



П. М. Бажеславов, Г. К. Буркат

## ПУТИ ЭКОНОМИИ ЦВЕТНЫХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГАЛЬВАНОТЕХНИКЕ



Ленинград  
1985

ОБЩЕСТВО «ЗНАНИЕ» РСФСР  
Ленинградская организация  
ЛЕНИНГРАДСКИЙ ДОМ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ПРОПАГАНДЫ

---

УДК 621.357

П. М. Вячеславов, Г. К. Буркат

ПУТИ ЭКОНОМИИ ЦВЕТНЫХ  
И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ  
В ГАЛЬВАНОТЕХНИКЕ

---

Серия — Прогрессивная технология обработки конструкционных  
материалов и изделий (механические, электрофизические  
и другие методы обработки, сварка, защитные покрытия)

---

Ленинград  
1985

ВЯЧЕСЛАВОВ Петр Михайлович, БУРКАТ Галина Константиновна. Пути экономии цветных и благородных металлов в гальванической технологии. — Л.: ЛДНТП, 1985.

32 с. 5300 экз. 18 коп.

В брошюре рассматриваются вопросы экономии цветных и благородных металлов за счет уменьшения толщины гальванических покрытий без снижения их защитно-декоративных свойств, путем применения многослойных покрытий, а также неконцентрированных электролитов; заменой цветных и драгоценных металлов более дешевыми сплавами.

Брошюра рассчитана на инженеров-технологов, работников гальванических цехов и студентов вузов.

УДК 621.357

© О-во «Знание» РСФСР. Ленингр. организация. ЛДНТП, 1985.

## ВВЕДЕНИЕ

В соответствии с решениями XXVI съезда КПСС и ноябрьского (1982 г.) Пленума ЦК КПСС необходимо направить усилия на осуществление необходимых мер по обеспечению рационального и бережного расходования металлов, сырья и материалов.

Территориально-отраслевая программа «Интенсификация-90» получила высокую оценку в постановлении ЦК КПСС «О работе, проводимой Ленинградским обкомом КПСС по ускорению интенсификации экономики в двенадцатой пятилетке на основе ускоренного научно-технического прогресса». Программа интенсификации экономики предусматривает максимальное использование производственного и научно-технического потенциала. Важным мероприятием в этом направлении является экономия сырья и материалов, достигаемая прежде всего путем создания и внедрения мало- и безотходной технологии.

В гальванотехнике существует несколько путей решения этой задачи. Один из них заключается в уменьшении толщины гальванических покрытий без снижения их защитно-декоративных и других функциональных качеств. Так, по мнению ряда ученых, представляется реальным снизить толщину покрытия по сравнению с применяемыми на практике в 2—3 раза, а в некоторых случаях даже в 5 раз. Однако это требует решения многих проблем, например, снижения пористости тонких покрытий, что в свою очередь связано с повышением качества подготовки поверхности и с улучшением структуры гальванического осадка.

Уменьшение толщины гальванических покрытий при сохранении их защитно-декоративных и других свойств возможно лишь при внедрении в промышленность самых эффективных блескообразующих и выравнивающих добавок, позволяющих работать в широком интервале плотностей тока.

С целью экономии драгоценных металлов целесообразно применять многослойные покрытия, в которых в качестве подслоя используют более дешевые металлы, и только верхний очень тонкий слой металла, обладающий необходимыми свойствами, является самым дорогим или дефицитным.

Экономия достигается при использовании не концентрированных, а сильно разбавленных электролитов, что уменьшает «мертвый» запас металла в ванне и потери его с промывными водами.

Другой путь экономии цветных металлов, а также драгоценных — замена дорогих и дефицитных металлов более дешевыми сплавами. Так, например, экономия никеля может быть достигнута за счет применения сплава никель—железо, кадмия — путем применения сплавов с цинком и никелем, серебра — заменой его на белую бронзу, экономия золота — при замене золота сплавами золото—медь, золото—никель, золото—медь—кадмий и т. д.

В настоящее время уже изучено в лабораторных условиях свыше 300 двойных и тройных сплавов, однако лишь немногие из них нашли промышленное применение. Такой разрыв между лабораторными исследованиями и их промышленным использованием связан с тем, что электроосаждение сплавов представляет собой более сложный процесс, чем выделение чистых металлов. Этот процесс вызывает необходимость более частого, а в некоторых случаях и непрерывного контроля электролита и режима процесса. Большие затруднения возникают также при использовании раздельных и сплавных анодов, поэтому в ближайшие годы необходимо усилить исследования в этой области, и прежде всего осуществить отработку в промышленных масштабах технологических процессов, обеспечивающих получение сплавов постоянного состава в широком интервале плотностей тока. Так, например, до сих пор ограничено применение сплавов меди с серебром и палладием, сплавов палладия с индием и целого ряда других сплавов из-за нестабильности предлагаемых электролитов.

Ускоряя внедрение в промышленность уже апробированных в полупроизводственных масштабах электролитических сплавов, необходимо продолжить исследование новых перспективных сплавов: никель—индий, хром—ванадий, железо—марганец, железо—бор, серебро—рений, серебро—молибден, палладий—никель, железо—никель—хром и железо—никель—кобальт.

Среди гальванических методов осаждения металлов следует отметить увеличение удельного веса комбинированных электрохимических покрытий (КЭП), которые по ряду свойств превосходят монометаллические покрытия. Отличаются КЭП от гомогенных покрытий, прежде всего их большей твердостью, износостойкостью, химической стойкостью. Существенна также значительная (до 40 %) экономия цветных и драгоценных металлов.

Экономия цветных и благородных металлов может быть достигнута за счет почти полного извлечения этих металлов из промышленных вод, что в свою очередь достигается каскадной промывкой, а также извлечением из ванны-ловителя электролита в концентрированном виде путем упаривания под вакуумом, обратного осмоса или электродиализа.

## ЭКОНОМИЯ МЕТАЛЛОВ ПУТЕМ СНИЖЕНИЯ ТОЛЩИНЫ ПОКРЫТИЯ

Экономия металлов, особенно цветных и драгоценных, лежит в основе самой технологии гальванических покрытий. Для уменьшения расхода металлов необходимо применять покрытия меньшей толщины, но с повышенной коррозионной устойчивостью, подбирать наиболее подходящие виды покрытий, удовлетворяющие конкретным требованиям. Повышение коррозионной стойкости покрытия можно достичь за счет снижения пористости покрытия разными способами: 1) путем подбора многослойных покрытий, получаемых сочетанием моно- и полиметаллических слоев с разными физико-механическими свойствами; 2) использованием современных процессов пассивации таких металлов, как цинк, кадмий, медь, железо, алюминий и других; 3) подбором поверхностно-активных веществ, позволяющих получать плотные, беспористые покрытия. Рассмотрим это на конкретных примерах.

### Электроосаждение меди

При электроосаждении многослойных покрытий в качестве промежуточного слоя часто используется подслой гальванической меди. Применение двухслойных или трехслойных покрытий позволяет значительно снизить общую толщину покрытия, так как поры одного покрытия не совпадают с порами другого покрытия. Толщина слоя меди в многослойных покрытиях колеблется от 9 до 36 мкм. Если же использовать медные покрытия из электролитов со специально подобранными поверхностно-активными добавками, то можно получить беспористые покрытия при значительно меньших толщинах. Гальваническая медь используется также и при покрытии печатных плат. Применение электролита с различными добавками ПАВ позволяет значительно сократить толщину покрытия и в этом случае. За рубежом эти процессы имеют специальные названия: «Юбак», «Новостар» и некоторые другие. У нас в стране также разработано несколько электролитов сернокислого меднения, из которых при толщине 10—15 мкм можно получать практически беспористые покрытия.

На кафедре технологии электрохимических производств ЛТИ имени Ленсовета разработан сернокислый электролит блестящего меднения с добавкой «ЛТИ» [5]. Электроосаждение покрытий осуществляется из электролита следующего состава (г/л) и режима.

Медь сернокислая (криSTALLогидрат)	200—220
Серная кислота	50—70
Хлорид-ионы	0,03—0,06
Добавки «ЛТИ»	1—2 мл/л

Температура электролита 18—20°С. Аниоды марки АМФ или марки МО в чехлах из хлориновой ткани. При работе электро-

лита без перемешивания рекомендуется плотность тока 1,5—2,5 А/дм<sup>2</sup>, при перемешивании электролита (лучше всего прокачка электролита со скоростью 20 л/мин) рекомендуется работать при плотности тока 3—4 А/дм<sup>2</sup>. При 3 А/дм<sup>2</sup> скорость осаждения 1 мкм/мин.

Корректировка электролита по всем компонентам производится по результатам химического анализа, а добавка «ЛТИ» после пропускания 40—50 А ч/л. При применении этого электролита в производстве печатных плат требуется очистка его один раз, в 1—2 месяца, а для защитно-декоративных целей один—два раза в полгода (в зависимости от загрузки ванны). Очистку электролита производят с помощью активированного угля БАУ-1 или БАУ-2, который вводится в электролит в количестве 10 мг на 1 л раствора. Раствор с углем тщательно перемешивают и оставляют на одни сутки, время от времени перемешивая, затем его отфильтровывают, корректируют по добавке, после чего он готов к употреблению. Покрытия из такого электролита при толщине 10 мкм — практически беспористые.

На базе этого был разработан и другой электролит с пониженным содержанием металла в растворе и высокой концентрацией серной кислоты, что создало условия для лучшего распределения металла по поверхности изделия, т. е. такой электролит обладает повышенной рассеивающей способностью. Электроосаждение покрытий производится из раствора, содержащего:

Медь сернокислая (криSTALLогидрат)	90—100 г/л
Серная кислота	120—150 г/л

Остальные компоненты — хлориды и добавка «ЛТИ» вводятся в тех же количествах, что и ранее.

При работе без перемешивания электролита плотность тока 1—1,5 А/дм<sup>2</sup>, при прокачке электролита рабочая плотность тока 2,5—3 А/дм<sup>2</sup>. Этот электролит имеет еще одно преимущество: в нем меньше «мертвый запас» соли меди — это значительная экономия соли цветного металла.

Несколько электролитов сернокислого меднения предложены Институтом химии и химической технологии АН ЛитССР [6].

Для осаждения блестящего медного подслоя на изделия из стали и других металлов и сплавов для защитно-декоративной отделки рекомендуется электролит следующего состава (г/л) и режима:

Медь сернокислая (криSTALLогидрат)	180—220
Кислота серная	40—60
Хлорид-ионы	0,04—0,06
Добавка БС-1	3—5 мл/л

Температура электролита 18—20 °С. Плотность катодного тока 0,5—11 А/дм<sup>2</sup>. Плотность анодного тока до 5 А/дм<sup>2</sup>. Аноды марки АМФ. Перемешивание электролита очищенным сжатым воздухом. Электролит отличается хорошей рассеивающей способностью, получаемые покрытия обладают повышенной пластич-

ностью, что очень важно для покрытия пластмасс и печатных плат. Покрытия с 10—15 мкм практически беспористы, обладают высокой степенью блеска. Добавку БС-1 выпускает химический комбинат в г. Костице в Народной Республике Болгарии.

Перед слоем блестящего никеля рекомендуется осаждать слой блестящей беспористой меди из электролита немного отличающегося составом от описанного ранее. Процесс блестящего медного покрытия с высокой степенью выравненности может быть осуществлен из электролита следующего состава, г/л:

Медь серникоислая (кристаллогидрат)	180—200
Кислота серная	50—60
Натрий хлористый	0,05—0,1
Добавка Лимеда Л-2А	4—6 мл/л

Режим электролиза: температура электролита 18—20 °С. Плотность катодного тока 0,7—9 А/дм<sup>2</sup>. Плотность анодного тока 0,2—3 А/дм<sup>2</sup>. Периодическая или постоянная фильтрация электролита со скоростью 1 объем в час. Аноды медные АМФ. Блескообразующую добавку Лимеда Л-2А выпускают по ТУ—88 Лит. ССР на Опытно-наработочном производстве № 2 Министерства местной промышленности в г. Вильнюсе.

Данный процесс нашел применение на предприятиях радиотехнической и приборостроительной промышленности.

Все описанные процессы меднения осуществляются из серно-кислого электролита с различными поверхностно-активными добавками. Эти электролиты наиболее просты в производстве, приготовлении и обслуживании, покрытия из них получаются беспористыми, а следовательно позволяют приблизительно на 30 % снизить толщину.

При исследовании пористости и коррозионной стойкости медных покрытий из электролита с добавкой «ЛТИ» было обнаружено, что максимально снижает пористость один из компонентов добавки «ЛТИ» — препарат ОС-20. Данные представлены в табл. 1.

Таблица 1

Наименование добавки	Концентрация, г/л	Число пор при толщине, мкм 2,5 А/дм <sup>2</sup>				Число пор при толщине, мкм 5 А/дм <sup>2</sup>			
		3	6	9	12	3	6	9	12
Без добавки	—	100	76	58	34	85	60	50	28
Препарат ОС-20	2	43	33	17	3	40	35	16	3,0
Динатриевая соль дитиобисбензолсульфокислоты	0,5	30	26	23	13	28	25	20	17
Комплексная добавка «ЛТИ»	1 мл/л	14	11	10	7	12	10	8	5

## Электроосаждение цинка и кадмия

Широкое распространение в гальванической практике имеют цинковые и в меньшей степени кадмиевые покрытия, поскольку оба элемента хорошо защищают от коррозии черные металлы, благодаря анодному характеру защиты в различных атмосферных условиях. Эти металлы, особенно кадмий, дефицитны, а кадмий к тому же еще в несколько раз дороже цинка. Для повышения химической стойкости этих металлов необходимо разработать процессы, позволяющие получать мелкокристаллические блестящие покрытия с минимальным наводораживанием основы.

Во многих случаях стараются заменить кадмиевые покрытия, соли которого токсичны, на цинковое или на некоторые сплавы. За последние годы разработано большое количество электролитов цинкования и кадмирования с различными блескообразующими добавками. Щелочные электролиты цинкования с различными добавками представлены в табл. 2.

Таблица 2

Номер электролита	NaOH, г/л	Zn, г/л	ПЭПА, г/л	ПЭИ, г/л	Тиомочевина или фенолформальдегидная смола, г/л	НБЦ-О НБЦ-К, мл/л	$L_{k\cdot A/m^2}$	Литературная ссылка
1	100—120	10—15	1—4	—	0,1—0,5	—	1—4	[7]
2	90—120	5—15	—	1—5	0,1	—	1—4	[3]
3	100	5—15	—	—	—	по 4—6	1—5	[6]

Примечание. ПЭПА — полиэтиленполиамин, ПЭИ — полиэтиленполимин.

Сравнивать эти электролиты довольно трудно, так как свойства покрытий, получаемых из них, довольно близки, покрытия получаются зеркально блестящие, с повышенной микротвердостью, но и с повышенным содержанием водорода. Если их сравнивать с покрытиями, осаждаемыми в цианистом электролите цинкования, то в приведенных щелочных электролитах с блескообразующими добавками наводораживание значительно меньше. При цинковании из предложенных цинкатных электролитов вполне возможно снижение толщины цинкового покрытия на 20—25 %.

Существует большое число различных электролитов цинкования на основе аммиачных солей, применение их вызывает дополнительные расходы на обезвреживание сточных вод.

В Институте химии и химической технологии АН ЛитССР разработан слабокислый электролит блестящего цинкования Лимеда НЦ. Особенностью этого электролита является отсутствие солей

аммония в электролите. Электролит отличается высокой рассевающей и кроющей способностью. Из этого электролита цинк хорошо осаждается на чугун, легированную сталь (табл. 3).

Таблица 3

Состав электролита и режим	Нанесение покрытия	
	на подвесках	на вращающейся установке
Цинк хлористый	60—120	20—70
Калий хлористый	180—230	200—250
Кислота борная	15—30	15—30
Добавка Лимеда НЦ-20	2,5—5	2,5—10
Добавка Лимеда НЦ-10	30—70	30—70
pH электролита	4,5—5,5	4,5—5,5
Температура, °С	18—30	18—30
Катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	0,5—3	0,5—1,2
Анодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	0,8—5	0,8—5
Скорость осаждения, мкм/мин	0,6—07	0,15—0,2

Блескообразующие добавки Лимеда НЦ-10 и Лимеда НЦ-20 выпускаются по ТУ 6-09-4428-79 на Ереванском заводе химреактивов.

Кадмиевые покрытия распространены значительно меньше и применять их надо только в тех исключительных случаях, где невозможно обойтись без них, в частности там, где сохраняется опасность охрупчивания (водородного), так как при кадмировании оно значительно ниже, чем при цинковании.

Наиболее перспективными в этом случае являются сернокислые электролиты, так как наводороживание в них наименьшее. На кафедре электрохимии ЛТИ им. Ленсовета разработан сернокислый электролит блестящего кадмирования [8] следующего состава (г/л):

Кадмий сернокислый (кристаллогидрат)	30—35
Кислота серная .	16—18
Аммоний сернокислый	150—160
Полиэтиленгликоль	6—7
Тетраэтиленгликоль	3—3,5
Пиридин .	0,8—0,9
Сукцинимид	0,9—1

Режим:

температура электролита, °С	18—25
плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	2—2,5

Все применяемые добавки выпускаются промышленностью и не являются дефицитными. Электролит стабилен в работе, дает

блестящие кадмевые покрытия и не вызывает водородной хрупкости стальной основы.

В Институте химии и химической технологии АН ЛитССР разработан сернокислый электролит кадмирования, предназначенный для покрытия стальных деталей с целью защиты их от коррозии в морских условиях, а также для придания поверхности изделия специальных свойств. Составы электролита приведены в табл. 4.

Таблица 4

Компоненты (г/л) и режим электролиза	В стационарных условиях	На вращающихся установках
Кадмия окись	15—30	10—12
Кислота серная	38—75	25—30
Добавка Лимеда БК-10	15—30 мл/л	10—12
Температура, °С	15—25	15—25
Катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	1,0—4	0,5—1,5
Анодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	0,7—2	0,5—1,5

Аноды кадмевые КДО и нерастворимые окиснорутениеевые (ОРТА). Добавку Лимеда БК-10 выпускают по ТУ—88 ЛитССР на опытно-наработочном производстве № 2.

Этот электролит отличается простотой состава и легкостью корректировки, кадмевые покрытия из него получаются мелко-кристаллические полублестящие и обладают высокими защитными свойствами. Все приведенные составы электролитов кадмирования позволяют значительно снизить толщину покрытия и тем самым сэкономить дефицитный кадмий.

### Процесс заключительной обработки цинковых и кадмевых покрытий

Процесс цветного хроматирования блестящих цинковых и кадмевых покрытий предназначен для повышения коррозионной стойкости изделий. Причем этот процесс можно осуществлять во вращательных установках, так как получаемые пленки в мокром виде стойки к истиранию. Эти пленки обладают высокой коррозионной стойкостью (выдерживают воздействие 5%-ного солевого тумана более 94 ч). Применяемый хроматирующий раствор легко корректируется и имеет продолжительный срок годности. Состав раствора разработанный ИХХТ АН ЛитССР (г/л), следующий:

Композиция Ликонда 2А-Т . . . . .	50—70
Композиция Ликонда 1Б . . . . .	0,1—0,3
Серная кислота . . . . .	0,7—1,7
pH раствора . . . . .	1,6—2

## Режим:

температура, °С	18—30
продолжительность процесса, с	20—40

Хроматирование можно проводить в ванне из коррозионностойкой стали или ванне, футерованной поливинилхлоридом. Раствор корректируется по данным анализа на 6-валентный хром сухой композицией Ликонда 2А-Т, pH корректируется серной кислотой. Композицию Ликонда 2А-Т выпускают на ПО «Хромпик» по ТУ 6-18-203-75, а Ликонду 1 Б на Черкасском заводе химреактивов по ТУ 6-09-3662-74.

## Электроосаждение никеля

Никелевые покрытия наносятся для того, чтобы защитить от коррозии изделия из стали, меди и медных сплавов, а также придать им декоративный вид. Никелевое покрытие наносится в качестве внешнего слоя, а в некоторых случаях и в качестве промежуточного слоя в многослойном покрытии. Во всех случаях никелевое покрытие по отношению к основе является катодным покрытием и защищать от коррозии может только в том случае, если оно является беспористым, поэтому лучше применять электролиты никелирования с поверхностно-активными добавками, снижающими пористость. Существует большое число различных добавок как одиночных, так и комплексных, предложенных для применения в электролитах никелирования. Значительное число работ по блестящему никелированию выполнено в Институте химии и химической технологии АН ЛитССР [3].

Наиболее разработанный и применяемый на производстве в приборостроении, радиоэлектронике, автомобилестроении и других отраслях народного хозяйства электролит никелирования имеет следующий состав:

Никель сернокислый (кристаллогидрат)	230—320
Никель хлористый (кристаллогидрат)	40—60
Кислота бориая	30—40
Сахарин	0,8—1,5
1,4-бутиндиол	0,15—0,3
Фталимид	0,08—0,12
Антниттинговая добавка НИА-1, мл/л	0,5—2
pH электролита	3,5—5

## Режим электролиза:

температура электролита, °С	50—60
катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	2—7
анодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	до 2

Перемешивание-барботаж очищенным сжатым воздухом из расчета 10—20 л/мин на каждый дециметр катодной штанги. Непрерывная фильтрация со скоростью 1—2 объема в час. Добавка НИА-1 выпускается ПО «Пигмент» (Тамбов).

Для получения покрытия с повышенной пластичностью и уменьшенными внутренними напряжениями предложен процесс блестящего никелирования «Лимеда НБ-1а», который целесообразно применять в качестве внешнего слоя при двух и трехслойных покрытиях. В рецептуре этого электролита значительная часть 1,4-бутиндиола замещена на его этиленовый продукт 1,4-бутендиол, при этом образуется выравнивающая композиция, обеспечивающая меньшие внутренние напряжения в покрытиях. 1,4-бутендиол синтезируется при катодной проработке при номинальном токовом режиме ( $0,1 \text{ A/dm}^2$ ) при рабочих значениях pH и температуре.

Состав электролита несколько изменяется (г/л) и становится следующим:

Никель сернокислый (криSTALLогидрат)	100—280
Никель хлористый (криSTALLогидрат)	30—200
Кислота борная . . . . .	30—50
Сахарин . . . . .	0,5—2,5
1,4-бутендиол . . . . .	0,06—0,12
Этиленовый продукт 1,4-бутендиол . . . . .	0,06—0,2
Антипиттинговая добавка НИА-1, мл/л	0,5—2
pH электролита	3,5—4,8

#### Режим электролиза:

температура электролита, °C	50—60
катодная плотность тока, $\text{A/dm}^2$	2—7
анодная плотность тока, $\text{A/dm}^2$	до 2

Для улучшения рассеивающей способности электролита в случае необходимости могут быть введены соли натрия и магния, а хлористый никель может быть замещен на хлористый натрий.

Процесс ведут при перемешивании очищенным сжатым воздухом и непрерывной фильтрацией. Для первоначального получения этиленового продукта вводится 1,4-бутендиол в электролит в количестве, соответствующем сумме обоих форм и при  $i_k = 0,1 \text{ A/dm}^2$  проводится проработка электролита из расчета 2000 А·ч на каждый килограмм 1,4-бутендиола, подлежащий переводу в этиленовую форму. Проработка возобновляется по данным потенциометрического титрования на содержание этиленового продукта.

Для получения зеркально блестящего защитно-декоративного никелевого покрытия на изделия из стали, меди и ее сплавов и на другие металлы, предварительно омедненные, с целью защиты от коррозии применяется процесс блестящего никелирования с повышенным выравниванием «Лимеда НБ-3». Обычно, чтобы получить слой никеля на сложном профиле требуемой толщины необходимо было, чтобы на плоских участках толщина была в два раза больше заданной. По данным авторов [3], выравнивание этого электролита таково, что качественные зеркально-блестящие покрытия получаются в углублениях сложно профилированных

деталей так, что исключается лишний расход металла на деталях.

Этот электролит позволяет исключить дополировку медного подслоя без ухудшения декоративного вида, что значительно экономит электроэнергию и материалы.

Электролит имеет следующий состав (г/л) и режим электролиза:

Никель сернокислый (криSTALLогидрат)	100—360
Никель хлористый (криSTALLогидрат)	30—200
Кислота борная	30—50
1,4-бутиндол	0,027—0,135
Сахарин	0,3—2
Добавка НИБ-3 (20 %), мл/л	0,3—10
Добавка НИБ-12, мл/л	0,003—0,015
Антипиттинговая добавка НИА-1, мл/л	0,5—2
pH электролита	3—5
Температура, °C	50—60
Катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	2—8
Анодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	до 2

Процесс ведется при перемешивании сжатым воздухом, очищенным от масла и непрерывной фильтрации. Добавку НИБ-3 выпускает Стерлитомакское ПО «Каустик», а добавку НИБ-12 производит Ереванский завод химреактивов.

Для получения покрытий с высокой коррозионной стойкостью разработан процесс трехслойного никелирования «Лимеда НТ-75».

Основан этот процесс на том, что в коррозионной среде избирательно растворяются отдельные никелевые соли, что обеспечивается строгим различием свойств этих отдельных слоев. Для этого спачала наносится полублестящий слой никеля, практически не содержащий включений серы. Этот слой должен составлять половину всей толщины покрытий. Затем без промежуточной промывки осаждается средний слой из электролита, имеющего в своем составе серосодержащие добавки, так, чтобы в состав покрытия было включено до 0,15 % серы. Толщина этого слоя 1—2 мкм. Благодаря этому слою такие покрытия по коррозионной стойкости превосходят в 2—3 раза двухслойные той же толщины.

Состав электролита для получения промежуточного слоя (г/л) следующий:

Никель сернокислый (криSTALLогидрат)	230—320
Никель хлористый (криSTALLогидрат)	40—60
Кислота борная	30—40
п-аминобензольсульфамид	0,18—0,25
Сахарин	0,8—1,5
Антипиттинговая добавка НИА-1, мл/л	0,5—2
pH электролита	4,5—5

Режим:

температура электролита, °C	50—60
катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	4—5

оптимальная плотность катодного тока.

A/dm<sup>2</sup> . . . . . 2—7анодная плотность тока, A/dm<sup>2</sup> до 2

Перемешивание электролита осуществляется очищенным воздухом и непрерывной фильтрацией электролита (1 объем в час.). Последний слой никеля осаждается из любого электролита блестящего никелирования с хорошим выравниванием. Коррозионная стойкость никелевых покрытий зависит в первую очередь от наличия пор в нем.

На кафедре электрохимии ЛТИ им. Ленсовета была проведена работа по изучению влияния ПАВ на пористость никелевых покрытий. Электроосаждение никеля проводили из стандартного электролита. Проведенные испытания на пористость дали следующие результаты.

Комплексная добавка включает в себя комбинацию из трех вышеуказанных добавок с теми же концентрациями. Данные табл. 5 подтверждаются измерением площади пор на никеле при использовании всех вышеупомянутых добавок (табл. 6).

Таблица 5

Добавка ПАВ	Концентрация, г/л	Число пор при толщине никеля (мкм) 2,5 A/dm <sup>2</sup>				Число пор при толщине никеля (мкм) 5 A/dm <sup>2</sup>			
		3	6	9	12	3	6	9	12
Без добавки		40	28	27	17	36	22	17	12
1,4-бутиндиол	0,6	13	10	7	4	10	7	5	3
Хлорамин Б	0,8	12	10	7	5	9	8	5	3
Сахарин	1,2	6	5	3	2	4	3	1	0
Комплексная добавка		6	4	1	0	4	3	0	0

Таблица 6

Добавки ПАВ	Концентрация, г/л	Площадь пор, % мкм 3	При толщинах мкм 9
Без добавки		0,1840	0,0822
1,4-бутиндиол	0,6	0,1374	0,0538
Хлорамин Б	0,8	0,1100	0,0397
Сахарин	1,2	0,0822	0,0255
Комплексная добавка		0,0567	0,0142

На основании данных, приведенных в табл. 5 и 6 видно, что применение комплекса добавок в электролитах никелирования

обусловлено резким снижением пористости, а следовательно и повышением коррозионной стойкости никелевых покрытий. Применяя такие электролиты, становится очевидным, что возможно снижение толщины однослойных никелевых покрытий на 30 %.

### Электроосаждение свинца

Покрытия свинцом находят широкое применение в химическом машино- и аппаратостроении и в производстве свинцовых аккумуляторов при изготовлении решеток для намазки паст. Свинец не защищает электрохимически черные металлы, поэтому свинцовые покрытия должны быть беспористыми. При осаждении свинца из применяемых на практике фторборатных электролитов беспористые покрытия получаются только при значительной толщине порядка 100 мкм и более.

В ЛТИ им. Ленсовета разработан электролит [9], позволяющий получать беспористые мелкокристаллические покрытия свинца при толщине 20 мкм. Разработанный электролит на основе нитрилтриуксусной кислоты устойчив в работе и прост в приготовлении, кроме того обладает высокой рассеивающей способностью. Состав электролита (г/л) и режим процесса следующие:

Свинец (в пересчете на металл)	90—100
Нитрилтриуксусная кислота (НТА)	160—170
Желатина	0,5—1
Полиокс-100	5,0—5,5
Препарат ОС-20	0,5—1
pH электролита (доводится до требуемого значения аммиаком)	6—6,1
Температура электролита, °C	18—20
Катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	1—3

Аноды растворимые свинцовые. Механическое перемешивание.

Проведенные испытания на пористость и коррозию представлены в табл. 7.

Анализируя данные табл. 7 приходим к выводу, что, применяя комплексную добавку, можно получить практически беспористые покрытия при толщине 10 мкм. Коррозионные испытания свинцовых покрытий в серной кислоте и методом «Корродкот» подтвердили это. Применяя электролит на основе нитрилтриуксусной кислоты для покрытия свинцом можно в 4—5 раз снизить толщину свинцовых покрытий без ущерба для качества изделий.

В работе [3] А. Н. Васильевой было показано, что можно значительно снизить пористость свинцовых покрытий, полученных из фторборатного электролита, если изменить режим осаждения покрытия, применив реверсирование тока или наложение ассиметричного тока. Данные по пористости свинцовых покрытий (при толщине 8 мкм) из фторборатного электролита представлены в табл. 8. Состав электролита стандартный.

Из данных табл. 8 видно, что применение нестационарного электролиза значительно снижает пористость свинцовых покры-

Таблица 7

Электролит	Пористость свинцовых покрытий при толщинах, мкм				
	5	10	20	40	100
Фторборат-	Сплошная пористость To же	Сплошная пористость To же	Сплошная пористость Единичные поры	Сплошная пористость Беспористое	Единичные поры Беспористое
Нитрилтри- уксусный с добавкой желатины	—»—	Единичные поры	Беспористое	To же	To же
Нитрилтриук- сусный с до- бавкой ОС-20	Единичные поры	Беспорис- тое	To же	—»—	—»—
Нитрилтри- уксусный с комплексной добавкой					

Таблица 8

Формы токов	Катодная плотность, А/дм <sup>2</sup>	Анодная плотность, А/дм <sup>2</sup>	Время катодного периода, с	Время анодного периода, с	Отношение катодного периода к анодному при реверсе	Отношение катодного периода к анодному при асимметричном токе	Пористость, $a \cdot 10^3$ , %
Реверсирующий ток	1	1	10	1	10 : 1	—	18,8
			10	2	10 : 2	—	18,4
			10	3	10 : 3	—	40
			10	1	10 : 1	—	19
			20	2	—	—	15
			30	3	—	—	6
			60	6	—	—	2
			90	9	—	—	3
Ассиметричный ток	1	0,1 0,2 0,3 0,4 0,5	—	—	1	10 5 3,3 2,5 2	7,2 2,2 4,4 9,6 36
			—	—	—	—	—
			—	—	—	—	—
			—	—	—	—	—
			—	—	—	—	—
Стационарный электролиз	—	—	—	—	—	—	20

тий, получаемых из фторборатных электролитов, что позволяет уменьшить толщину покрытия, не изменяя его качества и снизить расход дефицитного свинца.

## Электроосаждение серебра

В борьбе за снижение пористости покрытия необходимо обращать внимание не только на правильный подбор электролитов для получения беспористого покрытия. Не менее важным является подготовка поверхности основы, на которую осаждают покрытие [1].

В процессе механической подготовки металл претерпевает очень сильные изменения: могут изменяться его кристаллографическая структура, возникать скрытые дефекты, появляться ино-родные включения, повышаться внутренние напряжения. Все это может неблагоприятно сказаться при электрокристаллизации гальванического покрытия. Другие подготовительные операции — обезжикивание, травление, активирование — будут способствовать более прочному сцеплению покрытия с основой, но они недостаточны для улучшения его антакоррозийных свойств.

Неблагоприятное влияние поверхностного слоя металла может быть устранено только полным его удалением за счет химического или электрохимического полирования поверхности. Проведенные С. Я. Грилихесом исследования показали, что химическое полирование представляет собой довольно трудно контролируемый процесс, и хотя при этом полностью удаляется поверхностный слой металла, но часто наблюдается увеличение шероховатости поверхности, более положительные результаты наблюдаются при электрохимическом полировании поверхности.

При анодном полировании металла происходит повышение однородности его поверхности за счет преобладающего растворения участков с химической, структурной или микрогеометрической неоднородностью, так как образующаяся во время электролиза пленка на них менее прочна. Поэтому в процессе анодного полирования происходит полное удаление поверхностного слоя с выявлением истинной структуры самого металла, кроме того происходит уменьшение микрошероховатости, что благоприятно сказывается на структуре самого покрытия.

Сравнение пористости серебряного покрытия, нанесенного на латунные образцы, подвергавшиеся различной предварительной подготовке, показало, что самыми малопористыми и мелкокристаллическими были образцы, предварительно подвергнутые электрохимическому полированию в растворе фосфорной кислоты с добавкой тиомочевины (или при использовании вместо нее ингибиторов коррозии меди) при анодной плотности тока  $40 \text{ А/дм}^2$ . Применение в качестве добавок ингибиторов коррозии меди позволило вести электролиз при более низкой плотности тока. Для удаления поверхностного слоя толщиной 50 мкм анодное полирование необходимо вести 5—10 мин. Проведенные коррозионные испытания образцов, покрытых серебром на толщину 6, 9, 12 мкм, показали повышенную коррозионную стойкость, отмечена также

меньшая склонность серебра к потемнению на электрохимически полированных поверхностях.

Обзоры электролитов серебрения, представленные в литературе [11, 12] показывают, что в основном различные поверхности-активные и блескообразующие добавки предлагаются в цианистые электролиты. В настоящее время разработано большое количество нецианистых электролитов серебрения таких, как роданистый, пирофосфатный, иодидный, сульфитный. Осаждение из этих электролитов невозможно без промежуточного подслоя серебра, который получают из разбавленного электролита или путем амальгамирования.

Применение такой схемы повышает трудоемкость процесса и повышает расход электроэнергии. Кроме того, из этих электролитов пока не удалось получить блестящие покрытия с пониженной пористостью. Исключение составляет сульфосалицилатный электролит серебрения [2], из которого в присутствии двух добавок пiperазина и этиленгликоля получаются блестящие серебряные покрытия. Для исследования пористости покрытия использовался электролит следующего состава (г/л):

Серебро азотнокислое (в пересчете на металл)	20—30
Кислота сульфосалициловая	90—120
Аммоний углекислый	20—30
Пиперазин	15—20
Этиленгликоль	1—2 мл/л
pH электролита	9,0—9,7

#### Режим электролиза:

плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	1,5—1,8
температура электролита, °С	18—20

Необходимо механическое перемешивание и растворимые серебряные аноды.

Пористость серебряных покрытий определялась коррозионным методом — наложением фильтровальной бумаги, пропитанной соответствующим раствором. Влияние блескообразующих добавок на пористость серебряных покрытий представлена в табл. 9.

Как видно из табл. 9, при содержании блескообразователя пiperазина 20 г/л получаются беспористые покрытия уже при толщине 10 мкм. Совместное введение блескообразователя пiperазина и смачивающей добавки этиленгликоля при плотности тока 1,5 А/дм<sup>2</sup> позволяет получать практически беспористые покрытия уже при толщине 5—6 мкм, а это дает возможность снизить толщину серебряных покрытий на 30 %.

Э. Э. Напух [4] исследовал многие электролиты серебрения с целью получения хороших по качеству и наименее пористых покрытий и пришел к выводу, что роданистосинеродистый и дицианааргентатный электролиты наиболее перспективные для дальнейшего исследования. Эти электролиты ближе всех стоят по своим свойствам к цианистому электролиту и в тоже время не

Таблица 9

Наименование блескообразующей добавки	Концентрация блескообразователя, г/л	Толщина покрытия, мкм	Пористость
—	0	5 10 20 30 40	Сплошная То же » Единичные поры Беспористое
Пиперазин	5	5 10 20 30 40	Сплошная То же » Единичные поры Беспористое
Пиперазин	10	5 10 15	Сплошная Единичные поры Беспористое
Пиперазин	20	5 10	Единичные поры Беспористое
Этиленгликоль	1	5 10 20 30 40	Сплошная То же » Единичные поры Беспористое
Этиленгликоль	4	5 10 20 30	Сплошная То же Единичные поры Беспористое
Пиперазин+ +этиленгликоль	20 1	5 10	Единичные поры Беспористое

являются столь токсичными как вышеназванный электролит.

В своей работе авторы использовали наиболее достоверную методику исследования пористости покрытия — метод снятия анодных поляризационных кривых [4]. Серебро осаждалось из стандартных растворов с пониженной концентрацией металлов.

Полученные результаты показали, что покрытия из роданисто-синеродистого электролита обладают наименьшей пористостью. Эти данные представлены в табл. 10.

Кроме этого, авторы исследовали связь пористости покрытия со скоростью контактного обмена из этих электролитов. Было установлено, что скорость контактного обмена в зависимости от типа применяемого электролита изменяется в ряду электролитов следующим образом: электролит № 3>№ 2>№ 1, что хорошо

Таблица 10

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

согласуется с данными по пористости. Пониженная пористость и повышенные защитные свойства серебра из роданистосинеродистого электролита связаны с уменьшением скорости контактного обмена по сравнению с дицианаргентным и цианистым электролитами. Следовательно, понижая скорость процесса цементации в электролите, можно, добиться снижения пористости покрытия и повышения защитной способности, а значит можно и снижать толщину серебряного покрытия. Уменьшения скорости процесса цементации можно достигнуть, вводя соответствующие ингибиторы.

По данным этих авторов, пропитка серебряного покрытия в 0,1 н растворе бензотриазола в течение 30 мин при 40 °С позволяет значительно повысить защитные свойства покрытия. Таким образом, авторы рекомендуют для снижения расхода серебра за счет повышения его защитных свойств использовать роданистосинеродистый электролит с добавками, ингибирующими растворение подложки с последующей пропиткой покрытия в 0,1 н растворе бензотриазола. Срок сохранности покрытия увеличивается при этом в 1,3 раза.

Интересные результаты были получены Е. А. Мамонтовым [3] по получению беспористых серебряных покрытий из электролита при пониженных температурах. Процесс проводился в электролите, содержащем (г/л):

Серебро азотнокислое	14—15
Аммоний сернокислый	60—65
Аммиак (25 %) до рН	8

Температура от —6 °С до +7 °С при плотностях тока от 0,3 до 2 А/дм<sup>2</sup>.

При этих условиях были получены компактные бесспористые осадки, осадки серебра были блестящими. Такое явление связано, по мнению авторов, со значительным уменьшением кристаллитов по сравнению с размерами кристаллов серебра, осажденного при обычных условиях. Получение в таких условиях беспористых серебряных покрытий позволяет также снизить толщину серебра.

## ЗАМЕНА ДЕФИЦИТНЫХ И ДОРОГИХ МЕТАЛЛОВ НА ИХ СПЛАВЫ

Как уже упоминалось раньше другой путь экономии дорогих и дефицитных металлов заключается в получении сплавов путем легирования более дорогих металлов дешевыми, либо путем полной замены этого металла на менее дефицитный сплав. Ниже приводится ряд примеров подобной замены.

### Электроосаждение сплава железо — никель

Наступающий дефицит и относительная дороговизна никеля обусловили поиски сплавов, способных его заменить. В последнее время как в отечественной, так и в зарубежной литературе появились работы о применении сплава железо — никель, позволяющего снизить расход никеля путем частичной его замены [10].

Зарубежные публикации сообщают, что при переходе от никеля на железо-никелевые покрытия ежегодная экономия только на материалах для покрытия составляет 30—35 %. Из литературных данных известно, что сплав железо — никель с содержанием 20 % железа по коррозионной стойкости не хуже, чем чистый никель, поэтому для максимальной экономии никеля рекомендуется осаждать вначале  $\frac{2}{3}$  толщины слоя с 20 % железа, а  $\frac{1}{3}$  слоя никелевым покрытием. Применение никель-железного покрытия имеет особое преимущество в тех случаях, когда никелевый электролит загрязнен железом. Никель-железные покрытия можно наносить на сталь, латунь, медь, никель. Увеличение коррозионной стойкости при использовании никель-железного слоя достигается, когда последним слоем является пористый хром. Перспективным также является использование никель-железных слоев вместо никелевых в гальванопластике, особенно для изготовления пресс-форм, используемых в промышленности, выпускающей пластмассовые изделия.

Из литературных источников известно также, что если сплав никель — железо с содержанием 40 % железа применить в многослойном покрытии вместо слоя никеля, обогащенного серой, то такое покрытие не уступает по своим защитным свойствам многослойным никелевым покрытиям. Это позволяет экономить никель при одновременном сохранении высоких антакоррозийных свойств. Экономия никеля достигается и за счет частичной замены никелевых анодов на железные.

Орехова В. В. [1] провела работу по сравнению коррозионной стойкости сплавов железо — никель с покрытием никелем. Для осаждения никель-железного покрытия был выбран сернокислый электролит. Для придания блеска поверхности покрытия были использованы рекомендованные в литературе добавки: сахарин, 1,4-бутиндиол.

Коррозионным испытаниям были подвергнуты системы покрытий, представленные в табл. 11.

Таблица 11

№	Тип и толщина покрытия, мкм			Потери массы покрытия, г/м <sup>2</sup> ч	Коррозия поверхности, мм/год
	I слой	II слой	III слой		
1	18 Ni блестящий	—	—	0,204	0,215
2	18 Ni полублестящий	—	—	0,4	0,422
3	18 Ni—Fe	—	—	0,701	0,739
4	6 Ni полублестящий	9 Ni—Fe	3 Ni блестящий	0,18	0,182
5	9 Ni—Fe	9 Ni блестящий	—	0,202	0,21
6	6 Ni—Fe	9 Ni полублестящий	3 Ni блестящий	0,387	0,402
7	6 Cu—Zn	9 Ni—Fe	3 Ni блестящий	0,668	0,684
8	6 Cu—Zn	9 Ni полублестящий	3 Ni блестящий	1,037	1,078

Представленные данные показывают, что многослойные покрытия, имеющие первоначальный слой латуни непригодны для использования вообще, также не выдержали коррозионных испытаний и самостоятельные покрытия никель — железо. Наиболее устойчивым оказалось многослойное покрытие (№ 4), где сплав железо — никель присутствует в качестве промежуточного слоя, а также 2-слойное покрытие (№ 5), где никель — железо является подслоем под никель.

Анализ отечественной и зарубежной литературы показывает, что наиболее применяемые для нанесения покрытия из сплава никель — железо являются электролиты, в состав которых входят основные компоненты наиболее распространенных электролитов никелирования. Такие электролиты можно использовать в качестве основы для приготовления электролитов для осаждения сплава никель — железо.

Большой коррозионной стойкостью обладает сплав железо — никель — хром, разработанный в МХТИ им. Д. И. Менделеева. Состав электролита (в г/л) и режим электролиза следующие:

Железо сернокислое (крystalлогидрат)	30—40
Никель сернокислый (крystalлогидрат)	60—80

Хром сернокислый (криSTALLогидрат)	140—150
Кислота сульфаминовая .	220—250
pH электролита . . . .	1,4—1,6
Температура электролита, °C . . . .	20—30
Катодная плотность тока, A/dm <sup>2</sup>	5—10

Сплав содержит хрома — 20 %, никеля — 12 %, остальное железо.

На кафедре электрохимии ЛТИ им. Ленсовета разработан электролит на основе сульфаминовой кислоты, который успешно внедрен в производство. Состав электролита следующий (г/л):

Сульфаминовая кислота . . . .	200+5
Никель хлористый (криSTALLогидрат)	50+2
Железо сернокислое (криSTALLогидрат)	10+2
Винная кислота	10+2
1,4-бутандиол . . . .	1 м.л./л
pH электролита . . . .	6—7
Режим электролиза:	
температура электролита, °C	15—30
плотность катодного тока, A/dm <sup>2</sup>	1

Электролит используется для покрытия мелких деталей в барабанной ванне.

### Электроосаждение сплавов цинка

Замена токсичных и дорогостоящих кадмievых покрытий одна из наиболее актуальных задач. Эффективным в данном случае является использование различных цинковых сплавов. Наиболее перспективным из всех цинковых сплавов для этой цели являются сплавы цинка с оловом и цинка с никелем. Если сравнивать эти два сплава, то сплав цинк — олово более дефицитен и дорог по сравнению со сплавом цинк — никель, но в то же время сплав цинк — олово по некоторым физико-химическим свойствам превосходит сплав цинк — никель, это более пластичный сплав с низкими внутренними напряжениями. По коррозионной стойкости эти сплавы сравнимы. Необходимо отметить, что коррозионные исследования сплава цинк — олово показали, что этот сплав превосходит по коррозионной стойкости цинковые, кадмевые и оловянные покрытия. Однако к внедрению в промышленность технологически отработаны процессы только для токсичных цианистых электролитов.

В настоящее время ведутся исследования менее токсичных электролитов на основе фосфорных солей. Эти электролиты, разработанные Т. А. Ваграмяном с сотрудниками приведены в табл. 12 (№ 1, № 2). Недостатком этих электролитов является сложность их приготовления. В этом отношении сплав цинк — никель, разработанный Б. Г. Карбасовым и М. Б. Бодягиной [1] более перспективен, так как осаждается из простого сульфатного электролита с применением известных органических добавок (см. табл. 12, № 3).

Таблица 12

Компоненты и режим	№ 1	№ 2	№ 3
Олово, хлористое	34	—	—
Олово сернокислое	—	16	—
Оксид цинка	3—8	—	—
Цинк сернокислый	—	20	40—90
Никель сернокислый	—	—	50—90
Пирофосфат калия	144	—	—
Триполифосфат натрия	—	220	—
Хлорид аммония	100	—	—
Сульфосалициловая кислота	—	—	10
Триэтаноламин	—	—	50 мл/л
Желатина	0,5	1—2	—
Гидразинсульфат	—	—	—
pH электролита	7,5—9	7,5—8	5
Температура, °С	18—25	60	18—25
Катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	1—5	1,5—3	2—3
Перемешивание механическое			
Содержание олова или никеля в сплаве	60—75	40—85	8—11

При сравнении электролитов, приведенных в таблице видно, что содержание наиболее дефицитного компонента олова в сплаве цинк — олово велико, а для сплава цинк — никель содержание никеля составляет 8—11 %, поэтому предпочтение следует отдать второму сплаву как более дешевому. Электролит для осаждения Zn—Ni прост в приготовлении и стабилен в работе. В то же время, по данным Т. А. Ваграмяна, из фосфатных электролитов более стабилен в работе электролит № 1.

### Электроосаждение сплавов серебра

За последние годы в связи с бурным техническим прогрессом увеличилось потребление серебра для промышленных целей благодаря его особым физико-химическим свойствам.

Замена чистого серебряного покрытия на его сплавы довольно подробно освещена в отечественной литературе [11, 12]. Из всех сплавов серебра наиболее часто употребляются сплавы серебра с сурьмой. Содержание сурьмы в серебре составляет не более 2—3 %, но при этом значительно улучшаются физико-химические свойства (твердость, износостойкость), а это позволяет на 50 % и более снизить толщину покрытий. При нанесении серебра на детали, работающие на истирание, разработана следующая технология электроосаждения сплава серебро — сурьма из синеродисто-роданистого электролита.

### Состав электролита (г/л):

Серебро (в пересчете на металл)	24—28
Сурьма в виде сурьмяновинноокислого калия (в пересчете на металл)	5—7
Феррицианид калия	25—30
Роданид калия	80—100
Карбонат калия	25—30
Сегнетова соль	40—60

### Режим электролиза:

температура, °C	18—25
катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	0,5—0,7
анодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	0,2—0,3

Осаждение мелких деталей ведется в барабанах насыпью. Такой же состав электролита применяется и для работы в стационарной ванне. Все остальные сплавы серебра пока не нашли практического применения, хотя существуют разработанные технологические процессы для таких сплавов как серебро — кадмий, серебро — медь, серебро — олово. Это наиболее интересные в техническом отношении сплавы.

Электроосаждение сплава серебро — медь из пирофосфатного электролита.

Для получения сплава с содержанием 10—15 % меди применяется электролит следующего состава (г/л):

Медь (в пересчете на металл)	15
Серебро (в пересчете на металл)	15
Калий пирофосфорнокислый (кристаллогидрат)	150—200

### Режим электролиза:

температура электролита, °C	18—20
плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	0,5

Электроосаждение сплава серебро — палладий проводят из пирофосфатно-роданистого электролита следующего состава (г/л):

Серебро (в пересчете на металл)	15—18
Палладий (в пересчете на металл)	7—9
Пирофосфат калия	70—100
Калий роданистый	50—70
Температура электролита, °C	45—50
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	0,1—0,5

Содержание палладия в сплаве до 10 %.

Другой путь экономии серебра заключается в полной его замене. В некоторых случаях оловянные сплавы по своим свойствам (хорошая электропроводность, паяемость, пластичность) могут быть применены для замены серебра, например, олово — висмут, олово — кобальт, олово — медь, а в некоторых случаях сплав олово — никель.

Кроме экономии серебра, в данном случае имеется еще одно преимущество — замена токсичных цианистых и синеродисто-роданистых электролитов на нетоксичные. Кроме того, серебро в контакте с некоторыми сортами резины и пластмасс темнеет из-за образования пленки сульфидов, что затрудняет последующую пайку изделий.

Для электроосаждения сплавов олова наиболее перспективным комплексообразователем является пирофосфат калия. Только этот лиганд из предлагаемых в настоящее время для олова дает возможность создать стабильные электролиты. На основе этого комплекса В. В. Ореховой с сотрудниками [1] разработаны электролиты для электроосаждения сплавов олово — висмут и олово — кобальт. В качестве дополнительного лиганда в обоих случаях используется трилон Б, при этом образуются смешанные комплексы, что и позволяет создать устойчивые работоспособные электролиты.

Для электроосаждения сплава олово — висмут рекомендуется электролит следующего состава (г/л):

Хлорид олова . . . . .	60—70
Хлорид висмута . . . . .	0,2—1
Пирофосфат калия . . . . .	300
Трилон Б . . . . .	0,3—1,5
Гидразин сульфат . . . . .	10
клей столярный . . . . .	0,25—2
АБДТ (гетероциклическое азотсодержащее соединение) . . . . .	0,05—0,8
pH электролита . . . . .	5,5—6,5

#### Режим электролиза:

температура электролита, °С . . . . .	18—25
катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup> . . . . .	1,5—4
анодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup> . . . . .	1

Электролит работает с перемешиванием. Покрытия содержат от 0,5—3,5 % висмута: они зеркально блестящие, хорошо паяются, при толщине 10 мкм практически беспористы.

Для электроосаждения сплава олово — кобальт предложен электролит следующего состава (г/л):

Хлорид олова . . . . .	60
Сульфат кобальта . . . . .	20
Пирофосфат калия . . . . .	200
Цитрат натрия . . . . .	50
Гидразин сульфат . . . . .	10
Клей столярный . . . . .	0,1
АСП (шестичленное гетероциклическое кольцо) . . . . .	0,05
pH электролита . . . . .	6—6,5

#### Режим электролиза:

температура, °С . . . . .	18—25
катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup> . . . . .	1,5—3
анодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup> . . . . .	1

Электролит работает с перемешиванием, при содержании кобальта в покрытии 0,1 % хорошо паяется, и покрытие при толщине 10 мкм является практически бесспористым.

Сплав олово — медь (45—50 % Sn) или белая бронза по внешнему виду наиболее близка к серебру, поэтому сплав применяется для имитации серебра. Переходное сопротивление этого сплава несколько выше, чем у серебра, но более стабильно в средах, содержащих сернистые соединения, а износостойкость в несколько раз (3—5) превышает износостойкость чистого серебра. Для нанесения покрытия бронзой применяются в основном цианисто-станннатные электролиты, требующие ведения процесса при высоких температурах.

В ЛТИ им. Ленсовета разработан нецианистый электролит для осаждения бронзы в широком диапазоне составов. Для осаждения сплавов, содержащих 10—40 % олова, применяется электролит следующего состава (г/л):

Сульфат меди (криSTALLогидрат)	110—28
Хлорид олова (в виде $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	13—53
Пирофосфат калия	46—180
Нитриттриуксусная кислота	166—42
pH электролита	8—8,5

#### Режим электролиза:

температура электролита, °C	18—25
катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	0,7—2

Электролит работает с перемешиванием. Покрытия получаются зеркально блестящие, имеющие следующие переходные сопротивления (табл. 13).

Таблица 13

Состав сплава (олово, масс. доли %)	22	26	29	36	38
Переходное сопротивление. Ом (при $i=50$ мА и нагрузке $P=20$ г)	0,09	0,08	0,075	0,044	0,04

#### Электроосаждение сплавов золота

Для золота существуют те же пути экономии, что и для серебра, отличие только в том, что технологические процессы нанесения многих сплавов золота разработаны и многие из них применяются в промышленности. Кроме того, до сих пор нет электролита, способного полностью заменить цианистый или железисто-синеродистый электролиты, и все имеющиеся разработки относятся именно к этим электролитам.

В литературе [11, 12] хорошо освещены процессы нанесения сплавов золота с медью, серебром, сурьмой, никелем и кобальтом. Поэтому дальнейшее совершенствование процессов будет

заключаться в уменьшении потерь золота при последующей после осаждения обработки путем применения электролитов с блескообразующими и выравнивающими добавками. С. С. Кругликов [1] исследовал выравнивающие свойства и микрораспределение золота из электролитов, составы которых приведены в табл. 14.

Таблица 14

Компоненты электролита, г/л	Электролиты					
	№ 1 Золото	№ 2 Золото	№ 3 Золото—никель (950 проба)	№ 4 Золото—кобальт (985 проба)	№ 5 Золото—медь—кадмий (750 проба)	№ 6 Золото—медь—кадмий—никель (750 проба)
Золото (металл) в виде дицианаураната калия	10		5—7	8—10	4,5—5	4,5—5
Никель (металл) в виде сульфата никеля	—	—	14—16	—	—	—
Никель (металл) в виде цианидного комплекса	—	—	—	—	—	0,8—1
Кобальт (металл) в виде сульфата	—	—	—	0,1—1	—	—
Медь (металл) в виде цианидного комплекса	—	—	—	—	38—40	38—40
Кадмий (металл) в виде цианидного комплекса	—	—	—	—	0,35—0,4	0,35—0,4
Калий лимонно-кислый однозамещенный	—	—	—	50—80	—	—
Калий лимонно-кислый трехзамещенный	70	—	—	—	—	—
Калий цианистый	—	—	—	—	20	20
Лимонная кислота	—	—	50—70	—	—	—
Трилон Б	—	45	40—60	—	—	—
Золото в виде сульфитного комплекса	—	10	—	—	—	—
Натрийfosфат двухзамещенный	—	20	—	—	—	—
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	0,3	0,35	0,8—1	0,5—1	0,7—0,9	0,7—0,9
Температура, °С	63+2	63+2	45+2	30+2	60+2	60+2
pH электролита	5,5	9	4,2—4,4	4,5—5		9,6—9,8

Авторы делают вывод, что электролиты № 1, 2 и 4, в основном применяемые для осаждения функциональных и защитно-декоративных покрытий, характеризуются равномерным микрораспределением гальвансадка на поверхности и извилистым микропрофилем, поэтому покрытия из этих электролитов могут сглаживать микродефекты поверхности, размер которых мал по сравнению со средней толщиной осадка.

Электролит № 2 на извилистом микропрофиле дает небольшое антивыравнивание, а электролиты № 5 и 6 для получения сплава золото — медь — кадмий обнаруживают существенное антивыравнивание, причем электролит № 5 проявляет более существенное антивыравнивание как на микровыступах, так и в микроуглублениях, поэтому при покрытии из таких электролитов микродефекты поверхности даже увеличиваются.

Во всех электролитах, за исключением № 2, золото присутствует в виде дицианауруата, а в электролитах № 1, 2, 4 нет свободного цианид-иона и таким образом в прикатодном слое не возникает перепада концентраций ионов  $CN^-$ , а в электролитах № 5 и 6 имеется небольшая концентрация свободного цианид-иона, в результате в прикатодном слое возникает диффузационный поток ионов  $CN^-$ , направленный вглубь раствора. По мнению авторов, неодинаковая эффективная толщина диффузационного слоя по ионам  $CN^-$  является наиболее вероятной причиной антивыравнивающих свойств электролитов № 5 и 6.

Увеличение выпуска приборов, где необходимо применение драгоценных металлов заставляет искать более экономичные пути золочения. Одним из таких путей является осаждение золота только на функциональной поверхности или так называемое селективное осаждение металла. Вопросами селективного или иначе локального осаждения металлов занимаются сравнительно недавно. В настоящее время уже имеются установки локального золочения. Правда, в основном, это селективное покрытие лент и деталей, отштампованных в ленте.

Для нанесения локальных покрытий используются также установки струйного золочения или установки с применением изоляции различными мастиками, кассетами или колпачками. Основой метода является прокачка электролита через специальную кассету, в которую вмонтированы контакты. Для применения такого способа необходим специальный электролит скоростного золочения. Приведем один из рекомендуемых электролитов скоростного золочения (г/л):

Золото (в виде дицианауруата)	10—12
Кобальт сернокислый	2,5—5,0
Калий лимонно-кислый однозамещенный	150—160
Муравьиная кислота	20 мл/л
pH электролита	4,8—5

#### Режим электролиза:

температура, °С	40+2
плотность тока (при перемешивании), А/дм <sup>2</sup>	до 8—10

За время пребывания в электролите в течение 25—30 с на детали осаждается 0,1 мкм золота.

Процессы селективного осаждения покрытий несомненно имеют большое будущее, но требуют кроме скоростных электролитов

еще и разработки специальных установок, оборудования. Экономия золота путем полной замены покрытия на другие металлы решается аналогично замене серебра с помощью сплавов и освещена выше.

### Электроосаждение сплавов палладия и родия

Экономия палладия и родия может быть решена также путем применения сплавов этих металлов. Легирование палладия различными неблагородными металлами позволяет значительно изменить его физико-механические свойства. Так, сплавы палладия с никелем, кобальтом относятся к износостойким покрытиям с низкими переходными сопротивлениями. Износостойкость таких сплавов в 8—10 раз выше, чем у чистого палладия.

Сплавы палладия с висмутом и оловом относятся к покрытиям с повышенной способностью к пайке и обладают низкими внутренними напряжениями. Такие покрытия могут быть применены для покрытия контактов взамен чистого серебра и палладия. Сплав палладий — висмут сохраняет способность к пайке в течение длительного времени.

Сплавы палладия с индием являются антифрикционными износостойкими сплавами. Так, сплав палладий — индий при нагрузке на контакт 50 г/мм<sup>2</sup> обладает коэффициентом трения равным 0,2 и имеет самое низкое время приработывания. Для получения сплава палладий — индий с содержанием индия 20 % применяют цитратно-аммиачный электролит следующего состава (г/л):

Тетрааминопалладий (металл)	18—20
Соль индия (металл)	3—7
Сульфат аммония	60—70
Цитрат натрия однозамещенный	240—250
Сахарин	0,5—0,6
Аммиак до рН	8,5—9,5

Режим работы:

температура, °С	20—25
катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	0,8—1,2

Нерастворимые палладиевые или графитовые аноды.



## Л и т е р а т у р а

1. Экономия цветных и благородных металлов в гальванотехнике. Материалы семинара.—Л.: ЛДНТП, 1984.
2. Буркат Г. К., Зайцева Н. А. Новый электролит блестящего серебрения.—Л.: ЛДНТП, 1981.
3. Замена и снижение расхода дефицитных металлов в гальванотехнике. Материалы семинара.—М.: МДНТП, 1983.
4. Напух Э. Э., Бочкарев В. А., Ефимов Е. А. Защита металлов. Т. 18, 1982.
5. Вячеславов П. М., Буркат Г. К. Новый сернокислый электролит блестящего меднения.—Л.: ЛДНТП, 1977.
6. Гальванические процессы. Каталог.—Черкассы, 1983.
7. Вячеславов П. М., Никитина О. А., Потапова В. И. Электролит блестящего цинкования.—Л.: ЛДНТП, 1979.
8. Агафонов Д. В., Вячеславов П. М., Буркат Г. К. Оптимизация сернокислого электролита блестящего кадмирования и физико-механические свойства получаемых покрытий.—ЖПХ, 1982, т. 55, № 8, с. 1771.
9. Богатырев А. Б., Вячеславов П. М., Буркат Г. К. Пути повышения коррозионной стойкости свинцовых покрытий.—В сб.: Проблемы коррозии и пути повышения коррозионной стойкости металлов и материалов. Материалы семинара.—Казань: КХТИ им. С. М. Кирова, 1980. с. 37—38.
10. Бондарь В. В., Гринина В. В., Павлов В. Н. Электроосаждение двойных сплавов. Итоги науки и техники.—Электрохимия. Т. 16, 1980, с. 175—214.
11. Буркат Г. К. Серебрение, золочение, палладирование, родирование.—Л.: Машиностроение, 1984.
12. Вячеславов П. М., Буркат Г. К., Грилихес С. Я., Круглова Е. Г. Гальванотехника благородных и редких металлов.—М.: Машгиз, 1970.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение . . . . .	3
Экономия металлов путем снижения толщины покрытия . . . . .	5
Замена дефицитных и дорогих металлов на их сплавы . . . . .	21
Литература . . . . .	31



**Петр Михайлович ВЯЧЕСЛАВОВ, Галина Константиновна БУРКАТ**  
Пути экономии цветных и благородных металлов в гальванотехнике

Издательский редактор Р. А. Николаева

Технический редактор Т. И. Куклина

Корректор О. И. Горбунова

Ленинградский Дом научно-технической пропаганды (ЛДНТП)  
191011, Ленинград, Невский пр., 58

Сдано в набор 22.07.85.

Подписано к печати 15.11.85.

М-49433

Формат 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.

Бумага газетная.

Гарнитура литературная.

Печать высокая.

Печ. л. 2,0.

Уч.-изд. л. 1,8.

Тираж 5300 экз.

Изд. № 481.

Зак. № 968.

Цена 18 коп.

Типография ЛДНТП