

Коллектив авторов

**Гальванические и
химические покрытия
драгоценными и редкими
металлами**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 621
ББК 34.4
К60

К60 **Коллектив авторов**
Гальванические и химические покрытия драгоценными и редкими металлами
/ Коллектив авторов – М.: Книга по Требованию, 2012. – 178 с.

ISBN 978-5-458-28131-7

Материалы семинара

ISBN 978-5-458-28131-7

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2012

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2012

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

ничивается и даже запрещается применение цианистого калия в гальванических производствах. В этой связи остро стоит вопрос о разработке электролитов серебрения, не содержащих свободный цианистый калий.

Перед серебрением, как правило, проводят амальгамирование изделий. По условиям эксплуатации наших изделий амальгамирование перед серебрением запрещено постановлением Министерства здравоохранения СССР. Поэтому на предприятиях ювелирной промышленности необходимо использовать только предварительное серебрение. Правильно выполненное предварительное серебрение обеспечивает не только надежное сцепление с основным металлом, но и более равномерный блеск покрытия. При разработке электролитов без свободного цианистого калия большое внимание было уделено выбору электролита предварительного серебрения. Для этой цели был внедрен электролит, содержащий: дигианоаргентат калия 3-6 г/л и моностабилизатор - 30 - 100 мл/л. Аноды - серебряные или, если не вводят моностабиллизатор, из нержавеющей стали марки Х18Н10Т. Рабочие плотности тока (от 0,1 до 1,0 А/дм²) в большой степени зависят от материала основы и конфигурации изделий.

Для основного серебрения были разработаны и внедрены на производстве электролиты блестящего серебрения, не содержащие в своем составе свободного цианистого калия. Один из электролитов (№ 1) позволяет получать покрытия чистого серебра, второй (№ 2) - покрытия с содержанием серебра $98,3 \pm 1,3\%$. Вторым компонентом сплава является сурьма. Электролиты содержат: дигианоаргентат калия - 56-60 г/л, роданистый калий - 100-150 г/л, блескообразующую композицию, состоящую из диспергатора НФ и селеносульфата натрия - 1-2 мл/л (электролит № 1), а также свинцовую соль - 40 - 50 г/л и калий сурьмяновинноокислый - II - 17 г/л (при осаждении сплава из электролита № 2). Для получения полублестящих и блестящих покрытий рабочие плотности тока должны быть в пределах 1,8 - 4,0 А/дм². Причем, для ажурных изделий (например, ювелирные цепочки) применяются более высокие плотности тока. Разделение катодного и анодного пространства снижает рабочие плотности тока и является нежелательным. Соотношение $J_a : J_k$ от 2:1 до 4:1.

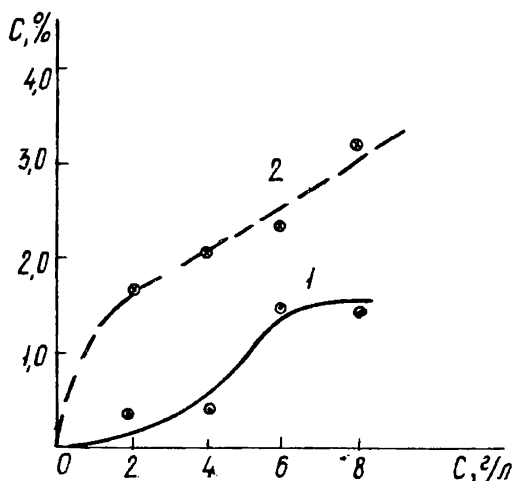
Традиционно для подвешивания серебряных анодов используют токоподводы из меди, поэтому верхний край анода расположен всегда над уровнем электролита, а нижний - в зависимости от срока службы анода. Такое произвольное расположение анодов не отвечает требованиям процесса. Предварительными опытами установлено, что анод должен располагаться на 2-3 см ниже уровня электролита, а его нижний край - на 2-3 см выше нижней границы завершенных изделий.

При плотностях тока 1,5 А/дм² и меньше покрытия имеют неравно-

мерный блеск и даже получаются матовыми. Это обстоятельство требует исключительного внимания к качеству электрического контакта между изделием и штангой и между изделием и токоподводом. Свободное навешивание изделий на крючкоподобные токоподводы или обвязывание их медными проволочками приводит к колебаниям плотности тока на изделиях от чрезвычайно низких до очень высоких значений. В результате некоторые изделия или подгорают или не имеют блеска. Все это требует создания индивидуальных для разных видов изделий конструкций подвесок.

Соблюдение всех этих требований позволяет получать блестящие покрытия после глянцевитого травления или химического полирования (при классе чистоты исходной поверхности 9-10) и зеркально-блестящие - по предварительно отполированной поверхности.

Исследования показали, что введение в электролит блестящего серебра сурьмы в виде сурьмяновиннокислого калия позволяет получать покрытия с улучшенными физико-механическими свойствами: повышенной в 3-4 раза износостойкостью и микротвердостью. Микротвердость сплава серебро-сурьма (с содержанием сурьмы 1,5%) - 160 кг/мм² вместо 125 кг/мм² для покрытия чистым серебром из электролита № 1. Содержание сурьмы в покрытии зависит от концентрации сурьмы в электролите и в еще большей степени от плотности тока. На рисунке представлена такая зависимость при плотности тока 2,0 А/дм² и 4,0 А/дм². Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [2].



Зависимость содержания сурьмы (%) в сплаве от концентрации сурьмы в электролите (С, г/л).

1 - при плотности тока 2,0 А/дм²; 2 - при плотности тока 4,0 А/дм².

Концентрацию сурьмы в покрытии определяли фотоколориметрическим методом с использованием фотоэлектроколориметра ФЭК-М или спектрофотометра СФ-18.

Блеск покрытий определяли по абсолютному коэффициенту отражения, измеренному по методу Тейлора на спектрофотометре СФ-18 на образцах размером 5х7 см. Для сравнения был определен спектральный коэффициент отражения обычного зеркала. Коэффициент отражения серебряных покрытий 93-95%, покрытый сплавом серебро-сурьма - 95-98%, что соответствует отражению блестящих и зеркально-блестящих покрытий.

Проверка защитно-декоративных свойств покрытий, полученных из обоих электролитов (№№ 1 и 2), показала, что серебряные покрытия, осажденные при плотностях тока 1,8-2,5 А/дм², защищают основной материал (оплавы меди) при толщине 6 мм, а покрытия сплавом серебро-сурьма при тех же условиях защищают основной металл уже при толщине 4 мм. Коррозионная стойкость покрытий сплавом толщиной 16 мм с содержанием серебра $98,3 \pm 1,3\%$ соответствует коррозионной стойкости серебряных покрытий (из электролита № 1) толщиной 24 мм. Улучшенные физико-механические свойства покрытий серебро-сурьма создают условия для снижения толщины покрытий на изделиях группы украшений с 9-6 мм до 6-4 мм при использовании сплава, а на изделиях посудной группы - соответственно с 24 мм до 16-18 мм.

Однако снижение толщины покрытий на изделиях посудной группы возможно только после получения разрешения Министерства здравоохранения СССР.

На основании изложенного следует, что разработанные электролиты без свободного цианистого калия и технологические процессы получения покрытий из них отвечают требованиям современной гальванотехники: повышению производительности труда, эффективности использования драгоценного металла и защиты окружающей среды.

Л и т е р а т у р а

1. Английский патент № II68777 (26.09.67-29.10.69).
2. Федотьев Н.П. и др. Электролитические сплавы. М., Машгиз, 1962, 310.

О ПОВЫШЕНИИ БЛЕСКА И ТВЕРДОСТИ СЕРЕБРЯНЫХ ПОКРЫТИЙ

Гальванопокрытия с заранее заданными свойствами за последнее время приобретают значительный удельный вес в современной гальваностегии. С бурным развитием электронной промышленности все больше расширяются новые области применения серебряных электролитических покрытий. Одновременно повышаются требования, предъявляемые к технологиям электроосаждения серебра и физико-химическим свойствам получаемых осадков.

Цианистые электролиты серебрения, несмотря на их ядовитость наиболее распространены в гальванотехническом производстве. На основе цианистых солей разработано множество электролитов как блеско-тющего, так и специального назначения. За рубежом широко рекламируются процессы зеркально-блестящего серебрения, например, "Silverex", "Argalux", а также блескообразующие и повышающие твердость осадков добавки "Blasil", "Duzosil" [1]. Почти все практически используемые цианистые электролиты состоят из 15-40 г/л Ag, 30-150 г/л свободного KCN, 10-60 г/л K₂CO₃ и небольших количеств органических веществ, а при твердом серебрении дополнительно содержат неорганические добавки и смачивающие вещества. Например, электролит "Argalux 64" содержит в качестве легирующей и повышающей твердость добавки сурьму. Большинство патентов предусматривает одновременное применение нескольких добавок различных классов. Некоторые из добавок в отдельности не являются блескообразователями. В Советском Союзе в качестве блескообразующих добавок к цианистым ваннам серебрения чаще всего применяются сероуглерод, каптакс, соединения селена, сурьмы, диспергатор ЦФ, ализариновое масло.

Блестящие гальванопокрытия серебром, как правило, имеют более высокую твердость и износостойкость по сравнению с матовыми покрытиями чистым серебром. Однако не все добавки, вызывающие блеск покрытий, обуславливают устойчивую во времени твердость и износостойкость осадков. Так серебряные осадки, электроосажденные из электролитов с серо-, теллуро-, селеносодержащими добавками, подвержены значительному "старению" и по истечении некоторого времени по своим свойствам практически не отличаются от серебра, полученного без упомянутых добавок. С другой стороны, такие легиру-

щие добавки, как сурьма, висмут, никель и другие, обеспечивают постоянную твердость оеребряных электропокрытий.

Чисто нецианистые электролиты на практике применяются редко. Еще реже блестящее серебрение на основе таких электролитов. В научной литературе имеются указания, что покрытия с хорошим блеском можно получить из аммиачных [2], трилонатных [3], полилигандных электролитов [4], где одним из лигандов является аммиак. Распространению аммиачных и им подобных полилигандных электролитов мешает их неустойчивость: на стенах ванн самопроизвольно осаждается серебро, улетучивается аммиак. В таких электролитах возможно образование взрывчатых веществ [5]. К одним из лучших нецианистых электролитов нужно отнести иодистые электролиты, которые не требуют частой корректировки и являются безвредными. Недостатками иодистых электролитов являются их дороговизна и невозможность получения блестящих покрытий. Получение блестящих покрытий в настоящее время уже обеспечивается. Добавление к иодистому электролиту поливинилового спирта и тиосульфата натрия вызывает появление блеска покрытия. Говоря о нецианистых электролитах серебрения, нельзя не упомянуть о тиосульфатных электролитах, которые уже довольно давно известны [6], но для практического применения считались непригодными. Однако совсем недавно известная западногерманская фирма "Шеринг" предложила новый тиосульфатный электролит под названием "Argotect", который в настоящее время широко рекламируется [7, 8]. Указывается, что тиосульфатный электролит обладает хорошей рассеивающей способностью, осадки получаются блестящие, твердые ($130-150 \text{ кг/мм}^2$). Твердость осадков не изменяется до температуры 150°C . При более высокой температуре твердость падает до 100 кг/мм^2 . На основе тиосульфатных электролитов запатентовано [9] и электроосаждение различных сплавов серебра (Ag-Au , Ag-Pd , Ag-Cu , Ag-Cl и другие). Появление электролита "Argotect" возможно лишь потому, что были найдены способы стабилизации тиосульфатных комплексов серебра от самопроизвольного разложения.

Промежуточное положение между цианистыми и нецианистыми электролитами занимают дигиансoаргентатные электролиты без свободных ионов цианида. Это дигиансoаргентатно-роданидные, железосинеродисто-роданидные электролиты [10]. Если называть электролит по комплексу, в котором находится серебро, то упомянутые электролиты нужно отнести к цианистым. Но, имея в виду стабильность дигиансoаргентатного комплекса при отсутствии свободных ионов цианида, чаще всего данные электролиты относят к нецианистым электролитам серебрения. Дигиансoаргентатно-роданидный электролит в настоящее время может быть применен для получения различных по свойствам покрытий.

Для получения блестящих осадков в дицианоаргентатно-роданидных электролитах предложено добавлять тиосульфат натрия [10]. Отмечается [11], что недостатком тиосульфата как блескообразователя является то, что он в щелочно-цианистых растворах разлагается с образованием сероводорода. По мнению авторов, главной причиной разложения является избыток свободных ионов цианида, которые, взаимодействуя с тиосульфатом, образуют роданид- и сульфит-ионы. Так как при правильной работе с дицианоаргентатными электролитами свободных цианид-ионов не образуется, то и блескообразующее действие тиосульфата проявляется длительное время. Практика показывает, что блеск изделий повышается, если в начальный момент катодного процесса на две секунды дать толчок тока, в 2-3 раза превышающий рабочий ток. Рекомендуется [12] в дицианоаргентатном электролите применять блескообразующую композицию, которая включает селен в валентном состоянии - 2 и продукты конденсации сульфокислот с формальдегидом. Часто возникает вопрос, можно ли в дицианоаргентатно-роданидном электролите применять блескообразующие и легирующие добавки цианистого электролита. На этот вопрос нельзя ответить однозначно. Некоторые добавки, как упомянутые тиосульфат натрия, блескообразующая композиция являются блескообразователями и в одном и в другом электролите, каптакс же совсем не вызывает блеска в дицианоаргентатном электролите.

Нередко промышленность нуждается в износостойких повышенной твердости серебряных покрытиях. С этой целью в дицианоаргентатный электролит можно ввести оуруму (в виде сурьмяно-виннокислого калия) с овиетовой солью [13]. Электролит данного состава позволяет получить твердые блестящие осадки сплава серебро-сурьма при катодных плотностях тока выше $0,5 \text{ А/дм}^2$. Твердость в зависимости от режима и состава электролита может колебаться в пределах $120-180 \text{ кг/мм}^2$. В тех случаях, когда содержание серебра в ванне меньше 20 г/л , а также при серебрении мелких деталей в колокольных или барабанных устройствах, получить твердые блестящие покрытия при низких плотностях тока из указанного электролита невозможно, так как потенциалы электроосаждения серебра и сурьмы при катодных плотностях тока $0,1-0,4 \text{ А/дм}^2$ различаются на $200-400 \text{ мВ}$. Такие поверхностно активные вещества, как накали, контакт Петрова, сульфанол, красное турецкое масло сближают потенциалы выделения серебра и сурьмы, и сплав выделяется уже при $0,1 \text{ А/дм}^2$. Наилучшей добавкой оказалось красное турецкое масло (ализариновое масло), при введении которого получаются твердые ровные мелкозернистые осадки, имеющие, однако, темноватый налет. Введение соединений, хорошо смешивающихся с водой, имеющих гидрофильную и гидрофобную группы (кетоны, спирты, амины и другие), устраняют этот де-

факт, осадки получаются твердыми и блестящими. Первичные одноатомные спирты соответствуют упомянутым требованиям, но быстро улетучиваются. Нужными свойствами обладает тетрагидрофуруриловый спирт. Обобщенный состав разработанного электролита, г/л:

Ag (в виде $KAg(CN)_2$)	15 - 30
$KSCN$	200 - 300
Свинцовая соль	50 - 100
Sb (в виде сурьмяновиннокислого калия)	3 - 15
Тетрагидрофуруриловый спирт, мл/л	50 - 80
Красное турецкое масло, мл/л	15 - 50
Катодная плотность тока 0,1 - 0,4 А/дм ² , температура 18-25°C.	

В состав сплава входит до 2-4% сурьмы, микротвердость осадков 130-180 кг/мм². Как показали сравнительные термические исследования, покрытия, полученные из этого электролита, более устойчивы, чем покрытия, полученные из цинковых и дидианоаргентатных электролитов без добавок.

Из изложенного можно сделать следующие выводы:

1. Сделан краткий обзор цинковых и нецинковых электролитов серебрения.
2. Указаны возможные применения дидианоаргентатно-роданидного электролита.

Л и т е р а т у р а

1. R. Altendorf, *Feingezäatetechnik*, 24, 30, (1974).
2. Кудрянцева И.Д., Скалосубов М.Ф., Труды Новочеркасского политехнического института, 190, 50, (1969).
3. Киселева В.Л., Кришова Г.Е., Защита металлов, 8, 170, (1972).
4. Кришова Г.Е., Шутов А.А., Виноградова Т.С. В сб.: - Теория и практика электроосаждения металлов и сплавов, Приволжское книжное изд-во, Пензенское отделение, 16, 1976.
5. Рипан Р., Четьяну И. Неорганическая химия, 2, 735, 1972.
6. R. Weizer, *Z. Elektrochem*, 45, 744, (1939).
7. Патент ФРГ, № 2410441, 1974.
8. J. Buljovic, R. Liudvig, W. Riedel, *Metall*, 29, 700, (1975); *Balvanotechnik*, 66, 470, (1975)
9. Патент ГДР, № 118125, 1976.
10. Кайкарис В.А., Пиворняйте И.Ю., Маркунас В.В. Электрoхимия, 2, 234, (1966).
11. Крузенштерн А., Гальванотехника драгоценных металлов, 26, 1974.

12. Буткова Л.Г., Зытнер Л.А., Стрик В.В. В сб.: Высокопроизводительные электролиты, Л., с. 81, 1975.
13. Янкаускас Т.Ю., Скучас В.Ю., Кайнарис В.А. Научные труды вузов Лит. ССР, Химия и химическая технология, 14, 169, (1972).

Н.А.ЗАЙЦЕВА, П.М.ВЯЧЕСЛАВОВ,
Г.К.БУРКАТ

ОСАЖДЕНИЕ БЛЕСТЯЩИХ СЕРЕБРЯНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ АММИКАТНО-СУЛЬФОСАЛИЦИЛАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

В настоящее время накоплен большой объем экспериментального материала [1 - 3] по влиянию органических добавок на процесс осаждения серебра, на физико-механические свойства оеребряных покрытий. Но в основном это касается процесса получения покрытий из токсичного цианистого электролита оеребра.

Большой практический интерес как с точки зрения замены токсичных цианистых электролитов оеребра на нетоксичные, так и с точки зрения получения качественных матовых серебряных покрытий с высокой скоростью наращивания представляет аммикатно-сульфосалицилатный электролит Д.С.Исаковой.

Изучалось влияние насторых органических добавок на качество серебряных покрытий из аммикатно-сульфосалицилатного электролита с целью получения блестящих покрытий с улучшенными физико-механическими свойствами: высокой твердостью, низким удельным электрическим сопротивлением, малыми внутренними напряжениями, повышенной износостойкостью.

Работа проводилась из электролита следующего состава, (г/л):

Азтнокислосе сарабро (в пересчете на металл) 20-25

Сульфосалициловая кислота 110-120

Углекислый аммоний 20-30

рН (доводится 25% N_4OH) 9,0-9,2

Режим электролиза: температура 18-20°C, механическое перемешивание, катодная плотность тока 0,8-2,0 А/дм²; аноды серебряные ($S_A: S_K = 2:1$).

В ходе работы были опробованы представители различных классов органических соединений, большое внимание было уделено серосодержащим добавкам и аминоксоединениям, представители которых играли роль блескообразователей в известных ранее электролитах.

Как показали предварительные исследования, наибольший практический интерес представляют добавки, относящиеся к классу гетероциклических аминов. Так, после введения в аммиакатно-сульфосалицилатный электролит соединения, относящегося к гетероциклическим аминам, условно названного ЛТИ-2, из электролита создаются покрытия с высокой степенью блеска. Однако введение одной первичной добавки оказалось недостаточным – на поверхности появлялся "питтинг", что устранялось введением вторичной добавки класса гликолей (этиленгликоли [ЭГ] или диэтиленгликоля [ДЭГ]).

Изучение влияния содержания добавок на физико-механические свойства покрытий проводилось по следующим методикам:

Степень блеска измерялась с помощью фотоселектрического блескомера ФБ-2 и выражалась в процентах по отношению к отражению света от поверхности серебряного зеркала, которое принималось за 100%. Удельное электрическое сопротивление измерялось с помощью моста МТВ-1, величина внутренних напряжений – по методу гибкого катода, микротвердость – на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 20 г, пористость покрытия электрографическим и иерсонным методами [4], износостойкость на установке ЛТИ.

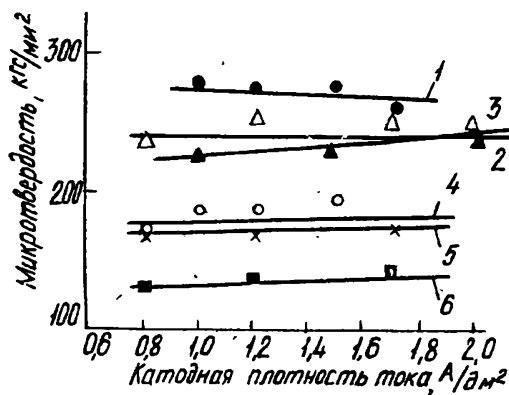


Рис. 1. Зависимость микротвердости серебряных покрытий от концентрации блескообразователя ЛТИ-2.

1 – 10 г/л; 2 – 15 г/л; 3 – 20 г/л; 4 – 25 г/л;
5 – 30 г/л; 6 – блескообразователь отсутствует.

Как следует из рис. 1, с повышением концентрации добавки ЛТИ-2 от 10 до 20 г/л степень блеска серебряных покрытий возрастает от 60 до 97–98%, но при повышении содержания добавки свыше 30 г/л электролит перестает быть стабильным, наблюдается восстановление серебра до металлического. С повышением плотности тока степень блеска увеличивается, достигая максимума, затем уменьшается.

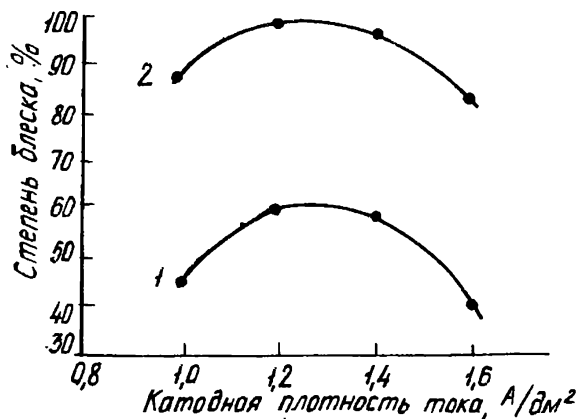


Рис. 2. Зависимость степени блеска серебряных покрытий от концентрации блескообразователя ЛТИ-2:
1 — 10 г/л; 2 — 20 г/л.

Было установлено (рис. 2), что введение добавки в целом повышает твердость осадков. Так, введение ЛТИ-2 в количестве 10 г/л вызывает увеличение микротвердости свежеосажденного покрытия до 280 кгс/мм^2 , что в 2 раза превышает микротвердость матовых серебряных покрытий, полученных в отсутствии добавки; дальнейшее повышение содержания ЛТИ-2 в электролите приводит к снижению микротвердости покрытия, достигающей при концентрации добавки 30 г/л — 170 кгс/мм^2 . Катодная плотность тока в исследованном интервале плотностей тока $0,8\text{--}2,0 \text{ А/дм}^2$ практически не влияет на величину микротвердости покрытия.

Для изучения процесса «старения» серебряных покрытий было проведено измерение микротвердости покрытий после двух месяцев хранения. Как показали данные замеров, микротвердость осадков серебра, полученных при концентрации ЛТИ-2 15 г/л, уменьшалась в среднем на 20–25% от первоначального значения, после чего стабилизировалась.

Введение в электролит добавки ЛТИ-2 незначительно влияет на удельное электрическое сопротивление осадков серебра, которое составляет $0,023 \text{ Ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м}$. Напротив, увеличение содержания гликолей вызывает возрастание удельного электрического сопротивления. Так, удельное электрическое сопротивление серебряных осадков при концентрации ЭГ 2 мл/л составляет $0,0424 \text{ Ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м}$, что превышает удельное электрическое сопротивление матового электролитического серебра в 2 раза. (Удельное сопротивление покрытия матовым серебром составляет $0,019 \text{ Ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м}$).