная плотность тока, А/дм ²	1—3
Выход по току, %	96—80
Температура, °С	18—25

После приготовления электролит рекомендуется проработать током плотностью 2—3 А/дм² в течение 3—5 ч (3—10 А·ч/л).

Цинковоникелевое покрытие с малым содержанием никеля пассивируется в следующем растворе:

Ангидрид хромовый CrO ₃ , г/л	150
Кислота серная H ₂ SO ₄ (1,84), мл/л	4
Температура, °С	25
Продолжительность обработки, с	10

После обработки в растворе цинковоникелевые покрытия приобретают интенсивный блеск, становясь более светлыми с серебристым оттенком. Для осаждения цинково-никелевого сплава с повышенным содержанием никеля (15—25 %) применяется следующий аммиакатный цинковый электролит (г/л) и режим работы:

Окись цинка ZnO	15
Хлористый никель NiCl ₂	35—90
Хлористый аммоний NH ₄ Cl	250
Борная кислота H ₃ BO ₃	20
pH	6,5—6,8
Катодная плотность тока, А/дм ²	0,5—2
Температура, °С	40

Из пиррофосфатного электролита могут быть осаждены сплавы Zn—Ni и Zn—Co, но эти электролиты не нашли еще себе применения в промышленности.

22. СПЛАВ КАДМИЙ — НИКЕЛЬ

Весьма перспективен кадмиево-никелевый сплав, разработанный на кафедре электрохимии МХТИ имени 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 атмо-

сфере с повышенной влажностью при высокой температуре, а также в атмосфере продуктов сгорания органического топлива. Для осаждения этого сплава рекомендуется следующий электролит и режим процесса:

Сульфамат кадмия $\text{Cd}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$	0,1 н.
Сульфамат никеля $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$	1 н.
Гликоль, г/л	60
Желатин (медицинский), г/л	2
Нафталиндисульфокислота, г/л	2
pH	3,2—4
Катодная плотность тока, А/дм^2	0,75—1,5
Катодный выход по току, %	55—75
Температура, °С	40—45

Аноды применяются комбинированные с отдельной подводкой тока. Анодная плотность тока составляет для кадмия $0,7 \text{ А/дм}^2$, для никеля $0,4 \text{ А/дм}^2$. Соотношение анодных поверхностей $S_{\text{Cd}} : S_{\text{Ni}} = 1 : 3$.

Л. И. Соболевой разработан высокопроизводительный полиэтиленполиаминовый электролит, из которого можно получить плотные светло-серые покрытия сплавом кадмий—никель с содержанием 8—12,5% никеля в широком диапазоне плотностей тока ($3—20 \text{ А/дм}^2$) с выходом по току 48—79%. Рекомендован следующий состав электролита (г-экв/л):

Комплексное соединение кадмия $\text{Cd}(\text{Teta})_2\text{SO}_4^*$	0,3
Комплексное соединение никеля $\text{Ni}(\text{Teta})_2\text{SO}_4$	0,5
pH	10,5—11,5

Буферная емкость и электропроводность этого электролита повышаются при введении в него добавок буры (0,2 н.) и сернокислого аммония (0,4—0,7 н.). Целесообразно применение никелевых анодов при соотношении анодной и катодной поверхности равном 1 : 2. Электролит необходимо корректировать концентрированными добавками солей обоих металлов.

Коррозионные испытания стальных образцов, покрытых сплавом Cd—Ni, во влажной камере и в атмосфере «морского тумана» показали, что сплав, содержащий 9—12% Ni, не уступает кадмиевому покрытию.

* Для полиэтиленполиаминового электролита использовался технический продукт (СТУ-49-2529—62), основной (~90%) составной частью которого является триэтилтетрамин $(\text{Teta}) \text{NH}_2-\text{C}_2\text{H}_4-[\text{—NH—C}_2\text{H}_4\text{—}]\text{—NH}_2$, образующий с кадмием и никелем комплексные соединения.

VI СПЛАВЫ НИКЕЛЯ, ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА

23. 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, фторборатного и сульфаматного электролитов.

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

Магнитотвердые покрытия сплавом кобальт—никель по величине максимальной коэрцитивной силы H_c располагаются в следующем порядке. Из сульфаматных электролитов получают покрытия с коэрцитивной силой до 500 Э, в сернокислых — до 300 Э, в хлористых — до 220 Э, во фторборатных — до 200 Э. Состав сплава оказывает значительное влияние на величину коэрцитивной силы и остаточную индукцию.

Сплавы, полученные из сульфатного, хлоридного и сульфаматного электролитов, обладают наибольшими H_c и отношением остаточной индукции к индукции насыщения B_r/B_m (0,65—0,75) при содержании никеля 30%. Остаточная индукция таких сплавов увеличивается от 7000 до 11 000 Гс при возрастании содержания кобальта в сплаве от 20 до 80%.

Наличие максимальной H_c при 30% никеля в сплаве Ю. М. Полукаров объясняет тем, что на катоде возникает двухфазная система, так как именно при концентрации никеля ~30% происходит переход от сплавов с гексагональной кристаллической решеткой, характерной для кобальта, к сплавам с кубической гранцентрированной решеткой.

Оптимальной температурой электролита является 40—50° С, так как при этой температуре H_c и остаточная индукция проходят через небольшой максимум (H_c составляет 200—250 Э, а B_r 6500 Гс). При повышении температуры H_c падает, а B_r/B_m резко уменьшается. Это влияние температуры можно объяснить изменением состава сплава: при повышении температуры электролита от 20 до 80° С содержание никеля в сплаве увеличивается от 10 до 28%.

Плотность тока оказывает сравнительно небольшое влияние на магнитные характеристики осадка сплава. Оптимальная D_k составляет 1—10 А/дм² в зависимости от температуры. При увеличении D_k от 1 до 20 А/дм² H_c и остаточная индукция сплава почти не меняются (200 Э и 6000 Гс) и только при $D_k = 25—30$ А/дм² H_c падает до 100 Э.

pH электролита оказывает наибольшее влияние

на магнитные характеристики и состав сплавов (рис. 3). Такое же влияние pH на состав сплава и H_c наблюдается в хлористом электролите. Влияние pH электролита объясняется изменением состава сплава.

В сульфатном электролите зависимость H_c от pH выражена менее резко: увеличение pH от 1 до 4 приводит к возрастанию H_c от 100 до 200 Э. С дальнейшим ростом pH изменения H_c почти не наблюдается. Остаточная индукция в интервале pH 1—4 остается в пределах 6000 Гс и практически не зависит от pH электролита.

Состав электролита в значительной степени определяет состав сплава и, следовательно, его магнитные характеристики. С увеличением Ni^{2+}/Co^{2+} в электролите от 1 : 1 до 5 : 1 содержание никеля в сплаве кобальт—никель увеличивается от 5 до 40%. Из менее концентрированных электролитов получают сплавы с более высокими значениями H_c , чем из более концентрированных.

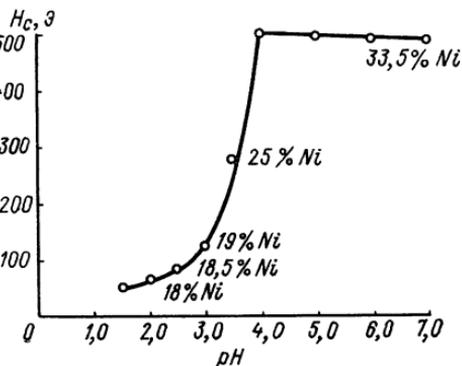


Рис. 3. Влияние pH электролита на состав и магнитные характеристики сплавов кобальт—никель

При исследовании влияния добавок органических веществ с функциональной группой $C=S$ (тиомочевина и ее производные, сероуглерод, тиосемикарбазид и т. д.) на магнитные свойства сплавов установлено, что увеличение концентрации этих добавок до 100 мг/л (в расчете на $C=S$) приводит к увеличению содержания никеля в сплаве до 30 % и соответствующему увеличению H_c . Это имеет место как в сульфаматных, так и в хлоридных электролитах. Из неорганических добавок для улучшения магнитных свойств применяют главным образом $KCNS$.

При электроосаждении сплава кобальт—никель из хлоридного электролита наложение переменного тока на постоянный приводит к уменьшению H_c и увеличению остаточной индукции. При этом наблюдается изменение состава сплавов (увеличение содержания никеля в осадках на несколько процентов).

Имеются также указания, что для улучшения магнитных характеристик сплавов кобальт—никель применяют реверсированный ток.

Для осаждения магнитного сплава $Ni-Co$ из смешанного электролита рекомендуется следующий состав электролита (г/л) и режим работы:

Никель сернокислый $NiSO_4 \cdot 7H_2O$	130—140
Кобальт сернокислый $CoSO_4 \cdot 7H_2O$	110—120
Борная кислота H_3BO_3	20—30
Калий хлористый KCl	10—15
pH	4—5
Плотность тока, А/дм ²	1—2
Температура, °C	40—60

В катодном сплаве содержится 65—85% Co .

Состав фторборатного электролита (г/л) и режим процесса следующие:

Никель (в пересчете на металл)	50
Кобальт (в пересчете на металл)	10
Никель хлористый $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	10
pH	3—4
Плотность тока, А/дм ²	1—3
Температура, °C	18—25

Катодный сплав содержит 47% Co и 53% Ni .

Состав сульфаматного электролита (г/л) и режим электролиза следующие:

Сульфамат никеля $Ni(NH_2SO_3)_2$	225
Сульфамат кобальта $Co(NH_2SO_3)_2$	225

Борная кислота H_3BO_3	30
Магний хлористый $MgCl_2$	15
pH	2—4
Плотность тока, А/дм ²	1—3
Температура, °С	18—25

Катодный сплав содержит 80% Со и 20% Ni.

Для осаждения сплава Со—Ni могут быть применены также пирофосфатные электролиты, которые характеризуются более высокой рассеивающей способностью.

24. СПЛАВ ЖЕЛЕЗО — НИКЕЛЬ

В качестве магнитомягкого материала используется сплав никель—железо. Для получения железоникелевых покрытий применяются сульфатные, хлоридные, смешанные и сульфаматные электролиты. В последнее время был предложен пирофосфатный электролит.

Рассмотрим влияние состава сплавов и условий электролиза на магнитные свойства сплавов. Состав сплава оказывает определяющее влияние на его магнитные свойства, особенно в случае электроосаждения очень тонких пленок. H_c минимально при содержании 80—81% никеля в сплаве, а коэффициент B_r/B_m максимален. Особенно важную роль играет равномерность состава сплава по толщине покрытия, поскольку в данном случае речь идет об электроосаждении тонких пленок. Установлено, что содержание железа в сплаве никель—железо не зависит от толщины осадка, если электролиз ведется при постоянном потенциале. Если же электролиз ведется при заданном токе, то содержание железа в сплаве проходит через максимум и далее постепенно снижается.

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

Оптимальными плотностями тока в зависимости от температуры, являются плотности тока 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.

pH электролита в значительной степени зависит от его состава. В простых электролитах pH составляет 2—2,5, а в случае использования комплексообразователей (например, лимонной кислоты) pH увеличивается до 10. При электроосаждении сплавов с высоким содержанием железа (до 97%) рекомендуется более низкое значение pH (0,4—2). Установлено, что при возрастании pH электролита от 1 до 4 H_c осадков падает от 20 до 3 Э, причем в интервале pH 2—3,5 H_c почти не меняется. Это объясняется тем, что при pH 2—3,5 состав сплава почти постоянен, а H_c в значительной степени определяется составом сплава.

Органические добавки широко применяются при электроосаждении магнитомягких сплавов. Внутренние напряжения покрытий наиболее значительно снижают только те добавки, которые содержат сульфогруппы.

Установлено, что при введении сахараина (до 4 г/л) в электролиты для осаждения сплавов никель—железо наблюдается уменьшение H_c (от 5 до 1 Э). Это объясняется тем, что уменьшается размер кристаллитов осадка от 650 до 300 Å, одновременно уменьшается также количество водорода, включенного в осадок, и шероховатость осадка.

Большой интерес представляет работа А. Л. Ротиняна, И. А. Шошиной и др. 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 (\varnothing 0,1 мм) сперва остекловывают, затем на поверхность химическим путем осаждают слой металла (медь или никель) и на него электрохимическим способом в поперечном магнитном поле осаждают пленку железоникелевого сплава.

Применение так называемого литого (остеклованного) микропровода в качестве подложки 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 использовать следующий электролит (г/л) и режим процесса:

Никель серноокислый $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	60
Железо серноокислое $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2
Борная кислота H_3BO_3	25
Сахарин	0,8
Лаурилсульфат натрия	0,4
pH	1.8—2

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

В качестве замены В. В. Орехова предлагает пирофосфатный электролит состава (г/л):

Никель хлористый $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	65—75
Железо хлористое $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2—3
Пирофосфат калия $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	300—350
Салицилат натрия $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$	10—30

Сплавы типа пермаллой осаждаются из этого электролита при 18—25° С и плотности тока 0,5—5 А/дм². Катодный выход по току равняется 25—40%. Анодный материал — платинированный титан, графит.

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

Сплав Fe—Ni—Co используется не только как магнитный сплав, но и в других областях техники. Так, например, Ф. И. Кукоз и В. В. Терентьева предложили применить этот сплав для последующей пайки со стеклом при сборке электровакуумных приборов.

Рекомендуется для промышленного электролита следующий состав электролита (г/л) и режим электролиза:

Никель серноокислый $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (в пересчете на металл)	42
Железо серноокислое $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (в пересчете на металл)	13
Кобальт серноокислый $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (в пересчете на металл)	5

Борная кислота H_3BO_3	30
Магний сернокислый $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	30
Цитрат натрия $Na_3C_6H_5O_7$	20
Сегнетова соль $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	30
Аскорбиновая кислота	0,5
Аминоуксусная кислота	7,5
pH	3
Катодная плотность тока, A/dm^2	2
Температура, $^{\circ}C$	40
Выход по току, %	90—92

Состав сплава соответствует ковару марки 29НК.
Аноды из ковара.

25. СПЛАВЫ НИКЕЛЬ — ФОСФОР, КОБАЛЬТ — ФОСФОР, НИКЕЛЬ — КОБАЛЬТ — ФОСФОР И КОБАЛЬТ — МАРГАНЕЦ — ФОСФОР

Никельфосфорные покрытия относятся к катодным защитным покрытиям, поэтому надежная защита от коррозии достигается только при условии их беспористости. Сплавы никеля с фосфором обладают высокой твердостью, причем твердость сплавов возрастает с увеличением содержания фосфора. Последующая термообработка при температуре $400—600^{\circ}C$ позволяет повысить твердость в 2—2,5 раза.

Основным преимуществом электрохимического осаждения сплава никель—фосфор является возможность скоростного наращивания сплава в отличие от химического осаждения, где скорость процесса весьма невелика (6—10 мкм/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) и режим работы:

Никель сернокислый $NiSO_4 \cdot 7H_2O$	150
Никель хлористый $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	45
Ортофосфорная кислота H_3PO_4 (100%-ная)	50
Фосфористая кислота H_3PO_3 (100%-ная)	40
pH	0,5—1
Плотность тока, A/dm^2	5—40
Температура, $^{\circ}C$	75—95
Выход по току, %	50

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

Температура электролита является одним из наиболее важных факторов при осаждении никельфосфорного покрытия. Сплавы, полученные при температуре 18—25° С, обладают большими напряжениями и самопроизвольно растрескиваются. Выход по току с понижением температуры резко падает. Оптимальная температура должна быть 75° С. При осаждении покрытий из этого электролита могут быть применены высокие плотности тока (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 снижении концентрации гипофосфита натрия в электролите ниже 10 г/л.

Осадки, полученные при низких температурах, растрескиваются и шелушатся уже в процессе электролиза. Поэтому рекомендуется вести осаждение при температуре не ниже 70° С. Для осаждения сплава, содержащего 10—15% фосфора, можно рекомендовать следующий состав электролита (г/л) и режим процесса:

Никель сернокислый NiSO ₄ ·7H ₂ O	150—200
Натрий хлористый NaCl	20
Борная кислота H ₃ BO ₃	20
Гипофосфит натрия NaH ₂ PO ₃ ·H ₂ O	20—30
Ортофосфорная кислота H ₃ PO ₄	40—50
рН	2—2,5
Катодная плотность тока, А/дм ²	10—15
Температура, °С	70—80
Выход по току, %	60—80

Микротвердость покрытия, полученного в этих условиях, составляет 500—550 кгс/мм². Термообработка при температуре 600° С в течение 30 мин повышает микротвердость до 1200—1300 кгс/мм². Никельфосфорное покрытие, подвергнутое термообработке, практически не меняет своей твердости при работе в условиях высоких температур в отличие от хромового покрытия, твердость которого заметно снижается при температурах более 400° С.

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

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 свой блеск и становится матовым.

В работах Р. С. Вахидова по теории и практике электроосаждения никель-фосфорных сплавов отмечается целесообразность замены фосфорной кислоты на серную кислоту. К преимуществам сернокислого электролита он относит большую электропроводность и текучесть, высокие рН образования нерастворимых соединений, что обуславливает возможность интенсификации процесса.

Важной составной частью электролита являются сульфат- и хлорид-ионы. Наиболее благоприятное отношение концентраций анионов SO_4^{2-} : Cl^- в пределах от 1 : 2 до 2 : 1 (г-экв/л).

Сопоставление процесса осаждения сплава Ni—P и процесса хромирования показывает следующее:

1) твердость никельфосфорных покрытий не уступает твердости хромовых покрытий и не изменяется с повышением температуры (после термообработки);

2) скорость осаждения никельфосфорных покрытий составляет 0,07—0,1 мм/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 высоких температурах.

Магнитотвердыми сплавами являются сплавы Со—Р и Fe—Р. Они могут быть получены аналогично сплавам из хлоридных или сульфатных электролитов, содержащих гипофосфит натрия или аммония. Сплавы кобальт—фосфор с наивысшей коэрцитивной силой содержат 3—4% фосфора. Содержание фосфора в сплаве увеличивается при повышении температуры и понижении рН электролита и падает с ростом плотности тока.

Для осаждения сплава кобальт—фосфор, обладающего коэрцитивной силой 600—800 Э, коэффициентом прямоугольности 0,55—0,65, индукцией насыщения около 10 000 Гс и остаточной индукцией 5000—6000 Гс, рекомендуется электролит следующего состава (г/л) и режим работы:

Хлористый кобальт $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	200—400
Гипофосфит аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	25—50
Трилон Б	10—15
рН	1,8—2,2
Катодная плотность тока, А/дм^2	1,5—10
Температура, °С	20—40

Тройной сплав Ni—Со—Р осаждают из хлоридных электролитов с добавкой гипофосфита натрия. В высококоэрцитивном сплаве Ni—Со—Р (коэрцитивная сила 600—700 Э, остаточная индукция 4000—6000 Гс) содержание фосфора в сплаве составляет около 3%. Для осаждения сплава Ni—Со—Р рекомендуется следующий состав электролита (г/л) и режим работы:

Никель хлористый $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	120—140
Кобальт хлористый $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	120—140
Аммоний хлористый NH_4Cl	80—100
Гипофосфит натрия $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	8—10
рН	3—4,5
Катодная плотность тока, А/дм^2	10—15
Температура, °С	40—60

Аноды применяются из сплава никель—кобальт или комбинированные с отдельным подводом тока.

Сплав Fe—Р представляет интерес не только как магнитотвердый сплав. Благодаря своей относительной деше-

визне и высокой износостойкости он может быть использован для восстановления изношенных автотракторных деталей.

Для получения износостойких железофосфорных покрытий В. К. Сидельников рекомендует электролит, содержащий (г/л):

Хлористое железо FeCl_2	450—550
Гипофосфит натрия $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10—15
pH	0,5—0,7

Осаждение ведется при плотности тока 30—40 А/дм² и температуре 60° С. При введении в электролит 30—80 г/л хлористого марганца были получены сплавы Fe—P—Mn с содержанием 2—4% P и 1—2% Mn, обладающие более высокими физико-механическими свойствами.

Представляет значительный интерес еще один высококоэрцитивный сплав Co—P—Mn, который содержит 94% кобальта, 1% марганца и около 5% фосфора.

Для получения этого сплава, обладающего коэрцитивной силой 600—800 Э, индукцией насыщения 8000—11 000 Гс, остаточной индукцией 6000—7000 Гс и коэффициентом прямоугольности 0,65—0,85, рекомендуется следующий электролит (г/л) и режим работы:

Хлористый кобальт $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	200
Хлористый марганец $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	25
Гипофосфит аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	25
pH	2—4,5
Катодная плотность тока, А/дм ²	1—10
Температура, °С	20—40

В качестве материала анодов применяется кобальт.

26. СПЛАВЫ НИКЕЛЬ — ЖЕЛЕЗО — МАРГАНЕЦ И КОБАЛЬТ — ЖЕЛЕЗО — МАРГАНЕЦ

Весьма перспективны электролитические сплавы Ni—Fe—Mn и Co—Fe—Mn как с точки зрения механических, так и магнитных свойств.

В качестве наиболее подходящих концентраций компонентов в сульфатном электролите Э.-М. В. Шюша рекомендует: $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ около 100 г/л, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ не менее 75 г/л, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ от 1 до 24 г/л, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ от 9 до 25 г/л, а количество лимонной кислоты следует брать

эквивалентное содержанию сульфата железа. Содержание железа и никеля в сплаве практически может быть получено любое. Количество марганца в покрытиях не превышает 10—12%. Для приготовления электролита могут быть использованы соли как двухвалентного, так и трехвалентного железа, рН раствора от 2,5 до 6,5—7.

Доброкачественные покрытия можно получить при плотности тока до 12—15 А/дм². Перемешивание, повышение температуры электролита до 80° С и рН до 6 значительно увеличивают выход по току. Эффективными добавками в электролит являются сахарин и селенат аммония, которые увеличивают выход по току, уменьшают зависимость состава сплава от плотности тока и снижают внутренние напряжения.

Конструкция электролизера усложнена в связи с тем, что катодное и анодное пространства разделены диафрагмой из полихлорвиниловой ткани. Анолитом служит раствор сульфата аммония (170 г/л). Аноды нерастворимые, свинцовые.

Р. А. Навицкене показала возможность соосаждения кобальта, железа и марганца из аммонийносульфатного электролита состава: $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ — от 100 до 200 г/л, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ — от 0 до 24 г/л, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ — от 0 до 45 г/л, $(NH_4)_2SO_4$ — от 50 до 150 г/л, лимонная кислота — от 4 до 27 г/л.

Путем изменения соотношения концентраций ионов железа и кобальта в электролите в интервале плотностей тока 1—3 А/дм² и температур 30—77° С были получены блестящие однородные покрытия, содержащие 19—69% Со, 24—70% Fe и до 3% Mn. Выход по току 47—77%. При увеличении рН от 2,3 до 6,2 увеличивается стабильность процесса. Добавка сахарина и селената аммония уменьшает наводораживание покрытий. Предусматривается также, как и в случае осаждения, разделение катодного и анодного пространства. В качестве анолита используется раствор $(NH_4)_2SO_4$. Аноды—свинец.

Весьма перспективны твердые износостойкие сплавы Ni—В и Со—В, полученные Ф. И. Кукозом, А. Я. Езыкяном и Г. П. Садаковым путем добавления к сульфаматному электролиту борсодержащего соединения — триметиламмонийдикарбаундекарборана.

27. СПЛАВЫ ХРОМА С НИКЕЛЕМ, КОБАЛЬТОМ, ЖЕЛЕЗОМ И ДРУГИМИ МЕТАЛЛАМИ

Сплавы хрома с металлами железной подгруппы обладают жаропрочностью и высокой стойкостью к окислению. При получении сплавов Ni—Cr, Fe—Cr и Co—Cr исходят из трехвалентных соединений хрома, хотя возможно соосаждение и из электролита с шестивалентным хромом.

Для осаждения сплава Fe—Cr Л. М. Мясковский рекомендует следующий электролит (г/л) и режим электролиза:

Хлористое железо FeCl_2	25—30
Сернокислый хром $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	100—150
Мочевина	180—200
Сернокислый церий, закисный $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	3—5
pH	1,0—1,4
Плотность тока, А/дм ²	20—30
Температура, °С	30
Выход по току, %	48—62
Скорость осаждения, мм/ч	~0,1

Аноды стальные (сталь 10) или магнетитовые, $S_a : S_k = 2 : 1$. Детали выдерживаются в ванне без тока 0,5—1,5 мин, затем в течение 10 мин плотность тока повышается до номинальной. Сплав содержит от 12 до 21% хрома. По данным автора, электролитическое осаждение сплава Fe—Cr может быть рекомендовано для целей восстановления и упрочнения автотракторных деталей (распределительный вал, палец промежуточной шестерни, валики ведущей и ведомой шестерни, впускной и выпускной клапаны и т. д.).

На кафедре технологии электрохимических производств ЛТИ им. Ленсовета П. М. Вячеславовым, Г. К. Буркат и З. Т. Комягиной была разработана технология осаждения сплава Co—Cr из электролита, содержащего хлористые хром и кобальт следующего состава (г/л):

Кобальт	2,5—10
Хром	40—47
Натрий лимоннокислый $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	25
Соляная кислота HCl	60
pH	1
Температура, °С	50
Катодная плотность тока, А/дм ²	50—80
Выход по току, %	10

Аноды применяются графитовые или платиновые.

При содержании кобальта 10 г/л и хрома 40 г/л при указанном режиме осаждается сплав с содержанием 7,5% хрома, а при содержании кобальта 25 г/л и хрома 4,75 г/л — сплав с содержанием хрома 60%. Меняя соотношение кобальта и хрома, можно получить сплавы всех промежуточных составов. Аналогично может быть получен сплав Ni—Cr. В последние годы большое внимание уделялось изучению условий осаждения сплава Fe—Ni—Cr типа нержавеющей стали распространенной марки 18/9. В настоящее время наметились два пути решения этой проблемы: непосредственное электролитическое осаждение тройного сплава, отвечающего составу нержавеющей стали, и так называемое термодиффузионное хромирование.

Первый путь оказался связанным с определенными трудностями и не привел еще к полному решению вопроса. А. Л. Ротинян, Л. А. Зытнер и Н. П. Федотьев [11] предлагают следующий состав (г/л) и режим процесса:

Хром хлористый CrCl_3 (зеленая модификация)	150—200
Никель хлористый NiCl_2	25—50
Железо хлористое FeCl_2	12—20
Натрий лимоннокислый $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	50—70
Алюминий хлористый AlCl_3	130
pH	0,2—0,3
Плотность тока, А/дм ²	25—30
Температура, °С	30

Аноды применяются нихромовые.

Авторами было установлено, что из этого электролита получается сплав Fe—Ni—Cr состава нержавеющей стали 18/9, но не имеющий ее структуры. Отжиг при 1100° С и закалка сообщают гальваническому сплаву структуру нержавеющей стали.

Исследование физико-химических свойств осадков тройного сплава показало, что покрытие обладает повышенной износостойкостью, микротвердость его составляет 580—600 кгс/мм². После отжига коррозионная стойкость покрытия близка к коррозионной стойкости нержавеющей стали марки 1X18H9T.

К. Н. Пименова предлагает для осаждения сплава Fe—Ni—Cr электролит иного состава (г/л): $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$ — от 300 до 350, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 56, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 39, $2\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ — от 70 до 140, NaF — 8, pH — 1,8. Условия электрооса-

ждения: плотность тока 10—16 А/дм², температура 25—30° С. Сплав содержит 50—70% Fe, 20—40% Cr и 8—10% Ni. Сплав отличается высокой химической стойкостью в 3%-ной и 5%-ной H₂SO₄.

Второй путь получения тройного сплава — способ термодиффузии. Одной из разновидностей последнего является комбинированный метод гальванического осаждения на поверхность слоев никеля и хрома с последующей длительной термообработкой при 1000° С в вакууме для образования поверхностного сплава. Более простой способ разработан на кафедре технологии электрохимических производств ЛТИ им. Ленсовета [11]. Авторы отказались от отжига в вакууме и применили отжиг в атмосфере аргона. Кроме того, для ускорения термодиффузии и получения более стабильных по химическому составу поверхностных слоев сперва электролитически наносился сплав железо—никель, а затем на него слой хрома.

Осаждение сплава железо—никель велось из хлористого электролита, разработанного В. В. Сысоевой, состава (г/л): FeCl₂ (в пересчете на металл) — 25, NiCl₂ (в пересчете на металл) — 75, лимонная кислота — 15, лаурилсульфат натрия — от 0,5 до 1, рН — от 2,8 до 3,1. Режим: плотность тока 6—10 А/дм², температура 70° С.

Покрытие содержит 55% железа и 45% никеля. Хром осаждался из стандартного хромового электролита.

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

28. СПЛАВЫ НИКЕЛЬ — ТИТАН, КОБАЛЬТ — ТИТАН И ЖЕЛЕЗО — ТИТАН

Сплав Ni—Ti был получен Н. Т. Кудрявцевым с со-
тр /дниками из электролита следующего состава и режима электролиза:

Титан, моль/л	1,5
Никель хлористый NiCl ₂ ·6H ₂ O, моль/л	0,5
Борфтористоводородная кислота HBF ₄ , мл/л	500
Глицоль, мл/л	70
Лаурилсульфат, г/л	50
Этиловый спирт, мл/л	50
Плотность тока, А/дм ²	5—10
Температура, °С	18—25

Электролит готовят растворением титана в борфтористоводородной кислоте, затем в ванну добавляют раствор хлористого никеля и другие компоненты. При этих условиях получают сплав, содержащий до 6% Ti. Выход по току составляет 40—50%. 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.

Л. И. Қаданер и П. А. Коваленко разработали технологический процесс восстановления изношенных деталей машин с помощью железотитанового сплава, полученного из электролита состава (г/л):

Железо сернокислое FeSO_4	50
Железо хлористое FeCl_2	100—150
Титан щавелевокислый	15—20
Аммоний сернокислый $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	100—150
pH	0,8—1,0
Катодная плотность тока, А/дм ²	20—30
Температура, °С	30—40

Аноды из малоуглеродистой стали или железа в чехлах из стеклоткани $S_a : S_k = 2 : 1$.

29. СПЛАВЫ НИКЕЛЬ — РЕНИЙ, КОБАЛЬТ—РЕНИЙ И ЖЕЛЕЗО — РЕНИЙ

Значительный интерес представляют электролитические сплавы рения с металлами группы железа, в частности с никелем.

А. М. Пишикин показал, что для получения сплава никель—рений с небольшим содержанием рения (до 8—10%) можно исходить из следующего состава электролита (г/л) и условий электроосаждения:

Перренат калия KReO_4	3—5
Сульфат никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	15—20
Сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	200
pH	3
Плотность тока, А/дм ²	10
Температура, °С	18—25

Аноды применяются из свинца. Рекомендуется наложение переменного тока. Эффективная плотность тока должна составлять 15—18 А/дм². Сплавы, осаждаемые по указанному способу, по стоимости мало отличаются от никеля, но обладают повышенной твердостью и износостойкостью.

При изменении соотношения металлов в электролите (15 г/л $KReO_4$ и 2—3 г/л $NiSO_4 \cdot 7H_2O$) содержание рения в сплаве может быть доведено до 80—90%.

Сплавы 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 жаростойкости они почти не уступают чистому рению, а по твердости (до 2000 кгс/мм²) превосходят последний.

Для получения сплава кобальт—рений В. А. Терешкин предлагает вести электролиз в растворе, содержащем 1—10 г/л NH_4ReO_4 , 30—100 г/л $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ и 30—70 г/л $(NH_4)_2SO_4$ при рН 3—5, плотности тока 0,5—5 А/дм² и температуре $55 \pm 10^\circ C$.

Н. В. Коровин и М. Н. Ронжин проводили осаждение сплава из электролита, в который вводилась лимонная кислота (~65—70 г/л) вместо сернокислого аммония, а рН раствора доводился до 7 добавлением аммиака.

В обоих электролитах путем изменения соотношения концентраций рения и кобальта в растворе можно осадить доброкачественные сплавы с содержанием от 5 до 80% Re.

Для осаждения сплава Fe—Re Л. И. Каданер и В. Н. Медяник предлагают электролит состава: 60 г/л $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,1—10 г/л $KReO_4$, 60 г/л $(NH_4)_2SO_4$ и H_2SO_4 до получения рН 2,2—2,3. Осаждение ведется при плотности тока 3 А/дм² и температуре 18—25° С. Содержание рения в сплаве изменяется соответственно от 1 до 58%.

VII СПЛАВЫ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА

30. СПЛАВЫ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА С НИКЕЛЕМ И КОБАЛЬТОМ

Покрyтия сплавами вольфрама и молибдена с никелем и кобальтом обладают рядом ценных свойств. Эти сплавы обладают хорошей химической стойкостью и высокими механическими качествами: твердостью и износостойкостью. Некоторые из этих сплавов (Co—W) нашли практическое применение в качестве магнитных сплавов.

Сплавы, содержащие до 33% вольфрама, рекомендуются получать в электролите следующего состава (г/л) и при режиме работы:

Вольфрам	68
Никель	13
Натрий лимоннокислый $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	200
Аммоний хлористый NH_4Cl	50
pH	8,5
Катодная плотность тока, $\text{A}/\text{дм}^2$	20
Выход по току, %	80
Температура, $^{\circ}\text{C}$	90

Аноды применяются комбинированные вольфрамовые и никелевые или из сплава этих металлов. Вольфрам вводится в электролит в виде вольфрамата натрия, а никель — в виде серноокислого никеля. Наибольшее влияние на состав сплава оказывает соотношение концентраций металлов в растворе.

Содержание вольфрама в сплаве возрастает с увеличением соотношения $\text{W} : \text{Ni}$. Аналогичное влияние оказывает повышение плотности тока. Введение аммиака значительно повышает выход по току. Для получения сплавов никеля с молибденом используются растворы, аналогичные тем, которые применяются для осаждения сплавов $\text{W}—\text{Ni}$, например, следующего состава (г/л) и при режиме работы:

Молибден	12
Никель	4
Сегнетова соль $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	200
Аммиак до pH	10—10,5
Катодная плотность тока, $\text{A}/\text{дм}^2$	7—10
Температура, $^{\circ}\text{C}$	25—40

В качестве анодов применяют сплав, содержащий 30% молибдена и 70% никеля. Молибден применяется в виде ангидрида или соли, а никель — в форме сульфата.

Электролит при работе обогащается никелем. Для поддержания постоянного состава раствора периодически производят его нагревание, при котором аммиачный комплекс частично разрушается, а некоторое количество никеля выпадает в осадок.

Стабильность состава электролита сохраняется дольше при работе с проточным раствором. Выход по току в проточном электролите при плотности тока 5—7 $\text{A}/\text{дм}^2$ составляет 35—40%. При понижении pH раствора ниже 9,5 качество покрытий ухудшается.

Можно применять аммиачный электролит. Состав его (г/л) и режим работы следующие:

Молибден	15
Никель или кобальт	3
Аммоний сернокислый $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	100
Аммиак (25%-ный), мл/л	50
Катодная плотность тока при осаждении, А/дм ²	
кобальтового сплава	2—4
никелевого сплава	1—2
Выход по току, %:	
для кобальтового сплава	35—50
для никелевого сплава	35—40

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

Зависимость выхода по току различна для кобальтовых и никелевых сплавов. В первом случае наблюдается максимум при 5—8 А/дм², а во втором случае выход по току резко падает с повышением плотности тока.

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

Из сплавов вольфрама и молибдена с металлами группы железа наибольший практический интерес в настоящее время представляет сплав W—Co, отличающийся высокой твердостью и износостойчивостью, в особенности при высоких температурах, а также особыми магнитными свойствами.

Покрытия сплавом W—Co могут заменять 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 W—Co характеризуется высокой химической стойкостью даже при небольшом содержании вольфрама (20%). Он более стоек в кислотах, чем кобальт и никель: в азотной кислоте он растворяется в 2,2 раза труднее никеля и в 14 раз медленнее кобальта; в серной кислоте он особенно устойчив: в 3,6 раза превосходит никель и в 32 раза — кобальт. Коррозионные испытания проводились погружением в 3%-ный раствор NaCl образцов, покрытых сплавами с 25, 35 и 45% вольфрама толщиной 5 и 10 мкм каждый.

Все сплавы могут быть отнесены к разряду совершенно устойчивых по стандартной коррозионной шкале.

Магнитные свойства сплавов кобальт—вольфрам исследованы Ю. М. Полукаровым и Б. Я. Казначей с сотрудниками [6]. В первом случае сплав был получен из щелочного электролита, во втором — из кислого. Установлено, что из кислого электролита можно получить сплав кобальт—вольфрам, обладающий довольно высокими магнитными характеристиками. Исследование влияния условий электролиза на магнитные свойства сплава показало, что с повышением температуры электролита от 20 до 90° С коэрцитивная сила H_c сплава проходит через максимум (600 Э при 60° С), а остаточная индукция и отношение остаточной индукции к индукции насыщения B_r/B_m при этом уменьшаются (до 2000 Гс и 0,5 при 90° С соответственно). Это можно объяснить увеличением содержания вольфрама в сплаве от 8 до 16% при 90° С. Повышение плотности тока до 15 А/дм² приводит к уменьшению H_c до 180 Э и увеличению остаточной индукции до 6000 Гс, при этом содержание вольфрама в сплаве уменьшается до 4%. С увеличением рН электролита H_c сплава и остаточная индукция проходят через максимум (550 Э и 5000 Гс при рН 5,8 и 60° С). Содержание вольфрама в сплаве также изменяется: оно максимально (25%) при рН 4,5.

Установлено, что из лимоннокислого электролита получают сплавы, обладающие H_c 500—600 Э. Наибольшее влияние на магнитные свойства осадков оказывает рН электролита и плотность тока. Так, при изменении рН от 6,4 до 10 H_c осадков сплава увеличивалась от 100 до 600 Э. Максимальная коэрцитивная сила H_c (530 Э) соответствует плотности тока 10 А/дм².

Сплавы, содержащие 35—55% вольфрама, можно получить из аммиачных и аммиачнолимоннокислых элек-

тролитов в широком диапазоне плотностей тока. Покрытия из аммиачных электролитов получают блестящими, с малой пористостью и стойкими против коррозии.

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

Вольфрам	10
Кобальт	10
Аммоний сернокислый $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	250—300
Натр едкий NaOH	18
Аммиак (25%-ный), мл/л	120
Катодная плотность тока, А/дм ²	8—12
Температура, °С	50—60

Аноды применяются вольфрамовые, кобальтовые или из сплава 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 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 сернокислый аммоний. В последнюю очередь растворяют сернокислый кобальт.

Едкий натр берется в двойном количестве против расчетного. После фильтрования (от железа) в раствор добавляются аммиак и сернокислый аммоний. Последний растворяют в отдельной порции воды при нагревании до 80—90° С. В самом конце добавляют сернокислый кобальт.

При приготовлении электролита важно соблюдать указанный порядок растворения компонентов, так как в противном случае может выпасть нерастворимый осадок соединений вольфрама. При длительном выдерживании электролита без тока кобальт окисляется кислородом

Т а б л и ц а 2. Составы пирофосфатных электролитов для осаждения сплавов молибдена и вольфрама

Компоненты электролита	Формула	Электролитический сплав					
		Fe—Mo	Co—Mo	Ni—Mo	Fe—W	Ni—W	Co—W
Молибдат натрия	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	40	32	0,1—10	—	—	—
Хлористое железо	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	9	—	—	7—54	—	—
Пирофосфат натрия	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	45	67	170	39—312	28—425	60
Бикарбонат натрия	NaHCO_3	75	80	—	17	—	—
Хлористый кобальт	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	—	12	—	—	—	6
Гидразин	—	—	1,5	—	—	—	—
Вольфрамат натрия	Na_2WO_4	—	—	—	3—88	1,5—220	18
Хлористый никель	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	—	6—9	—
Цитрат аммония	—	—	—	—	—	12	11
Хлористый аммоний	NH_4Cl	—	—	20	—	—	—
Сернокислый никель	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	—	—	45	—	—	—

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

По данным Б. П. Юрьева и И. В. Забелина, для осаждения сплава $\text{Co}=\text{W}$ из аммиачнолимоннокислых растворов следует применять электролит, содержащий CoSO_4 — 0,15 М, Na_2WO_4 — 0,2 М, лимоннокислый аммоний — 0,35 М (рН раствора 6,0).

Режим электролиза: плотность тока 1—3 А/дм², температура 80° С. Сплавы содержат до 40—50% вольфрама; выход по току 70—80%. Сплавы молибдена и вольфрама с металлами железной группы могут быть осаждены из пиррофосфатных электролитов. Составы предлагаемых электролитов и их режимы работы приведены в табл. 2 и 3.

Т а б л и ц а 3. Режимы электролиза при осаждении сплавов молибдена и вольфрама из пиррофосфатных электролитов

Режим работы электролитов	Электролитический сплав					
	Fe—Mo	Co—Mo	Ni—Mo	Fe—W	Ni—W	Co—W
рН	8,3	8,3	8,5—9	7,7—9,3	7,7—10	9,1
Температура, °С	50	60	40	30—90	30—90	40
Катодная плотность тока (с перемешиванием), 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	14—56	47—94	19—30

31. СПЛАВЫ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА С ЖЕЛЕЗОМ

Для осаждения сплава $\text{W}=\text{Fe}$, содержащего от 30 до 60% вольфрама, предложен следующий лимоннокислый электролит (г/л) и режим работы:

Вольфрам	28
Железо	2
Лимонная кислота	66
Аммиак до рН	8
Катодная плотность тока, А/дм ²	5
Температура, °С	70

Вольфрам вводится в раствор при его приготовлении в виде вольфрамата натрия, а железо—в виде сернокислого железа. Повышение температуры электролита с 35 до 85° С сопровождается увеличением содержания вольфрама в сплаве с 43 до 58% и выхода по току от 20 до 28%. Наибольший выход по току и лучшее качество осадков получается при соотношении $Fe^{2+} : Fe^{3+} = 1 : 1$.

Повышение общей концентрации железа в электролите несколько увеличивает выход по току, но снижает содержание вольфрама в осадке и ухудшает внешний вид покрытия. В качестве анодов при электролизе в указанном растворе можно пользоваться железом и вольфрамом. Железные аноды растворяются весьма незначительно, а вольфрамовые — с выходом по току 90—100%. Поэтому электролит необходимо периодически корректировать добавлением солей железа.

Предложен следующий состав электролита (г/л) и режим работы для получения осадков W—Fe с высоким содержанием (70—80 %):

Вольфрам	45
Железо	5
Хлористый аммоний NH_4Cl	300
Сегнетова соль $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	150
Температура, °С	70
Катодная плотность тока, A/dm^2	5—10
Анодная плотность тока, A/dm^2	0,12—0,15

Аноды вольфрамовые.

Микротвердость покрытия W—Fe увеличивается с повышением содержания вольфрама в сплаве.

Сплав, содержащий 54% вольфрама, имеет микротвердость 480 кгс/мм², а содержащий 88% вольфрама — 870 кгс/мм².

Для приготовления указанного электролита триокись вольфрама растворяют при нагревании в концентрированном растворе едкого натра, количество которого вдвое превышает расчетное по реакции. Затем в раствор вольфрамата добавляют раствор, содержащий хлористый аммоний и сегнетову соль. В последнюю очередь добавляют раствор сульфата железа. Нарушение указанного порядка приготовления электролита может привести к выпадению осадка гидроксиды железа или соединений вольфрама.

При осаждении сплава Мо—Fe используется электролит следующего состава (г/л) и режим работы:

Молибдат натрия $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30
Железо сернокислое $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2—10
Лимонная кислота	20
Аммиак до рН	3—9
Катодная плотность тока, А/дм ²	0,7—1
Катодный выход по току, %	40—70
Температура, °С	60

Изменение концентрации железа, так же как и изменение рН раствора в пределах 6—9, мало влияет на состав сплава. Более ощутимо влияние концентрации молибдена и плотности тока. При всех условиях покрытия Мо—Fe 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.

В работе П. М. Вячеславова, А. А. Захаровой, И. А. Шошиной и др. установлено, что молибден осаждается в этих условиях в виде $\text{MoO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Увеличение концентрации лиганда — лимонной кислоты — снижает содержание окислов молибдена в покрытии.

32. СПЛАВЫ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА С ХРОМОМ

Сплавы вольфрама с хромом можно получить в электролите следующего состава (г/л):

Хромовый ангидрид CrO_3	200
Аммоний сернокислый $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	2,5—3
Вольфрамовый ангидрид WO_3	100
Аммоний лимоннокислый	300
рН	7—8
Катодная плотность тока, А/дм ²	2,0—3,0
Температура, °С	70

Для приготовления электролита раствор хромового ангидрида нагревается почти до кипения, после чего к нему добавляют лимоннокислый аммоний, играющий роль восстановителя, и продолжают некоторое время кипятить раствор. При этом хром частично восстанавливается до трехвалентного. Покрытия сплавом W—Cr получаются блестящими, без сетки трещин и весьма стойкими к воздействию соляной, азотной, серной и плавиковой кислот.

Сплавы молибдена с хромом при содержании молибдена 1—2% отличаются хорошими механическими свойствами, химической стойкостью и тугоплавкостью. Для их получения были использованы обычные электролиты для хромирования, в которые добавляли молибдат аммония.

Состав сплава зависит от концентрации в электролите ионов молибдена, хрома и сульфатов. При отсутствии ионов SO_4^{2-} на катоде не осаждается ни хром, ни молибден. С увеличением концентрации H_2SO_4 кривая изменения содержания Мо в сплаве проходит через максимум, который соответствует 1,25 г/л H_2SO_4 , при этом получают покрытия, содержащие около 4% Мо. Увеличение концентрации молибдат-ионов или уменьшение концентрации CrO_3 приводит к повышению содержания молибдена в сплаве.

Сплав, содержащий 1,7% молибдена, получается в электролите следующего состава (г/л):

Хромовый ангидрид CrO_3	400
Молибденовая кислота	360
Серная кислота H_2SO_4	4
Катодная плотность тока, А/дм ²	4
Температура, °С	40

В качестве анодов применяют сплав свинец—олово, содержащий 10% олова.

Кроме указанных выше двухкомпонентных сплавов могут быть получены трехкомпонентные сплавы вольфрама и молибдена с металлами группы железа.

VIII СПЛАВЫ СЕРЕБРА

33. СПЛАВ СЕРЕБРО — СУРЬМА

В практике широко применяется сплав Ag—Sb , который можно получить при введении в цианистый или синеродистороданистый электролит серебрения сурьмяновиннокислого калия. Осадки хорошего качества получают при концентрации сурьмы в виде сурьмяновинно-

кислого калия не свыше 5—8 г/л, при этом получают полублестящие покрытия даже при больших толщинах.

Содержание сурьмы в таких сплавах не превышает 2—3%. 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 2 раза по сравнению с чистым серебром, а при содержании 1,5—3% Sb она увеличивается в 5—10 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 в атмосфере никакими преимуществами по сравнению с чистым серебром. Электросопротивление сплава Ag—Sb с увеличением содержания сурьмы в покрытии до 10% возрастает почти линейно и при содержании 9,6% сурьмы почти в 10 раз больше, чем для чистого серебра.

Переходное электрическое сопротивление для этого интервала сплавов при нагрузке на точечный контакт в 10 и 100 г увеличивается соответственно в 10 и 4 раза (при силе тока 50 мА). Лучшими механическими характеристиками обладают сплавы Ag—Sb, содержащие не выше 2—3% сурьмы.

Г. К. Буркат предлагает следующий электролит (г/л) и режим процесса:

Серебро азотнокислое AgNO_3	20—40
Калий железистосинеродистый $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	50—70
Калий роданистый KCNS	90—110
Калий углекислый K_2CO_3	20—50
Сегнетова соль $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	60—65
Калий сурьмяновиннокислый $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	5—8
pH	8—8,5

Процесс износостойкого нецианистого серебрения внедрен на одном из заводов для покрытия электрических контактов в колокольных и барабанных ваннах. Процесс в барабанах осуществляют при катодной плотности тока 0,1—0,3 А/дм² и скорости вращения 13—15 об/мин. Содержание сурьмы в сплаве 0,4—0,5%.

Детали, покрытые медью, подвергают предварительному серебрению в электролите следующего состава (г/л):

Серебро (в пересчете на металл)	1—2
Калий железистосинеродистый $K_4Fe(CN)_6$. . .	50—70
Калий углекислый K_2CO_3	20—30
Калий роданистый $KCNS$	100—120
Катодная плотность тока, A/dm^2	0,5—1
Температура, °C	18—22

Аноды серебряные, время выдержки 5 мин. Вместо предварительного серебрения возможно амальгамирование.

Для приготовления электролита производят следующие операции. В дистиллированной воде растворяют $K_4Fe(CN)_6$. Раствор доводят до кипения, после чего в него добавляют $AgNO_3$, предварительно растворенное в небольшом количестве воды, а примерно через полчаса добавляют растворенный в воде $K_2CO_3(Na_2CO_3)$. Через час после начала кипения в раствор вводят также $KCNS$ и еще кипятят 2—3 ч при постоянном или периодическом перемешивании. Если при кипячении раствор упаривается, добавляют до требуемого объема дистиллированной воды. При приготовлении электролита необходимо учесть, что каждые 10 г серебра (в пересчете на металл) взаимодействуют по реакции с 20 г $K_4Fe(CN)_6$. Затем раствор охлаждают, фильтруют и заливают в рабочую ванну. В горячей дистиллированной воде последовательно растворяется рассчитанное количество сегнетовой соли $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ и сурьмяновиннокислого калия. После полного растворения компонентов полученный раствор вводят в рабочую ванну. Ввиду ограниченной растворимости сурьмяновиннокислого калия (35,7 г на 100 г воды при $t = 100^\circ C$) для его растворения добавляют необходимое количество воды. После этого электролит доводят водой до нужного объема, тщательно перемешивают и подвергают химическому анализу. Следует учитывать, что при приготовлении электролита возможные потери серебра от неполного комплексообразования, а также потери от соосаждения с гидроксидом железа могут достигать 10%, а при слабом нагреве и больше. С целью уменьшения потерь серебра и ускорения процесса приготовления электролита В. А. Ильин предлагает добавлять в раствор перекись водорода.

На кафедре технологии электрохимических производств ЛТИ им. Ленсовета разработан процесс осаждения этого сплава из цианистого электролита следующего состава (г/л):

Серебро (в пересчете на металл)	28—30
Сурьма (в пересчете на металл)	2—5
Калий цианистый (свободный) KCN	18—20
Калий углекислый K_2CO_3	25—30
Сегнетова соль $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	40—60
Кали едкое KOH	3
Катодная плотность тока, А/дм ²	0,3—0,5
Температура, °С	18—25

Аноды серебряные.

34. СПЛАВЫ СЕРЕБРО — ПАЛЛАДИЙ И СЕРЕБРО — ПЛАТИНА

Весьма успешно применяется на практике гальванический сплав Ag—Pd, который по физико-механическим характеристикам не уступает сплаву Ag—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. Удельное сопротивление покрытий при содержании 3—5% Pd примерно в 3 раза больше сопротивления чистого серебра. Переходное сопротивление по сравнению с сопротивлением чистого серебра увеличивается в 1,5—2 раза. Особым преимуществом осадков Ag—Pd при истирании является отсутствие наплывов, что особенно ценно для контактов.

Б. М. Крамер рекомендует следующий состав электролита (г/л) и режим работы для осаждения сплава Ag—Pd:

Серебро	30
Палладий	15
Калий цианистый (свободный) KCN	50—75
Калий углекислый K_2CO_3	20—60
Катодная плотность тока, А/дм ²	1
Температура, °С	18—25

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

Ж. Н. Фантоф предложила для этих целей цианистый электролит состава (г/л):

Серебро	6,5—7,0
Платина	33—35
Калий цианистый (свободный) KCN	70—80

Процесс осуществляется при катодной плотности тока 1 А/дм² и температуре электролита 18—25° С.

35. СПЛАВ СЕРЕБРО — МЕДЬ

Электролитический сплав Ag—Cu получил применение в технике в качестве контактного покрытия и припоя. Компактные осадки Ag—Cu получают из цианистого электролита при большой концентрации металлов в растворе.

Для получения сплава, содержащего 8—10% меди, рекомендуется следующий состав электролита (г/л) и режим работы:

Серебро	25—30
Медь	60—75
Калий цианистый (свободный) KCN	50—70
Кали едкое КОН	10—15
Калий углекислый K ₂ CO ₃	25—30
Катодная плотность тока, А/дм ²	0,5—2
Температура, °С	18—25

Аноды серебряные.

Сплав Ag—Cu может быть осажден электролитически не только из цианистого, но и из пиррофосфатного электролита. Так, для осаждения сплава Ag—Cu с содержанием меди 10—12% П. М. Вячеславов и Г. К. Буркат предлагают следующий состав электролита (г/л) и режим работы:

Медь	14—16
Серебро	4—7
Пиррофосфат калия (свободный) K ₄ P ₂ O ₇	100
Катодная плотность тока, А/дм ²	0,5—0,7
Температура, °С	18—25

На постоянном токе не удается получить удовлетворительные по качеству сплавы Ag—Cu, содержащие 40—50% Cu, однако при использовании импульсного тока прямоугольной формы могут быть получены доброкачественные сплавы в широком диапазоне составов. О. В. Моисеева получила полублестящие плотные осадки сплава

Ag—Cu с содержанием серебра от 5 до 70% из электролита следующего состава (г/л):

Серебро (в пересчете на металл)	0,5—7
Медь (в пересчете на металл)	13—19
Роданистый калий (свободный) KCNS	250—300
Выход по току, %	95—99
Температура, °C	18—25

Оптимальные параметры импульсного тока: плотность тока в импульсе 4 А/дм², длительность импульса 0,5 с, длительность периода тока 5 с. Применялись растворимые аноды из сплава того же состава, что и катодный сплав. Электролиз следует вести с анодами из сплава того же состава, что и катодный сплав. Полученные сплавы обладали микротвердостью от 200 до 500 кгс/мм²; удельное сопротивление сплава имеет величину одного порядка с чистым серебром.

Электролит для осаждения сплава Ag—Cu готовят путем смешивания предварительно приготовленных концентратов серебра и меди с добавлением избыточного количества роданистого калия.

Для приготовления концентрата роданистого серебра в концентрированный раствор роданистого калия добавляется растворенный нитрат серебра до полного растворения осадка.

Для приготовления концентрата роданистой меди к горячему раствору роданистого калия добавляют в виде водной суспензии хлористую медь. Кипятят раствор до полного растворения осадка.

36. СПЛАВ СЕРЕБРО — КАДМИЙ

Сплав серебро—кадмий можно осаждать из цианистого кадмиевого электролита, в который вводится комплексная цианистая соль серебра. Состав катодного осадка в большой степени зависит от соотношения серебра и кадмия в электролите. 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 г/л практически не влияет на состав катодного сплава.

Исследования показывают, что максимальной микротвердостью обладают сплавы, содержащие 40—50% кадмия. Износостойкость этого сплава при истирании по ни-

келю примерно в 6—8 раз больше износостойкости чистого серебра. Переходное электрическое сопротивление сплава Ag—Cd (50% Cd) для точечного контакта при нагрузке 10 г составляет 0,02 Ом. Переходное сопротивление чистого серебра равно 0,003 Ом. Электросопротивление этого сплава в 4—5 раз больше, чем у чистого серебра.

Установлено также, что легирование серебра кадмием повышает сопротивление первого потускнению при действии сероводорода или растворов сернистого натрия. Уже в присутствии 15% кадмия сопротивляемость серебряных покрытий потускнению повышается втрое по сравнению с чистым серебром. Сплавы, содержащие 50% кадмия и выше, практически почти не изменяют своей отражательной способности.

Для осаждения сплава Ag—Cd, содержащего примерно 30% кадмия, рекомендуется следующий электролит (г/л) и режим осаждения:

Серебро	8—10
Кадмий	30—40
Натрий цианистый (свободный) NaCN	70
Желатин	2
Катодная плотность тока, А/дм ²	0,5—1
Температура, °С	18—25
Катодный выход по току, %	85—90

Аноды изготавливаются из сплава серебро—кадмий (30% Cd).

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

37. СПЛАВЫ СЕРЕБРА СО СВИНЦОМ, ОЛОВОМ, ВИСМУТОМ, ИНДИЕМ, ГАЛЛИЕМ И ДРУГИМИ МЕТАЛЛАМИ

Весьма перспективными сплавами серебра являются сплавы Ag—Pb, Ag—Sn, Ag—Bi, Ag—In, Ag—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, содержащие 0,4—3% свинца. Для осаждения этого сплава применяют цианистый электролит, в который вводят свинец в виде основной уксуснокислой соли. Осаждению сплава благоприятствует присутствие сегнетовой

соли и едкой щелочи. Рекомендуется следующий состав электролита (г/л) и режим работы:

Серебро	26—30
Свинец	1—5
Калий цианистый (свободный) KCN	15—20
Кали едкое КОН	3
Сегнетова соль $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	40
Катодная плотность тока, А/дм ²	0,5
Температура, °С	18—25

Для покрытия электрических контактов Н. А. Грекова рекомендует сплав Ag—Sn с содержанием олова 2—4,5 %, который может быть осажден из электролита состава (г/л):

Серебро	10—20
Олово	20—30
Пирофосфат калия $K_4P_2O_7$ (свободный)	170—200
Калий железистосинеродистый $K_4Fe(CN)_6$	5—10
pH	8,5—9
Катодная плотность тока, А/дм ²	0,5—1,2
Температура, °С	18—25

Сплав Ag—Bi применяется в радиотехнической промышленности. Н. А. Грекова и Л. И. Мостовская предлагают для осаждения этого сплава следующий электролит (г/л) и режим процесса:

Серебро	20—25
Висмут	2—5
Калий железистосинеродистый $K_4Fe(CN)_6$	60
Калий роданистый (свободный) KCNS	60—70
Калий пирофосфорнокислый $K_4P_2O_7$	200
Декстрин	10
pH	8,5—9
Катодная плотность тока, А/дм ²	0,3—0,5
Температура, °С	18—25

Висмут вводится в виде пирофосфатного комплекса, а серебро — в виде железистосинеродистого. Сплав содержит 1—2,5 % висмута.

Для осаждения сплава Ag—In, содержащего 4—5% индия, Ж. Н. Фантгоф рекомендует следующий электролит (г/л) и режим работы:

Серебро	5
Индий	18
Калий цианистый (свободный) KCN	50
Глюкоза	40
Плотность тока, А/дм ²	0,2
Температура, °С	18—25

Как известно, компактные покрытия Ag—Ga удовлетворительного качества на постоянном токе получить не удастся. На кафедре электрохимии ЛТИ им. Ленсовета был разработан процесс электроосаждения сплава Ag—Ga с использованием пульсирующего тока. Сплавы Ag—Ga можно получить из электролита следующего состава (г/л):

Серебро	5—10
Галлий (в виде галлата K_3GaO_3)	40—50
Калий цианистый (свободный) KCN	70—80
Кали едкое (свободное) KOH	50—60
Калий углекислый K_2CO_3	30

Режим электролиза с применением импульсного тока: амплитудная плотность тока 16—20 А/дм², количество электричества в импульсе 0,03—0,06 К, продолжительность импульса 0,25—0,35 с, время паузы 13—17 с, температура 18—25° С.

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

IX СПЛАВЫ ЗОЛОТА

38. 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, т. е. гальваническое покрытие состоит из тонкодисперсной смеси твердого раствора и кристалликов 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 и т. п. Благодаря мелкокристалличе-

скому 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%.

Как уже отмечалось, золотомедные сплавы используются в практике с различным содержанием золота.

Составы электролитов золочения и режимы процесса приведены в табл. 4 по данным работы, выполненной на кафедре электрохимии ЛТИ им. Ленсовета.

Наиболее сильное влияние на состав сплавов и выход по току оказывает температура. При понижении темпера-

Т а б л и ц а 4. Состав электролитов и режимы осаждения золотомедных сплавов

Компоненты	Содержание золота в сплаве, %		
	55—60	75—80	90
Золото, г/л	1,1—1,4	1,6—1,9	2,3—2,8
Медь, г/л	4,5—6,0	3,4—4,4	2,5—3,5
Калий цианистый (свободный KCN), г/л	5,0—7,5	7,0—9,0	11,0—14,0
Катодная плотность тока, А/дм ²	0,25—2,4	0,5—1,0	0,25—1,0
Анодная плотность тока, А/дм ²	2,0—2,4	2,5—3,0	1,7—2,3
Температура, °С	45—50	45—50	45—50
Катодный выход по току, %	67—70	40—50	45—50

туры содержание золота в сплаве увеличивается. Катодный выход по току при уменьшении температуры электролита 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 изготавливаются из золотомедного сплава того же состава, что и состав катодного сплава. В качестве анодов можно применять и чистое золото, однако в последнем случае требуется более частое корректирование ванны по меди (путем добавки медноцианистой комплексной соли).

39. СПЛАВ ЗОЛОТО — СЕРЕБРО

Сплавы Au—Ag раньше называли «зеленым» золотом, так как они использовались исключительно для получения декоративных зеленых покрытий.

В настоящее время эти сплавы с содержанием от 1 до 5% серебра применяются в производстве печатных схем, так как осаждаются при комнатной температуре и малом содержании свободного цианида. Такие осадки даже при толщине 1—1,5 мкм весьма устойчивы при травлении печатных схем.

Полученные электролитическим способом сплавы Au—Ag ничем не отличаются от литых сплавов: и те и другие образуют твердые растворы. Поэтому свойства покрытий, содержащих свыше 65% золота, мало отличаются от свойств чистого золота. Твердость золотосеребряных сплавов значительно выше твердости 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 покрытия деталей электронной техники Г. А. Волянюк предлагает применять сплав, содержащий 70% золота и 30% серебра.

Рекомендуется следующий электролит (г/л) и режим работы:

Золото	4—5,5
Серебро	0,5—0,75
Калий цианистый KCN (свободный)	10—12

Катодная плотность тока, А/дм ²	0,5
Анодная плотность тока, А/дм ²	0,4—0,45
Температура, °С	55—60

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

40. СПЛАВЫ ЗОЛОТО — НИКЕЛЬ И ЗОЛОТО — КОБАЛЬТ

Даже очень малые количества никеля и кобальта резко увеличивают твердость сплавов 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 более чем 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 применяются в радиоэлектронике.

По данным О. Г. Локштановой, сплав, содержащий 5—15% никеля, можно получить из пирофосфатноцианистого электролита следующего состава (г/л):

Золото	3—3,5
Никель	0,6—0,8
Пирофосфат калия K ₄ P ₂ O ₇	50—60
Сегнетова соль KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O	50—60
pH	7—8
Катодная плотность тока, А/дм ²	0,4—0,5
Температура, °С	50—60

Аноды используются нерастворимые (платина, нержавеющая сталь). Золото применяется в виде комплексной цианистой соли, а никель — в виде пирофосфатной соли. Сплав золото—кобальт известен также как контактный материал.

По патентным данным, проверенным на кафедре электрохимии ЛТИ им. Ленсовета, можно осадить золотокобальтовый сплав с высоким содержанием кобальта из пирофосфатноцианистого электролита, аналогичного электролиту для осаждения сплава Au—Ni. Сплавы золота с никелем и кобальтом были осаждены также из цитратно-фосфатных электролитов [5].

41. СПЛАВ ЗОЛОТО — СУРЬМА

Сплав Au—Sb применяется с относительно малыми количествами сурьмы (не выше 5%). Присутствие в золоте уже небольших количеств сурьмы резко сказывается на физико-механических свойствах сплава: повышается твердость и износостойкость, уменьшается электропроводность.

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

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

Золотосурьмяный сплав такого состава можно получить из электролита следующего состава (г/л) и при режиме работы:

Золото	6—8
Сурьма в виде $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 1/2H_2O$	0,4—0,5
Калий цианистый (свободный) KCN	8—10
Сегнетова соль $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	20—40
Катодная плотность тока, А/дм ²	0,25
Температура, °С	60—65

Сплавы Au—Sb, содержащие свыше 1,5% сурьмы, рекомендуется подвергать термообработке при 200° С, которая обеспечивает наряду с декоративным видом покрытия прочность сцепления с основой. В работе [5] рекомендуется для этой же цели цианистоцитратный электролит.

42. СПЛАВ ЗОЛОТО — ПАЛЛАДИЙ

Для повышения износостойкости золота при одновременном сохранении низкого значения переходного сопротивления С. Н. Виноградов предлагает 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 25, 50 и 75% палладия соответственно в 12, 20, 24 раза 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 следующие электролит (г/л) и режим электролиза:

Золото	2,5—3,0
Палладий	0,5—1,0
Калий цианистый (свободный) KCN	До 0,3
Этилендиамин (свободный)	25—50
pH	7,5—8,0
Плотность тока, А/дм ²	0,3—0,5
Температура электролита, °С	55—65
Выход по току, %	25

Аноды платиновые.

X СПЛАВЫ ПЛАТИНОИДОВ

43. СПЛАВЫ ПАЛЛАДИЙ — НИКЕЛЬ, ПАЛЛАДИЙ — КОБАЛЬТ И ПАЛЛАДИЙ—МЕДЬ

Сплав Pd—Ni благодаря своей высокой износостойкости и низкому значению переходного сопротивления применяется в промышленности в качестве контактного материала при решении проблемы увеличения надежности изделий радиоаппаратуры.

Для получения блестящих покрытий, содержащих 20—25% никеля, С. Н. Виноградов предлагает хлоридный электролит следующего состава (г/л):

Палладий	18—20
Никель	25—30
Аммоний хлористый NH ₄ Cl	20—30
pH	8,5—9

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.

По мере истощения электролит периодически корректируется добавлением аммиачных комплексов палладия и никеля.

В. В. Челикиди предлагает электролит на основе аминокислотной кислоты состава (г/л):

Палладий хлористый PdCl ₂	14—50
Никель хлористый NiCl ₂	60—180
α-аминокислотная кислота	75—150
pH	8,0—9,5
Катодная плотность тока, А/дм ²	1,5—3,0
Температура, °С	30—40
Выход по току, %	95

Корректировка pH осуществляется путем добавления аммиака.

По аналогии с электроосаждением сплава Pd—Ni может быть осажден сплав Pd—Co. Однако электролит на основе аммиаков двухвалентного кобальта недостаточно стабилен. Указанным недостатком не обладает аминокислотный электролит на основе аммиаков трехвалентного кобальта, предложенный В. А. Собкевич.

Приготовление электролита включает стадию окисления аммиаков кобальта (II) до кобальта (III) перекисью водорода с последующей выдержкой. При использовании электролита с суммарным содержанием металлов 12—15 г/л, хлорида аммония 25 г/л и аммиака 50 г/л, изменяя концентрацию кобальта от 2 до 8 г/л, можно получить сплавы с содержанием 7—50% Co при плотностях тока 1—2 А/дм² и температуре электролита 20° С.

Большой интерес представляет сульфаматный электролит, разработанный Л. И. Каданером и Т. В. Слюсарской [13].

Металлургический сплав палладий—медь применяется в качестве электроконтактного материала. Все попытки получить этот сплав электрохимическим способом в форме доброкачественного покрытия в широком диапазоне составов пока еще не увенчались успехом. Однако О. В. Моисеевой удалось получить хорошие покрытия этим сплавом при использовании импульсного тока прямоугольной формы. Оптимальные параметры тока: плотность тока в импульсе 7—7,5 А/дм², длительность импульса 0,3 с и длительность периода тока 5 с.

При использовании этих параметров импульсного тока сплав, содержащий 55—60% Pd, можно получить из следующего электролита (г/л):

Палладий (в пересчете на металл)	5
Медь (в пересчете на металл)	15
Калий роданистый KCNS	200—250
Выход по току, %	90—95
Температура, °C	18—25

Электролит готовился растворением хлористого палладия и хлористой меди в роданистом калии. Аноды использовались нерастворимые (платинированный титан).

44. СПЛАВЫ РОДИЙ — НИКЕЛЬ, РОДИЙ — ИНДИЙ И РОДИЙ — ВОЛЬФРАМ

В литературе приводятся сведения о применении сплава Rh—Ni для покрытия контактов печатных плат. Г. Н. Ярмоленко предлагает производить осаждение из сульфаматного электролита следующего состава:

Никель, г·ион/л	0,3—0,4
Родий, г·ион/л	0,01—0,1
Борная кислота H ₃ BO ₃ , г·моль/л	0,65
pH	3,5—4,0

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

Повышение концентрации родия от 0,01 до 0,10 г·ион/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 электролитические покрытия сплавами родия с никелем, содержащие до 18% никеля, предназначенные для противокоррозионной защиты работающих поверхностей контактов. Испытания показали, что стойкость к эрозии сплава, содержащего 15% никеля, возрастает в 20 раз по сравнению с чистым родием.

Н. В. Евдокимова рекомендует следующий электролит (г/л) для осаждения этого сплава и режим электролиза:

Родий (в пересчете на металл)	4—6
Никель (в пересчете на металл)	60—70
Серная кислота	50
Сульфаминовая кислота	20

Плотность тока, А/дм ²	0,5—1
Температура, °С	40
Выход по току, %	50—70

Из этого электролита в этих условиях осаждается сплав, содержащий 2,8—6,8% Ni.

Аналогично может быть получен сплав Rh—Co.

Электроосажденный родий широко применяется в производстве магнитоуправляемых контактов благодаря своей высокой твердости, коррозионной стойкости и хорошим электрическим свойствам. Однако родиевым покрытиям присуща хрупкость. Этот недостаток может быть устранен путем легирования родия индием в количестве до 1—3%. Н. В. Евдокимова и О. Г. Локштанова предлагают следующие электролит (г/л) и режим электролиза:

Родий	4—8
Индий	0,4—1,5
Серная кислота	50—80
Сульфаминовая кислота	10—20
Катодная плотность тока, А/дм ²	0,8—1,0
Температура электролита, °С	40—50

Аноды платиновые. Корректировка электролита по родию и индию производилась растворами сернокислого родия и индия. Сульфаминовая кислота вводилась из расчета 10 г на 1 А·ч/л.

При приготовлении электролита для осаждения сплавов родий—индий в качестве основы был взят сульфатный электролит родирования с добавкой сульфаминовой кислоты, позволяющий получать достаточно толстые покрытия хорошего качества. Сульфатный электролит родирования готовился путем осаждения едким кали из раствора хлористого родия гидроокиси родия с последующей отмывкой ее от ионов хлора и растворением в серной кислоте. При этом принимались меры, предотвращающие образование полимерных форм родия: переосажденную гидроокись родия растворяли в серной кислоте и раствор прогревали при температуре 80—90° С в течение 3 ч. Индий вводился в сульфатный электролит родирования в виде сульфата индия.

По своим механическим и электрическим характеристикам покрытия родий—индиевым сплавом незначительно отличаются от родиевых покрытий, т. е. имеют такую же высокую микротвердость в пределах 800—

900 кгс/мм² и переходное электрическое сопротивление 0,02—0,04 Ом. Износостойкость сплава Rh—In в 2—3 раза превышает износостойкость родия. Л. И. Каданер с сотрудниками [13] предлагают с целью улучшения физико-механических свойств и экономии родия использовать сплав Rh—W.

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

Родий Rh (в виде сульфата родия)	8—10
Вольфрамат натрия Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	2—4
Борная кислота H ₃ BO ₃	30—35
Серная кислота H ₂ SO ₄	25—30
Плавиковая кислота HF	0,8—1,0

Электролиз ведется при температуре 18—25° С и плотности тока 1 А/дм² с платиновыми или родиевыми анодами. 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 850 до 1900 кгс/мм² при увеличении вольфрама в сплаве от 3 до 15% соответственно.

45. СПЛАВЫ РУТЕНИЙ — РЕНИЙ И РУТЕНИЙ — ИРИДИЙ

Большой практический интерес представляет осаждение сплава Ru—Re (высокая коррозионная стойкость и твердость). На кафедре электрохимии ЛТИ им. Ленсовета был разработан сульфаминовый электролит для осаждения этого сплава следующего состава (г/л):

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

Электролит готовился растворением расчетного количества солей рения и рутения при кипячении в сульфаминовой кислоте. Катодная плотность тока 2—3 А/дм², температура 70° С, аноды—платина.

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 370 кгс/мм² (у чистого рутения 250 кгс/мм²).

Для электроосаждения сплава Ru—Iг Б. С. Красиков рекомендует нитрозохлоридный электролит рутенирования, содержащий H_2IrCl_6 и избыток серной кислоты. состава (г/л):

Рутений	4
Иридий	4
Серная кислота	7—14

Процесс проводится при температуре 70° С и плотности тока 8—12 А/дм². Сплав содержит 4—8% Іг; выход по току 5%.

46. СПЛАВЫ ПЛАТИНА — КОБАЛЬТ И ПЛАТИНА — ПАЛЛАДИЙ

Электролитический сплав Pt—Со характеризуется высокой коэрцитивной силой и постоянными магнитными параметрами.

С. С. Рачинскене и С. И. Хотянович предлагают использовать в качестве электролита раствор (г/л):

Сульфат кобальта $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	125
Сульфат магния $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	100
Борная кислота H_3BO_3	30
Диамминдинитроплатина $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$	5
pH электролита	3,2
Температура, °С	18—25

Перемешивание электролита способствует получению высококачественных полублестящих и блестящих осадков сплава. Изменение плотности тока оказывает сильное влияние на содержание кобальта в сплаве; с повышением плотности тока оно растет.

Из платиновых металлов самым дешевым и менее дефицитным является палладий. Однако по химической стойкости в агрессивной среде он уступает платине и родию. На воздухе, в присутствии летучих паров органических веществ, на поверхности палладия формируется тонкая пленка, вызывающая заметное повышение переходного сопротивления. По этой причине целесообразно применение сплавов платина—палладий.

Для приготовления электролита использовалась сульфаминовая кислота и комплексные соединения платины и палладия в виде Р-соли.

Осаждение сплава проводили в электролите следующего состава (г/л):

Комплексная соль палладия $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$	20—30
» » платины $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$	5—10
Сульфамат аммония $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{NH}_4$	150—200
Аммиак (25% -ный) до pH	7,6—8,8

Покрyтия с минимальной пористостью осаждаются в перемешиваемом электролите при комнатной температуре в интервале плотностей тока 1—2,5 А/дм². Сплав содержит от 2 до 20% палладия.

Для получения сплавов с бóльшим содержанием палладия С. И. Хотянович рекомендует вводить в указанный электролит небольшое количество моноэтаноламина (5—10 г/л).

Список литературы

1. Андрущенко Ф. К., Орехова В. В., Павловская К. К. Пирофосфатные электролиты. Киев, «Техника», 1965. 86 с.
2. Антропов Л. И., Нечай М. В. Об электроосаждении сплава медь—цинк (латуни) из серноокислого электролита. — В кн.: Использование декоративно-защитных гальванических покрытий в художественном конструировании. М., 1969. с. 78—79.
3. Блестящие электролитические покрытия. Под ред. проф. Ю. Ю. Матулиса. Вильнюс, «Минтис», 1969. 613 с.
4. Вячеславов П. М., Грилихес С. Я., Буркат Г. К. Гальванотехника благородных и редких металлов. Л., «Машиностроение», 1970. 248 с.
5. Вячеславов П. М. Новые электрохимические покрытия. Лениздат, 1972. 264 с.
6. Горбунова К. М., Полукаров Ю. М. Электрокристаллизация сплавов. — В кн.: Электролитическое осаждение сплавов. М., 1961. с. 31—57.
7. Кудрявцев Н. Т., Тютин К. М. Электроосаждение сплава олово—никель. — В кн.: Электролитическое осаждение сплавов. М., 1961. с. 76—94.
8. Кудрявцев Н. Т. Электроосаждение сплава свинец—олово. — В кн.: Электролитическое осаждение сплавов. М., 1961. с. 104—110.
9. Лайнер В. И. Электроосаждение сплава медь—олово. — В кн.: Электролитическое осаждение сплавов. М., 1961. с. 156—173.
10. Лайнер В. И. Современная гальванотехника. М., «Металлургия», 1967. 384 с.
11. Ротинян А. Л., Зытнер Л. А., Федотьев Н. П. Электроосаждение сплава железо—никель—хром. — ЖПХ, 1968, т. 41, № 10, с. 2201—2203.
12. Электролитические сплавы. М.—Л., Машгиз, 1962. 312. Авт.: Н. П. Федотьев, Н. Н. Бибииков, П. М. Вячеславов, С. Я. Грилихес.
13. Электроосаждение благородных и редких металлов. Под ред. проф. Л. И. Қаданера. Киев, «Техника», 1975. 170 с.

Содержание

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	7
3. Структура и свойства электролитических сплавов	10
II. Сплавы меди	11
4. Сплав медь—цинк	—
5. Сплав медь—олово	14
6. Сплав медь—свинец	21
7. Сплавы медь—никель и медь—кобальт	22
8. Сплавы медь—кадмий, медь—сурьма, медь—висмут и медь—индий	24
9. Сплав медь—цинк—олово	—
III. Сплавы свинца	25
10. Сплав свинец—олово	—
11. Сплав свинец—индий	29
12. Сплавы свинец—олово—цинк и свинец—олово—кадмий	30
13. Сплав свинец—олово—медь	31
14. Сплав свинец—олово—сурьма	—
IV. Сплавы олова	32
15. Сплав олово—цинк	—
16. Сплав олово—никель	35
17. Сплав олово—сурьма	38
18. Сплав олово—висмут	39
V. Сплавы цинка и кадмия	40
19. Сплав кадмий—цинк	—
20. Сплав кадмий—олово	42
21. Сплав цинк—никель	45
22. Сплав кадмий—никель	46
VI. Сплавы никеля, железа и кобальта	48
23. Сплав никель—кобальт	—
24. Сплав железо—никель	51
25. Сплавы никель—фосфор, кобальт—фосфор, никель—кобальт—фосфор и кобальт—марганец—фосфор	54
26. Сплавы никель—железо—марганец и кобальт—железо—марганец	58
27. Сплавы хрома с никелем, кобальтом, железом и другими металлами	60
28. Сплавы никель—титан, кобальт—титан и железо—титан	62
29. Сплавы никель—рений, кобальт—рений и железо—рений	63
	93

VII. Сплавы вольфрама и молибдена	64
30. Сплавы вольфрама и молибдена с никелем и кобальтом	—
31. Сплавы вольфрама и молибдена с железом	70
32. Сплавы вольфрама и молибдена с хромом	72
VIII. Сплавы серебра	73
33. Сплав серебро—сурьма	—
34. Сплавы серебро—палладий и серебро—платина	76
35. Сплав серебро—медь	77
36. Сплав серебро—кадмий	78
37. Сплавы серебра со свинцом, оловом, висмутом, индием, гал- лием и другими металлами	79
IX. Сплавы золота	81
38. Сплав золото—медь	81
39. Сплав золото—серебро	83
40. Сплавы золото—никель и золото—кобальт	84
41. Сплав золото—сурьма	85
42. Сплав золото—палладий	—
X. Сплавы платиноидов	86
43. Сплавы палладий—никель, палладий—кобальт и палладий— медь	—
44. Сплавы родий—никель, родий—индий и родий—вольфрам	88
45. Сплавы рутений—рений и рутений—иридий	90
46. Сплавы платина—кобальт и платина—палладий	91
Список литературы	92

БИБЛИОТЕЧКА ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

ПЕРЕЧЕНЬ ВЫПУСКОВ

1. С. Я. Грилихес. Обезжиривание, травление и полирование металлов
2. В. А. Ильин. Цинкование, кадмирование, лужение и свинцевание
3. А. М. Ямпольский. Меднение и никелирование
4. М. Б. Черкез, Л. Я. Богорад. Хромирование
5. П. М. Вячеславов. Электрохимическое осаждение сплавов
6. А. М. Ямпольский. Электролитическое осаждение благородных и редких металлов
7. С. Я. Грилихес. Оксидные и фосфатные покрытия металлов
8. В. А. Ильин. Металлизация диэлектриков
9. П. М. Вячеславов, Н. М. Шмелева. Методы испытаний электролитических покрытий

ИБ № 556

Петр Михайлович Вячеславов

**ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ
ОСАЖДЕНИЕ
СПЛАВОВ**

(Библиотечка гальванотехника, выпуск 5)

Редактор издательства *Г. Г. Степанова*
Обложка *Н. И. Абрамова*
Технический редактор *В. Ф. Костина*
Корректор *А. И. Лавриненко*

Сдано в набор 30/III 1977 г. Подписано к печати 5/X 1977 г. **М-12564**
Формат 84×108^{1/32} Бумага типографская № 3
Прив. печ. л. 5,04 Уч.-изд. л. 5,3 Тираж 20 000 экз.
Зак. 99 Цена 20 коп.

Ленинградское отделение издательства «МАШИНОСТРОЕНИЕ»
191065, Ленинград, Д-65, ул. Дзержинского, 10

Ленинградская типография № 6 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
193144, Ленинград, С-144, ул. Моисеенко, 10