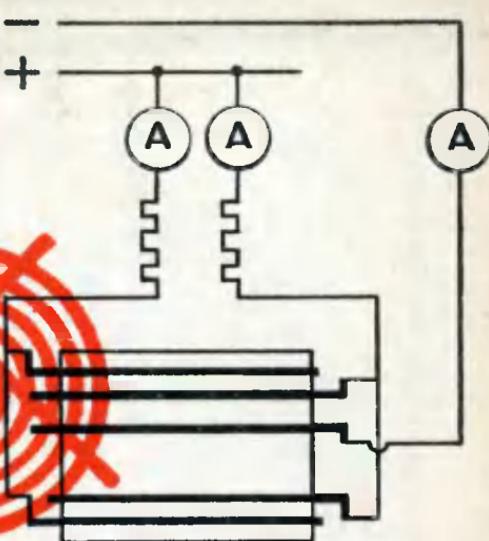
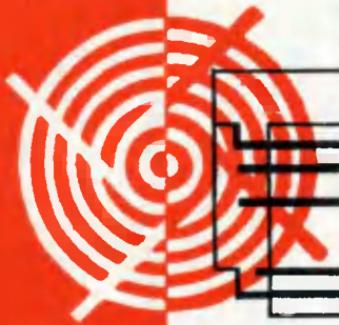


БИБЛИОТЕЧКА



ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

П. М. ВЯЧЕСЛАВОВ

# Электролитическое осаждение сплавов

**Электролитическое осаждение сплавов.** Вячеслав П. М. Л., «Машиностроение», 1971 г. 144 стр. Табл. 31. Илл. 9. Библ. 9 назв.

В серии брошюр «Библиотечка гальванотехника» изложены основные сведения из области теории и практики гальванических процессов: меднения, никелирования, хромирования, цинкования, кадмирования, лужения, свинцевания, осаждения благородных и редких металлов, а также некоторых сплавов. Рассмотрены технология нанесения гальванических покрытий на легкие металлы, оксидирование и фосфатирование металлов, химические способы получения металлических покрытий и современное оборудование гальванических цехов.

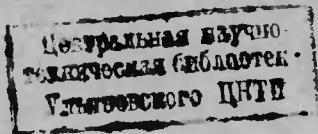
Библиотечка рассчитана на квалифицированных рабочих, лаборантов, мастеров гальванических цехов. Она может быть полезна также инженерно-техническим работникам, интересующимся вопросами гальванотехники.

Полный перечень брошюр библиотечки публикуется в конце каждого выпуска.

В настоящей брошюре (2-е издание брошюры выпущено в свет под названием «Покрытия сплавами») приводятся элементарные сведения из теории электроосаждения сплавов, рассматривается технология электролитического осаждения сплавов, их свойства и область применения. По сравнению со вторым изданием (1961 г.) значительно увеличилось число рассматриваемых в брошюре сплавов. Основное внимание обращается на гальванические сплавы, получившие промышленное применение в нашей стране и за рубежом.

Кроме того, приводятся сплавы, которые с точки зрения промышленного применения являются весьма перспективными, а также описаны наиболее простые в условиях цеховых лабораторий методы химического анализа электролитов и покрытий.

3—12—5  
54—71



Рецензент канд. техн. наук А. М. Ямпольский

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время уже известно около двухсот сплавов, которые могут быть осаждены электролитическим способом. Такой интерес к сплавам объясняется возможностью получения материалов с новыми физико-химическими свойствами. Так, например, сплавы олово—цинк и цинк—никель характеризуются более высокой коррозионной устойчивостью по сравнению с цинковым покрытием, что позволяет рекомендовать эти покрытия взамен цинка для эксплуатации в более жестких условиях.

Очень перспективными являются электролитические сплавы, способные обеспечить защиту изделий в условиях тропического климата. К ним относятся сплавы цинк—кадмий и олово—кадмий. Большое будущее принадлежит сплавам 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.), сплавы, имеющие большую отражательную способность, светопоглощающие сплавы, жаропрочные и сплавы, обеспечивающие поверхностную электропроводность в сочетании с высокой износостойчивостью (для электрических контактов). Для декоративных целей применяется белая бронза, томпак, сплавы олово—никель, золото—медь, медь—кадмий и некоторые др.

Однако между теоретическими исследованиями по электроосаждению сплавов и промышленным использованием их имеет место значительный разрыв, который объясняется рядом причин. К ним следует прежде всего отнести необходимость более частого корректирования электролита, так как изменение в составе электролита вследствие несовпадения катодного и анодного выходов по току может привести к изменению в соотношении

выделившихся компонентов в осадке и, следовательно, к изменению физико-химических и механических свойств осадка.

Кроме того, на состав осадка в значительной степени влияют условия электролиза. Это обуславливает сравнительно небольшие допустимые пределы колебаний в составе электролита и режиме процесса. При работе с растворимыми анодами иногда прибегают к использованию раздельных анодов из чистых металлов; последнее обстоятельство приводит к необходимости самостоятельной регулировки силы тока на каждом из анодов, что также усложняет процесс.

Однако следует ожидать, что в связи с улучшением контроля производства, его автоматизацией будет ликвидирован упомянутый выше разрыв между теоретическим исследованием вопроса и его промышленным разрешением и осаждение сплавов получит более широкое применение в промышленности.

Автор благодарен инж. А. И. Золотову за деятельную помощь при подготовке брошюры к изданию.

Автор

## Глава I. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ПО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЮ СПЛАВОВ

### 1. УСЛОВИЯ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ НА КАТОДЕ

Условием совместного разряда двух катионов является равенство потенциалов их разряда

$$\varphi'_0 + \frac{RT}{n'F} \ln a' + \eta' = \varphi''_0 + \frac{RT}{n''F} \ln a'' + \eta'',$$

где  $\varphi'_0$  и  $\varphi''_0$  — равновесные потенциалы разряжающихся катионов;

$n'$  и  $n''$  — валентности ионов;

$a'$  и  $a''$  — активности ионов;

$\eta'$  и  $\eta''$  — перенапряжения разряжающихся ионов.

В соответствии с приведенным уравнением равенство потенциалов разряда ионов двух металлов может быть достигнуто изменением концентрации катионов в электролите.

Из уравнения следует, что 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.

Например, для соосаждения сплава Cu—Zn из растворов простых солей отношение концентраций металлов в растворе должно было бы равняться:

$$\varphi_{\text{Cu}}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \lg c_{\text{Cu}} = \varphi_{\text{Zn}}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \lg c_{\text{Zn}};$$

$$+0,34 + 0,029 \lg c_{\text{Cu}} = -0,76 + 0,029 \lg c_{\text{Zn}};$$

$$\lg \frac{c_{\text{Zn}}}{c_{\text{Cu}}} = \frac{1,1}{0,029} \text{ или } \lg \frac{c_{\text{Zn}}}{c_{\text{Cu}}} \approx 38, \text{ или } \frac{c_{\text{Zn}}}{c_{\text{Cu}}} = 10^{38}.$$

Очевидно, что полученный результат лишен физического смысла, так как такая высокая концентрация цинка и малая концентрация меди в растворе не может быть достигнута.

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 и позволяет осуществить их совместное выделение, например никель и кобальт в сернокислых растворах, свинец и олово в кремне- и борфтористоводородных. Значительно более эффективным методом сближения потенциалов соосаждаемых металлов является комплексообразование.

Сдвиг равновесного потенциала зависит от природы металла и комплексообразователя. Величина сдвига потенциала определяется степенью диссоциации комплексного аниона. Чем больше константа нестойкости комплексного аниона, т. е. чем больше концентрация свободных катионов металла в растворе, тем меньше наблюдаемый сдвиг равновесного потенциала металла.

Так, осаждение сплава Cu—Zn становится возможным при использовании цианистых растворов. Сближение потенциалов может быть объяснено большей прочностью иона  $[\text{Cu}(\text{CN})_8]^{2-}$  по сравнению с ионом  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$  и большей степенью поляризации меди по сравнению с поляризацией цинка в этих растворах.

В течение последнего времени наряду с цианистыми комплексами для осаждения сплавов успешно применяются и другие комплексные электролиты — пирофосфатные, аммиакатные, цитратные, оксалатные и др.

Для осаждения сплавов могут быть использованы добавки поверхностноактивных веществ, которые также сближают потенциалы соосаждаемых металлов. Например, введение тиомочевины в сульфатный электролит 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  $-0,76$  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 гальванистии при соосаждении металлов наблюдаются случаи, когда сближение потенциалов происходит в результате одновременного действия нескольких факторов.

## 2. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА И УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗА НА СОСТАВ СПЛАВА

При гальваническом 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 зависимости между отношением атомных долей металлов в сплаве и отношением концентрации металлов, выраженных в нормальностях, в растворе.

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

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

где  $c_{Me_1}$  и  $c_{Me_2}$  — концентрация ионов металлов в электролите.

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

Е. И. Ахумов и Б. Я. Розен исходя из условия совместного осаждения двух металлов на катоде

$$\varphi_1 + \eta_1 = \varphi_2 + \eta_2,$$

где  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  — равновесные потенциалы металлов  $Me_1$  и  $Me_2$ ;

$\eta_1$  и  $\eta_2$  — перенапряжения разряда металлов  $Me_1$  и  $Me_2$ ,

вывели уравнение, показывавшее, что при постоянной плотности тока между логарифмом отношения содержания металлов в сплаве и логарифмом отношения концентраций их ионов в электролите должна существовать линейная зависимость

$$\lg \frac{Me_1}{Me_2} = A + \frac{n_2}{n_1} B \lg \frac{Me_1^{n_1+}}{Me_2^{n_2+}},$$

где  $Me_1$  и  $Me_2$  — весовые проценты компонентов в сплаве;

$Me_1^{n_1+}$  и  $Me_2^{n_2+}$  — концентрация ионов металлов в электролите;

$n_1$  и  $n_2$  — валентности катионов;

$A$  и  $B$  — постоянные величины.

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

Природа электролита при осаждении сплавов играет такую же существенную роль, как и в процессах осаждения одного металла.

Так из комплексных электролитов, в частности из цианистых, осаждаются мелкоизернистые покрытия. В случае применения простых электролитов осадки имеют более крупнозернистую структуру. Концентрация комплексообразователя оказывает также существенное влияние на химический состав катодного осадка. Например, увеличение концентрации свободного цианида в электролитах латунирования и бронзирования повышает содержание цинка в латунном и олова в бронзовом катодных осадках, что объясняется увеличением прочности медноцианистого комплекса в большей степени, чем прочности комплексного соединения цинка или олова.

Важными факторами, влияющими на химический состав сплава, являются также плотность тока, температура электролита и перемешивание.

В общем можно сказать, что повышение плотности тока, понижение температуры, отсутствие перемешивания способствуют повышению процентного содержания в сплаве электроотрицательного компонента сплава.

### 3. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Как известно, металлы, входящие в сплав, могут образовывать механические смеси, твердые растворы и химические соединения.

Все превращения, протекающие в сплавах в зависимости от температуры и состава сплава, можно наглядно изобразить в виде так называемых диаграмм состояний. Основные типы диаграмм состояний простейших двойных сплавов приведены на рис. 1.

Первый тип диаграммы — случай образования сплава-смеси (рис. 1, а).

Второй тип диаграммы состояния сплавов — случай полной взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии (рис. 1, б).

Между этими двумя основными типами диаграмм состояний, являющихся крайними случаями, могут быть промежуточные, когда компоненты могут образовывать твердые растворы не полностью, а частично. Это так называемые случаи образования ограниченных твердых растворов.

Когда между металлами  $A$  и  $B$  в системе образуется устойчивое химическое соединение  $A_mB_n$ , то его можно рассматривать как самостоятельный компонент, образующий порознь с компонентами  $A$  и  $B$  две простейшие диаграммы (рис. 1,  $a$ ), каждая из которых в зависимости от свойств образующих ее компонентов представляет собой диаграмму одного из рассмотренных ранее типов.

В ряде случаев диаграммы состояния гальванических сплавов находятся в полном соответствии с диаграммами состояния металлургических сплавов. В качестве при-

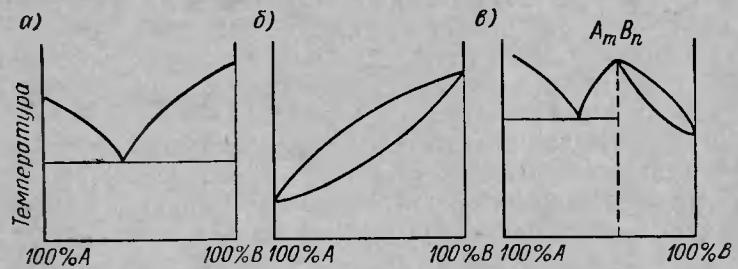


Рис. 1. Основные типы диаграмм состояний двойных сплавов: *а* — сплав-смесь; *б* — сплав-твердый раствор; *в* — сплав с химическим соединением

меров можно назвать сплавы медь—цинк, олово—цинк, золото—серебро, никель—cobальт.

Однако рядом исследователей было установлено, что фазовый состав гальванически осажденных сплавов может в некоторых случаях значительно отличаться от фазового состава металлургических сплавов.

Так, в некоторых сплавах эвтектического типа образуются пересыщенные твердые растворы, например в сплавах 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 гальваническом сплаве никель—олово образуется химическое соединение  $NiSn$ ; в сплаве золото—никель — химическое соединение  $Ni_3Au$  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, которые отсутствуют на диаграмме состояния. Электроосажденные сплавы под микроскопом весьма часто обнаруживают слоистое строение. Толщина слоев может сильно колебаться от микрон до нескольких десятков и даже сотен микрон.

После термообработки слоистость исчезает, и сплавы приобретают структуру, характерную для нормальных литых и отожженных сплавов.

Гальванические сплавы отличаются по своим физико-химическим свойствам от сплавов того же химического состава, но полученным термическим способом.

Так, 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, образование на катоде смеси кристаллов меди и твердого раствора меди в золоте при электрохимическом осаждении сплава золото—медь приводит к тому, что этот сплав сильнее подвергается коррозии, чем металлургический сплав, и покрытия из такого сплава довольно быстро тускнеют на воздухе.

Образование новых фаз в гальванических 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  $\text{Co}_3\text{W}$ . Такие покрытия, представляющие собой двухфазную смесь, характеризуются особыми магнитными свойствами, в частности высокой коэрцитивной силой.

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

## Глава II. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ МЕДИ

### 4. СПЛАВ МЕДЬ—ЦИНК

Осаждение сплава  $\text{Cu}-\text{Zn}$  является одним из старейших гальванических процессов. Латунные покрытия были получены Б. С. Якоби еще в 1841 г. Этот сплав применялся как подслой под никель, серебро и золото.

В настоящее время получают обычную желтую латунь (50—80% Cu), томпак (88—91% Cu) и белую латунь (2—20% Cu). Латунные покрытия применяются главным образом для декоративных целей, для защиты стали и для улучшения прочности сцепления резины со сталью и другим металлом. Декоративные покрытия применяются на дешевых стальных скобяных изделиях и электроарматуре, чтобы придать им вид изделий из сплошного сплава. Белая латунь, по цвету напоминающая цинк, не нашла широкого применения из-за малой химической стойкости и большой хрупкости.

В иностранной практике она применяется для замены никеля при отделке игрушек, деталей станков и как подслой при хромировании скобяных изделий для автомобилей и металлической мебели.

В США белая латунь применяется как подслой на деталях из цинкового литья. Этот сплав может быть непосредственно покрыт никелем кислой ванной.

Латунь имеет много преимуществ в качестве подслоя: отсутствие диффузии меди в цинковое литье; бесцветные

продукты коррозии по сравнению с зелеными продуктами, если в качестве подслоя применяется медь.

Кроме того, латунные покрытия обладают большим блеском, большей коррозионной устойчивостью, меньшей шероховатостью и большей прочностью сцепления с цинком, чем медное покрытие.

Электролит латунирования обладает лучшей рассеивающей и кроющей способностью, чем электролит меднения.

Латунь может применяться как подслой и при никелировании алюминиевых деталей. Прочность сцепления получается больше, чем при нанесении меди в качестве подслоя, а процент брака меньше.

Томпак имеет цвет, напоминающий бронзу, и осаждается на скобяные изделия для ее имитации. Если томпак покрыть лаком на основе фенольной смолы, то покрытие будет иметь золотистый оттенок. Томпак может быть использован в качестве подслоя для других гальванических покрытий с целью улучшения прочности сцепления основы и покрытия и для получения биметалла. По сравнению со способом изготовления биметалла методом плакирования стального листа гальванический способ дает экономию цветных металлов, повышает чистоту сплава, облегчает контроль и автоматизацию производства.

Желтая латунь наиболее широко применяется для улучшения адгезии резины с металлами. Наибольшая прочность сцепления достигается при работе с латунным покрытием, содержащим 68—73% Cu. Толщина латунных покрытий, применяемых при опрессовке изделий резиной, не превышает 3—5 мкм.

В случае использования этих покрытий в качестве подслоя при многослойном защитном покрытии толщину их увеличивают до 10—15 мкм.

Латунь нашла применение как барьерное покрытие между слоем литого сплава  $\text{Cu}-\text{Pb}$  и верхним слоем сплава  $\text{Pb}-\text{Sn}$  в подшипниках. Слой латуни предотвращает диффузию олова из верхнего слоя в сплав  $\text{Cu}-\text{Pb}$ .

Наибольшее распространение для осаждения медно-цинковых покрытий получили цианистые электролиты. Цианистые ванны отличаются высокой рассеивающей способностью и полностью исключают возможность контактного выделения металлов при покрытии стальных изделий. К недостаткам цианистых электролитов следует

Таблица 1

## Составы электролитов и режимы электролиза для осаждения сплавов медь-цинк

		Компонент в г/л							
		D <sup>x</sup> а/дм <sup>2</sup>						t, °C	
		T <sub>g</sub> , °C						pH	
		CuCN	Zn (CN) <sub>8</sub> <sup>6-</sup>	KCN (себо-гидрат)	KCN (гидрат)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> OH (25%)	KOH	Добавки
17	64	31	85	—	—	60	—	—	Na <sub>2</sub> S
26—40	9—12	7—18	45—120	0—30	0—3	—	—	—	—
44	17,3	—	125	30	—	15	30	—	NaCNS
40—60	6—8	10—15	—	—	2	25—35	40—45	—	KNaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>

отнести их большую токсичность. Кроме того, осаждение из цианистых растворов производится при небольших плотностях тока, а следовательно, скорость осаждения сплава невелика.

Состав цианистых ванн приведен в табл. 1.

Относительная концентрация медной и цинковой соли в электролите мало сказывается на химическом составе покрытия. Так, по данным В. И. Лайнера и Н. Т. Кудрявцева, при изменении отношения меди к цинку в электролите более чем в 250 раз содержание меди в сплаве уменьшилось менее чем в 2 раза. Влияние Zn на состав сплава при содержании в электролите 39 г/л Cu, 11 г/л KCN (свободный), 35—40 г/л NaOH, 45 г/л сегнетовой соли при температуре 50° С показано на рис. 2. Значительное влияние на состав оказывает концентрация свободного цианида. С повышением концентрации цианида уменьшается содержание меди в катодном сплаве.

Введение в электролит сегнетовой соли не влияет на состав покрытия, но улучшает его качество. Повышается гладкость и равномерность осадков,

что особенно важно при получении осадков значительной толщины.

Сегнетова соль оказывает депассивирующее действие на латунные аноды; это способствует стабильной работе ванны и позволяет вести электролиз при повышенной плотности тока.

В качестве блескообразователей применяют также никель в виде карбоната или сложной комплексной соли

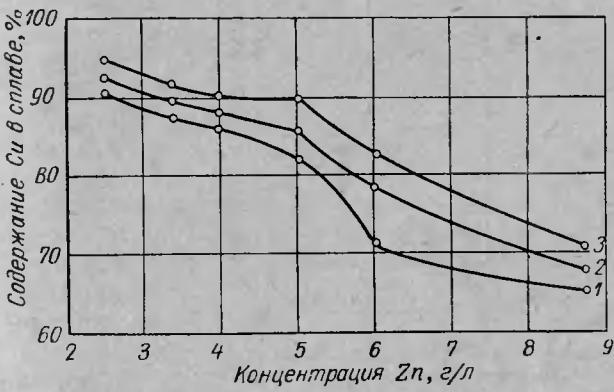


Рис. 2. Влияние концентрации цинка на состав сплава при различных плотностях тока в а/дм<sup>2</sup>:

1 — 1,0; 2 — 3,0; 3 — 5,0

K<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>] (1—2 г/л), мышьяковистый ангидрид, селенистокислый натрий (1—15 г/л), роданистые соли, аминокислоты и некоторые органические добавки.

Исключительно благоприятно на постоянство химического состава сплава влияет введение в электролит небольшого количества аммиака.

Состав и внешний вид покрытий зависят от общей щелочности электролита. При очень больших значениях pH содержание цинка в покрытии увеличивается. Обычно pH электролитов для латунирования поддерживают в пределах 10,3—11,0.

Повышение температуры приводит к увеличению содержания меди в покрытии.

Влияние температуры электролита на состав сплава и катодный выход по току в электролите, содержащем 39 г/л Cu, 4 г/л Zn, 11 г/л KCN (свободный), 45 г/л сегнето-

вой соли при плотности тока  $3,0 \text{ а/дм}^2$ , показано на рис. 3. С повышением плотности тока содержание меди и выход по току понижаются. Сопоставляя влияние условий электролиза на состав латунных покрытий, можно отметить, что повышение концентрации в растворе свободного цианида, солей меди и аммиака, понижение pH, повышение температуры и понижение катодной плотности тока приводят к повышению содержания меди в осадке.

В качестве анодов при латунировании применяют пластины (катаные) из латуни такого же состава, как и покрытие. Если латунирование производится при плотностях тока ниже  $0,5 \text{ а/дм}^2$ , то возможно применение литых анодов. В анодах необходимо про- верить содержание примесей никеля, мышьяка, олова, свинца, сурьмы, содержание которых выше  $0,005\%$  недопустимо. Новые аноды следует подвергать отжигу, травлению в кислотах и чистке металлическими щетками. Применять раздельные медные и цинковые аноды не рекомендуется, так как при этом затрудняется поддержание постоянства электролита. Стабильность электролита во многом связана с процессом растворения анодов. Если в анодах присутствует около  $0,2\%$  кальция или магния, то пленка гидроокиси или карбонатов этих металлов, образующаяся на аноде, способствует уменьшению анодного выхода по току (который выше катодного), что приводит к стабилизации ванны. При нормальной работе аноды покрываются зеленоватым налетом, который растворяется в электролите в отсутствии тока. При избытке цианида поверхность анода остается блестящей, а на катоде происходит интенсивное газовыделение.

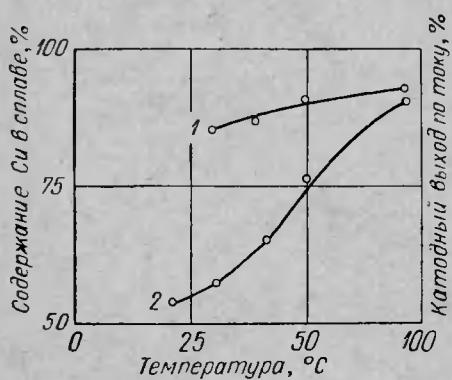


Рис. 3. Влияние температуры электролита на состав сплава и катодный выход по току:

1 — содержание меди в осадке; 2 — катодный выход по току

Значительный недостаток цианидов вызывает пассивирование анодов: на металле образуется плотный налет, процесс растворения нарушается и может вовсе прекратиться. Причиной пассивирования может быть также чрезмерно высокая анодная плотность тока.

В табл. 2 приведены основные неполадки, встречающиеся в работе цианистых ванн латунирования, их причины и способы устранения.

Из нецианистых электролитов промышленное применение нашел лишь пирофосфатный электролит. Для латунирования стальных изделий перед обрезиневанием рекомендуются следующие составы (в г/л) и режим процесса осаждения:

Медь сернокислая $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	4,8—5,0
Цинк сернокислый $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4,4—4,6
Пирофосфат натрия $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	50—60
Сода кальцинированная $\text{Na}_2\text{CO}_3$	30—40
Шавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	10—15
Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$	4—6
Общая щелочность из расчета на $\text{NaOH}$	2—6
Катодная плотность тока $D_k$ в $\text{а/дм}^2$	0,8—1,2
Температура в $^{\circ}\text{C}$	18—25
Продолжительность электролиза в мин	3—5
Толщина осадка в $\mu\text{м}$	0,6—0,8

Рабочее значение pH 8,0—9,4. При величине pH менее 8,0 выход по току резко падает, а при pH более 9,4 в растворе выпадают основные соли меди и цинка. Увеличение pH приводит к снижению содержания меди в покрытии. При этом имеет значение, каким путем было достигнуто увеличение щелочности. С введением кальцинированной соды прочность сцепления резины увеличивается больше, чем при введении в электролит едкого натра.

При комнатной температуре возможна кристаллизация пирофосфата натрия. Поэтому осаждение латуни рекомендуется вести при температуре 35—40° С. Во избежание пассивирования анодов в электролит вводят двузамещенный фосфат натрия.

В процессе работы ванны происходит обеднение ее медью. Поэтому при осаждении латуни типа Л70 рекомендуется применять аноды, содержащие не менее 80% Cu. В этом случае концентрация меди в растворе почти не меняется. При работе с анодами типа Л62 или Л68 электролит периодически корректируют добавкой пирофосфорнокислой меди.

Таблица 2

Продолжение табл. 2

**Неполадки в работе ванн латунирования и способы их устранения**

Характер неполадок	Причины неполадок	Способы устраивания
Осадок не обра- зуется, бурное газо- выделение, аноды остаются блестяющими	Большой избыток свободного цианида	Добавить цианистую медь
Латунь осаждает- ся медленно	Большой избыток свободного цианида Низкая концентрация меди и цинка в электролите	Добавить цианистую медь Ввести в ванну соли цинка и меди
Осадок имеет ярко-красный цвет	Повышенное со- держание меди	Ввести в ванну комплексную цинковую цианистую соль
Осадок имеет красноватый оттенок	Пониженное со- держание свободно- го цианида	Добавить цианисто- го калия или натрия
Осадок имеет зе- леноватый оттенок	Повышенное со- держание цинка Большой избыток свободного цианида	Ввести в ванну медь в виде комплексной цианистой соли Уменьшить избыток свободного цианида введением цианистой меди
Осадок неравно- мерный по цвету	Низкое содержа- ние свободного цианида	Добавить цианистого калия или на- трия
Вздутие и отслаи- вание осадка	Повышенное содер- жание карбонатов	Разбавить ванну во- дой и добавить комп- лексных цианистых солей меди и цинка

Характер неполадок	Причины неполадок	Способы устранения
Вздутие и отслаи- вание осадка	Основной металл (сталь) находится в пассивном состоянии Основной металл насыщается водородом в связи с избытком цианида в ванне или высокой плотностью тока	Активировать ме- талл посредством травления в азотной кислоте (1 : 3) Снизить плотность тока и уменьшить избыток цианида
	Плохая подгото- вка изделий перед покрытием	Улучшить качество подготовки
Осадок чернеет в ванне	Большой избыток свободного цианида	Уменьшить избыток цианида введением цианистой меди
Осадок темнеет на воздухе (мелкие из- делия из барабан- ных и колокольных ванн)	Изделия после включения тока не- достаточно быстро промываются водой и сушатся	Необходимо по воз- можности быстро про- мывать и сушить из- делия
На изделиях по- сле латунирования (обычно через 1—3 дня) образуются коричневые или черные пятна	Наличие щелочей в порах основного металла	Травить изделия пе-ред покрытием в азот- ной кислоте (1 : 3)
Аноды покрывают- ся белым налетом	Недостаток сво- бодного цианида В ванне слишком много накопилось карбонатов	Добавить цианистого калия или на- трия Разбавить ванну водой

## 5. СПЛАВ МЕДЬ—ОЛОВО

Бронзовые покрытия могут частично заменять никелевые покрытия по стали. Бронзовые покрытия не тускнеют в комнатной атмосфере. Хотя они менее устойчивы, чем хром, но лучше сопротивляются потускнению, чем серебро, и не тускнеют в пищевых продуктах, содержащих серу (яйца) или кислоты (маринады, рассолы). Однако в атмосфере промышленных газов бронза быстро тускнеет.

Бронзовые покрытия гораздо менее пористы, чем никелевые. Осадки бронзы толщиной 10 мкм практически не содержат пор.

Хром, нанесенный поверх бронзы, имеет плохое сцепление, так как на поверхности раздела бронза—хром происходит коррозия. Если наносить на подслой бронзы осадки хрома, свободного от трещин (температура электролита 60—63° С), то защитные свойства улучшаются.

Нет единого мнения о том, имеет ли бронза преимущества перед медью как подслой для комбинированного покрытия Ni—Cr на деталях из стали, алюминия и цинкового литья.

Бронзовые покрытия очень пластичны в слоях любой толщины и могут быть легко отполированы до зеркального блеска.

Практическое применение нашли в настоящее время бронзовые покрытия двух составов, содержащие 10—20% и 40—45% олова. Покрытия с относительно малым содержанием олова применяются для защиты отдельных участков изделий при азотировании стали. Подобные покрытия более эффективны для предотвращения диффузии азота в сталь, чем медные и оловянные покрытия. Как самостоятельное покрытие бронза наносится на подшипники в качестве антифрикционного материала. Однако чаще бронзовые покрытия используются для замены подслоя меди и в особенности никеля при защитно-декоративном покрытии.

Белая бронза (40—45% Sn) благодаря своему приятному белому цвету, твердости и сопротивлению потускнению применяется для покрытия столовых приборов. Белая бронза тускнеет намного медленнее серебра и значительно более износостойка. Покрытия белой бронзой стойки только в комнатной атмосфере и не применяются для защиты стали. Белая бронза применяется для защиты кон-

тактных точек у подвесок, используемых для электроподировки нержавеющей стали, вследствие того, что она устойчива на аноде.

Покрытия обычной и белой бронзой более стойки к истиранию, чем медные, латунные и кадмевые покрытия. Бронза тверже меди: наиболее высокой твердостью отличаются бронзы, содержащие 30—35% олова. Одновременно с ростом твердости растут и внутренние напряжения в осадке (рис. 4). Толстые осадки белой бронзы могут

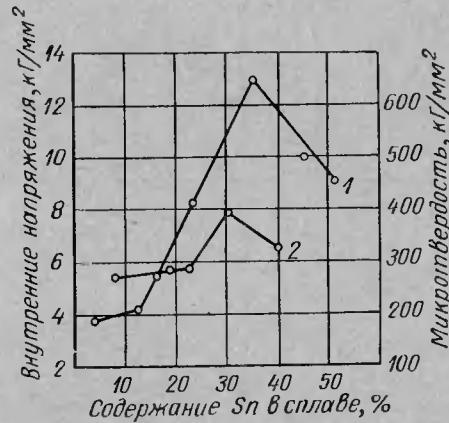


Рис. 4. Влияние содержания олова в покрытии на его микротвердость и внутренние напряжения:

1 — микротвердость; 2 — внутренние напряжения

отслаиваться от основы, но осадки толщиной до 12 мкм имеют хорошее сцепление.

Твердость электроосажденной бронзы выше, чем у металлической, и близка к твердости холоднокатаной фосфористой бронзы. Электроосажденная бронза со временем становится более твердой. Термическая обработка при 250—300° С приводит к уменьшению блеска белой бронзы и росту размеров зерна.

По величине коэффициента отражения покрытия располагаются в следующей последовательности: серебро — 95%, родий — 70—75%, белая бронза — 70%, хром — 65%, никель — 60%. Наибольшее применение нашли цианисто-станннатные ванны (табл. 3). Состав сплава зависит прежде всего от относительной концентрации медной

Таблица 3

Составы электролитов и режимы электролиза для осаждения сплавов медь—олово

CuCN	Компонент в г/л						$D_K \text{ в } \text{a}/\text{dm}^2$	Содержание Sn в сплаве в %
	$\text{Na}_2\text{SnO}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$	NaCN (общий)	NaCN (свобод- ный)	NaOH	Сегнето- ва соль	pH		
43	11	41	15	7,5	—	—	65	2—3
35	38	54	15	7,5	—	12,6	65	3
40	20	65	20	7,5	—	13	60	0,1—8
11	90	27	16	16	—	—	65	3
17	112	34	15	—	37	13,5	65	3
								84

и оловянной соли в электролите, а также от концентрации свободных цианидов и щелочи.

В отличие от латунных электролитов, в которых при определенных условиях относительное содержание меди и цинка в растворе сравнительно мало влияет на химический состав катодного осадка, в данном случае соотношение между медью и оловом в электролите является определяющим. Абсолютная концентрация металлов в электролите существенно не влияет на химический состав катодного осадка.

Щелочь и цианиды оказывают противоположное влияние на состав осадка. С увеличением концентрации в растворе едкого натра содержание олова в покрытии снижается, а с увеличением концентрации цианистого калия, наоборот, возрастает, причем влияние щелочи оказывается более резко.

На процесс электролиза существенно влияет температура раствора.

Изменение температуры электролита оказывает заметное влияние на состав бронзовых осадков, катодный и анодный выходы по току.

При понижении температуры уменьшается содержание олова в покрытии и катодный выход по току резко падает. При низкой температуре бронзовые аноды более склонны к пассивированию, что отрицательно влияет на работу ванны. Добротаственные покрытия получаются лишь

при температуре не ниже  $60^\circ\text{C}$ . С понижением температуры уменьшается содержание олова в осадке и резко падает выход по току. Покрытия получаются матовыми, темными и неплотными.

Влияние плотности тока в интервале рабочих плотностей практически не сказывается на составе осадков.

Внешний вид покрытия может служить некоторым критерием при оценке их состава. Желтовато-розовый цвет при отсутствии блеска характерен для покрытий с содержанием 13—16% Sn. При содержании 17—22% Sn осадки получаются блестящими и имеют золотистый цвет.

Следует сказать также несколько слов о влиянии иона хлора. Ион хлора попадает в электролит при приготовлении последнего из хлористого или хлорного олова. Электролит, приготовленный таким способом, имеет в работе некоторые преимущества по сравнению с электролитом, полученным анодным растворением. Наличие иона хлора дает возможность работать при более высоких анодных плотностях тока. Кроме того, 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  $\alpha$ -оловянной кислоты.

В качестве анодов применяется бронза того же состава, что и катодный осадок. Для того, чтобы бронзовые аноды хорошо растворялись, необходимо, чтобы они состояли только из  $\alpha$ -фазы. Чтобы получить такие аноды, надо сплав, содержащий не более 15,8% Sn, нагреть до температуры  $520$ — $700^\circ\text{C}$  и затем быстро охладить до комнатной температуры. После такой обработки анодный выход по току достигает 90% при плотности тока  $6 \text{ a}/\text{dm}^2$ . Введение в аноды 2,5% Al или сплава Al—Mg и добавление в ванну 50—100 г/л цитрата натрия улучшает растворение анодов.

При осаждении белой бронзы необходимо пользоваться раздельными анодами, так как сплавы Cu—Sn с содержанием олова 49—45% состоят из двух интерметаллических соединений:  $\varepsilon$ -фазы ( $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ) и  $\eta$ -фазы ( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ). Эти интерметаллические соединения анодно растворяются только при низких плотностях тока, причем олово растворяется в виде станинита, который вызывает образование губчатых осадков.

Таблица 4

## Неполадки в работе ванн бронзирования и способы их устранения

Характер неполадок	Причины неполадок	Способ устранения
Покрытие шероховатое, дендриты, иглы серого цвета	Присутствие двухвалентного олова в электролите по причине депассивирования анода (низкая плотность тока, перерыв тока) или не полное окисление двухвалентного олова до четырехвалентного в процессе приготовления электролита	Пассивировать аноды (постепенным погружением под током) и повысить анодную плотность тока. Проработать электролит при высокой анодной плотности тока ( $4 \text{ а/дм}^2$ )
Образование белой мути в электролите и выпадение осадка на дно ванны (метаоловянная кислота)	Низкая концентрация едкого натра в электролите (ниже 7 г/л)	Добавить едкий натр
Повышение концентрации едкого натра	Низкая анодная плотность тока	Повысить анодную плотность тока
Уменьшение концентрации едкого натра и повышение концентрации цианистого калия	Высокая анодная плотность тока	Снизить анодную плотность тока
Анод покрыт темно-серой пленкой (полная пассивация)	Низкая концентрация едкого натра Высокая анодная плотность тока	Добавить едкий натр Снизить анодную плотность тока
На поверхности бронзового анода видна кристаллическая структура (иногда серый налет)	Депассивирование анода (перерыв тока или низкая анодная плотность тока)	Пассивировать аноды и повысить анодную плотность тока

При работе с медными и оловянными анодами должна быть обеспечена раздельная регулировка силы тока на них. Плотность тока на медных анодах должна быть не выше  $1 \text{ а/дм}^2$  во избежание их пассивирования.

Плотность тока на оловянных анодах должна быть такой, чтобы аноды были частично запассивированы. В условиях работы ванн бронзирования она обычно находится в пределах  $2,0\text{--}2,5 \text{ а/дм}^2$ . Перед началом работы и при перерыве электролиза аноды «формируют» так же, как в обычных щелочных ваннах для лужения, в противном случае олово будет растворяться в электролите в форме двухвалентных ионов, а это, в свою очередь, приведет к ухудшению качества осадка.

Соотношение силы тока, проходящего через медные и оловянные аноды, должно быть таково, чтобы в раствор переходили олово и медь в таком отношении, в каком они находятся в катодном осадке.

Можно также загружать в ванну медные и стальные или никелевые аноды, а убыль олова в электролите пополнять периодическим добавлением стannата натрия. Однако в этом случае удобнее работать только с нерастворимыми (никелевыми) анодами. При этих условиях отпадает надобность в контроле за режимом работы анодов, но необходим регулярный химический анализ электролита и соответствующее корректирование его добавкой стannата и медной цианистой соли.

В США нашел применение цианисто-пирофосфатный электролит бронзирования. Достоинства этого электролита: блестящие осадки, обладающие большей коррозионной устойчивостью; стабильность электролита и его хорошая выравнивающая способность.

Состав цианисто-пирофосфатной ванны (в г/л) и режим электролиза:

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

Продолжение табл. 4

Характер неполадок	Причины неполадок	Способ устранения
Малооловянистые бронзовые покрытия приобретают розовый цвет и становятся матовыми (меньше 15% Sn)  Высокооловянистые бронзовые покрытия имеют золотистый оттенок (меньше 35% Sn)	Понижение температуры Повышение концентрации щелочи  Уменьшение концентрации свободного цианида Повышение содержания меди в электролите	Повысить температуру Проработать электролит при высокой анодной плотности тока (свыше 4 а/дм <sup>2</sup> ) Добавить цианистый калий  Откорректировать электролит (добавить стannat)
Малооловянистые бронзовые покрытия имеют светло-золотистый цвет и зеркальный блеск (больше 20% Sn)  Высокооловянистые бронзовые покрытия становятся матовыми (больше 45% Sn)	Уменьшение концентрации едкого натра Увеличение концентрации цианистого калия Повышенное содержание олова в электролите	Добавить едкий натр Откорректировать электролит  Добавить медный цианистый комплекс
Падение катодного выхода по току (осадок наращивается медленно)	Понижение температуры Высокая плотность тока Высокая концентрация свободного цианида	Повысить температуру Снизить плотность тока Откорректировать электролит

Неполадки при работе щелочно-цианистой ванны бронзирования приведены в табл. 4.

## 6. СПЛАВ МЕДЬ—СВИНЕЦ

Литейные свинцовистые бронзы отличаются хорошими антифрикционными свойствами и применяются для изготовления вкладышей подшипников.

Хотя добротаственные осадки сплава Cu—Pb толщиной более 1 мм и были получены, но промышленное осаждение этих сплавов еще не осуществлено.

Причиной этого является недостаточная воспроизводимость в получении сплава данного состава, изменение состава ванны при старении, технически неудобное изготовление анодов и не совсем удовлетворительные механические свойства осадков.

Электролитические сплавы Cu—Pb тверже, чем металлические, и не становятся такими же мягкими, как последние, даже после термической обработки. Отжиг при 150° С не снижает твердости сплава, но при повышении температуры до 200° С выше твердость быстро снижается и становится сравнимой с твердостью литых сплавов. Литые сплавы имеют твердость 40, а гальванические (до отжига) — 300 по Виккерсу.

Твердость электроосажденных сплавов растет с увеличением содержания свинца в сплаве. После того, как содержание свинца достигнет 2%, твердость практически остается постоянной.

Литой медно-свинцовый сплав применяется для подшипников двигателей, которые работают на таких скоростях, при которых баббитовые подшипники не выдерживают нагрузки, например главные подшипники авиационных двигателей.

Электроосажденный сплав Cu—Pb не уступает по качеству литому сплаву, несмотря на большую твердость и меньшее содержание свинца. Прочность сцепления сплава со сталью хорошая. Сплав не отделяется от основы при испытании на изгиб, хотя и дает трещины.

Для электроосаждения сплава Cu—Pb наиболее удобна цианисто-тартратная ванна. Рекомендуется следующий состав электролита (в г/л) и режим электролиза:

Медь цианистая CuCN	150
Свинец уксуснокислый Pb (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	75
Цианистый натрий NaCN	150
Едкий натр NaOH	40
Сегнетова соль KNaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	200
Плотность тока в а/дм <sup>2</sup>	3
Температура в °С	40
Содержание свинца в сплаве в %	28—30

Изменение общей концентрации металлов в ванне мало влияет на состав осадка. Увеличение концентрации цианида в ванне приводит к уменьшению содержания меди в сплаве. Содержание меди значительно увеличивается с повышением концентрации сегнетовой соли.

Таблица 5

Составы электролитов и режимы электролиза  
для осаждения сплавов медь—кадмий

№ ванны	Компонент в г/л						$D_K$ в $\text{с}/\text{дм}^2$	$T_\theta$ в $^\circ\text{C}$	Содержание меди в спла- ве в %
	CuCN	Cd(CN) <sub>2</sub>	CdO	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaCN (общий)	NaCN (свобод- ный)			
1	22,5	—	2	15	34	7,5	2	25	75—95
2	30	4	—	—	35	—	0,2—1,0	25	85—95

промежуточного слоя в подшипниках. В последнем случае он покрывается сверху индием, который диффундирует в сплав при термообработке.

В литературе сообщается об осаждении сплавов толщиной до 1 см. Сплав затем формируется в бруски и применяется для изготовления контактов сварочных аппаратов.

В качестве анодов применяется сплав того же состава, что и осаждаемое покрытие.

## 8. СПЛАВ МЕДЬ—НИКЕЛЬ

Гальванические медно-никелевые сплавы представляют практический интерес как защитные и декоративные покрытия. Литейные высоконикелевые сплавы типа монель—металл применяются в химическом машиностроении, а низконикелевые типа мельхиора — 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 внешнего вида — от розового до светло-серого цвета. Благодаря своему красивому внешнему виду некоторые медно-никелевые покрытия могут заменять никелевые.

Электролиты для получения покрытий медно-никелевыми сплавами приведены в табл. 6.

Осаждение медно-никелевых сплавов можно вести с применением анодов из аналогичного сплава. Однако такие аноды, как и никелевые, пассивируются в пирофосфатном растворе.

Депассификация анодов достигается введением в раствор

Введение в ванну аммиака увеличивает содержание свинца в осадке. Увеличение плотности тока значительно уменьшает содержание меди в сплаве. Перемешивание повышает содержание меди в покрытии. Применение реверсированного тока позволяет изменять соотношения компонентов в осадке путем изменения соотношения катодного и анодного периодов. Содержание меди в сплаве понижается с уменьшением доли анодного тока. Реверс тока благоприятно влияет на качество осадков.

Рекомендован также азотнокислый электролит следующего состава (в г/л):

Медь азотнокислая Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10
Свинец азотнокислый Pb (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	100—300
Калий азотнокислый KNO <sub>3</sub>	50
Азотная кислота HNO <sub>3</sub>	5

Плотность тока не ниже 0,75  $\text{а}/\text{дм}^2$ . С увеличением плотности тока повышается содержание свинца в осадке, которое почти не зависит от концентрации ионов свинца в растворе. Сплавы содержат 60—95% свинца. Обычно при осаждении сплавов Cu—Pb применяют раздельные аноды.

## 7. СПЛАВ МЕДЬ—КАДМИЙ

Сплав медь—кадмий трудно получать термическим путем. Это объясняется летучестью кадмия, хрупкостью сплавов и трудностью удаления их из форм из-за образования изломов.

С этой точки зрения получение сплава электрохимическим путем кажется перспективным.

Электроосажденные сплавы состоят из различных фаз. Только при содержании от 28 до 52% меди сплавы гомогенны. Можно получить полублестящие серебристо-белые или тусклово-желтые осадки. Сплавы Cu—Cd могут имитировать цвет золота. Состав электролита указан в табл. 5 (ванна № 1). Осадок покрывается цветным лаком.

Сплавы Cu—Cd применяются также для покрытия подшипников тяжелого типа в дизелях и авиационных двигателях (ванна № 2). Сплав, содержащий 5% Cd, обладает хорошей теплопроводностью и антифрикционными свойствами и может применяться как для непосредственного покрытия трущихся поверхностей, так и в качестве

Таблица 6

Составы электролитов и режимы электролиза для осаждения сплавов медь—никель

Компонент в г/л						$D_K$ в $a/\delta m^2$	$T_b$ в $^{\circ}C$	Содержание Ni в сплаве %
$K_6Ni(P_2O_7)_2$	$K_6Cu(P_2O_7)_2$	$K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$	$KNaC_4H_4O_6$	pH	Содержание $B$ в сплаве %			
100	6,5	66	25—30	9,2—9,6	0,5—1,0	60	60—70	20
67	35	66	25—30	9,2—9,6	1,5—2,0	60	60—70	20

сегнетовой соли. При концентрации 25—30 г/л соли и соотношении поверхностей электродов 1 : 1 анодный выход по току составляет 100 %. В этом случае аноды изготавливались из сплава, содержащего 50—70 % Ni.

Требуемый состав сплава удается легко получить путем изменения отношения концентрации металлов в электролите.

Повышение плотности тока сравнительно мало сказывается на составе сплава; хорошие по внешнему виду осадки получаются при температурах 50—60  $^{\circ}C$ . При более низкой, как и при более высокой температурах, осадки получаются неровными по цвету с коричневыми или темно-серыми полосами.

Микротвердость электролитического сплава медь—никель с увеличением содержания никеля (до 55 %) резко возрастает (от 134 до 400  $kG/mm^2$ ), после чего снижается (до 244  $kG/mm^2$ ).

Рентгеноструктурный анализ показывает, что электролитические сплавы медь—никель, осажденные из пирофосфатных электролитов, представляют собой непрерывный ряд твердых растворов, как и metallurgические сплавы.

## 9. ТРОЙНЫЕ СПЛАВЫ МЕДЬ—НИКЕЛЬ—ЦИНК И МЕДЬ—ОЛОВО—ЦИНК

Металлургические сплавы Cu—Ni—Zn и Cu—Sn—Zn нашли широкое применение. Металлургические сплавы Cu—Ni—Zn по

Таблица 7

Составы электролитов и режимы электролиза для получения сплава медь—олово—цинк

Номер	Компонент в г/л						$D_K$ в $a/\delta m^2$	$T_b$ в $^{\circ}C$	Состав сплава в %
	CuCN	Zn (CN) <sub>2</sub>	$Na_3SnPO_6 \times 3H_2O$	KCN (свободный)	NaCN	NaOH	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Бегаин	
1	2—2,5	1,3—7,0	0,7—3,0	3,7—37	—	15—90	—	15—90	0,5
2	7,5	66	1,1	—	100	68	—	—	3—5
3	20	6	2,4	—	50	—	7,5	—	2,5—5
									20—25
									—

В табл. 7 приведены составы ванн и режимы электролиза для получения сплавов Cu—Sn—Zn. Из ванны № 3 получаются осадки золотистого цвета. Цвет осадка регулируется изменением температуры раствора и плотности тока. Электролит весьма стабилен в работе. В качестве анодов применяется сплав меди с оловом или меди с цинком.

## Глава III. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ СВИНЦА

### 10. СПЛАВ СВИНЕЦ—ОЛОВО

Электроосажденные сплавы Pb—Sn нашли широкое применение в промышленности. В отличие от других гальванических сплавов они характеризуются низкой твердостью.

Широкое применение свинцово-оловянные покрытия получают в приборостроении и радиотехнической промышленности для защиты деталей, подвергаемых пайке. В этом случае используют покрытия с содержанием от 10 до 60% Sn. Свинцово-оловянные покрытия более длительное время сохраняют способность к пайке, чем оловянные.

В моторостроении используют покрытие радиаторных трубок сплавом, содержащим около 20% Sn. Радиаторы, собранные из трубок с таким покрытием, подвергаются спеканию при температуре, близкой к температуре плавления свинцово-оловянного сплава.

Мягкость и пластичность сплава делают его полезным как самосмазывающееся покрытие для трущихся деталей поршней и для предотвращения заклинивания винтовых и нарезных деталей из нержавеющей стали.

Покрытия свинцово-оловянными сплавами нашли применение в моторостроении для улучшения приработываемости и защиты от коррозии вкладышей подшипников.

Вкладыши подшипников дизелей из свинцовистой бронзы плохо работают в условиях сухого и полусухого трения, кроме того, они подвергаются коррозии в эксплуатационных условиях. Свинцово-индивидуальное гальваническое покрытие, применяемое для этих целей, может быть

замещено свинцово-оловянным гальваническим покрытием, содержащим 6—10% Sn. Покрытие свинцово-оловянными сплавами с 8—10% Sn рекомендовано также для подшипников из биметалла сталь—антифрикционный алюминиевый сплав.

Имеются сведения о применении покрытия, содержащего 15% Sn, с целью улучшения обрабатываемости листовой стали давлением. Свинцово-оловянное покрытие при штамповке деталей выполняет роль смазки.

Сплав применяется для непрерывного покрытия стальной ленты, которая идет для производства телефонных кабелей.

Благодаря высокой химической стойкости в хромовой кислоте этот сплав используется вместо свинца при изготовлении анода.

Так, для хромирования внутренних поверхностей труб применяются аноды достаточной жесткости, обладающие высокой электропроводностью. Обычно используют медные стержни, покрытые свинцом; однако медный стержень, покрытый свинцово-оловянным сплавом, имеет более долгий срок службы, чем стержень, покрытый свинцом; на свинцовых анодах быстрее образуется пленка, обладающая малой электропроводностью, чем на покрытии сплавом Pb—Sn.

Осаждение свинцово-оловянных сплавов производится в борфтористоводородном, кремнефтористоводородном, фенольсульфоновом и хлоридном электролитах.

Наиболее широкое применение получил борфтористоводородный электролит. Как при химическом, так и при электролитическом способах приготовления электролита может быть использована готовая борфтористоводородная кислота либо раствор кислоты, приготовляемый из плавиковой и борной кислот.

Реакция взаимодействия плавиковой и борной кислот протекает в соответствии с уравнением



После полного охлаждения раствора ванну насыщают свинцом и оловом электрохимическим способом, одновременно растворяя свинцовые и оловянные аноды при анодной плотности тока, близкой к 5 а/дм<sup>2</sup>. Катодная плотность тока может в 10 раз превышать анодную. В качестве катодов используют стальные прутки, помещаемые

Таблица 8

Примерный состав борфтористоводородных электролитов для получения сплавов с содержанием 5—60% Sn при концентрации 40 г/л свободной  $\text{HBF}_4$  и 25 г/л  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ( $D_k = 3 \text{ а/дм}^2$ ,  $t = 30 \div 50^\circ \text{C}$ )

Компонент в г/л			Содержание Sn в сплаве в %
$\text{Sn}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	Клей	
4	90	0,5	5
6	90	0,5	7
9	90	0,5	10
13	80	1,0	15
22	65	1,5	25
35	44	3,0	40
45	35	4,0	50
55	25	5,0	60

Содержание олова в катодном осадке тем больше, чем выше катодная плотность тока, однако оно снижается при постоянном отношении концентрации ионов свинца и олова в случае увеличения суммарной концентрации обоих металлов в электролите.

Изменение концентрации свободной  $\text{HBF}_4$  практически не влияет на состав осадка.

Состав сплава можно приблизительно определить по следующей формуле:

$$A = 518,2 \frac{Q}{g} - 134,1,$$

где  $A$  — процент Sn в осадке;

$Q$  — количество пропущенного электричества в  $\text{а}\cdot\text{ч}$ ;  
 $g$  — вес сплава в г.

Если последовательно с ванной покрытия включить свинцовый кулометр, то содержание олова в осадке можно подсчитать по такой формуле

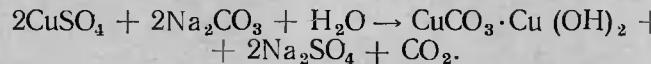
$$A = 134,1 \frac{P}{g} - 1,$$

где  $P$  — вес осадка свинца в кулометре.

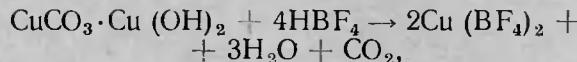
в пористые керамические диафрагмы, заполняемые раствором борфтористоводородной кислоты из оставшейся части. Уровень католита в диафрагмах должен превышать уровень электролита в ваннах на 100—150 мм в течение всего процесса насыщения ванны свинцом и оловом. Ванна должна быть заполнена раствором борфтористоводородной кислоты на  $\frac{3}{4}$ .

Электролитическое насыщение ванны свинцом и оловом требует сравнительно длительного времени. Химический способ обеспечивает более быстрое приготовление ванны, однако он более трудоемок.

Вначале готовят медную соль путем перевода сернокислой меди в углекислую по реакции



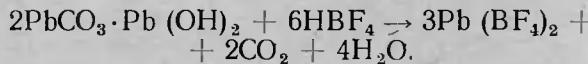
Основной карбонат меди растворяют в борфтористоводородной кислоте



после чего готовят по реакции замещения раствор борфтористоводородного олова



Металлическое олово вводится в измельченном виде. Борфтористоводородный свинец готовится по реакции



Ориентировочное представление о концентрации компонентов борфтористоводородных электролитов при получении сплавов с содержанием 5—60% олова можно получить на основании данных, приведенных в табл. 8.

В табл. 9 приведены составы электролитов и режимы электролиза для осаждения сплавов Pb-Sn, применяемых в промышленности.

Состав катодного осадка сплава Pb-Sn определяется главным образом содержанием в электролите свинца, олова и органических добавок, а также условиями ведения процесса: катодной плотностью тока, перемешиванием и температурой электролита.

Составы борфтористоводородных электролитов и режимы электроизоляции для осаждения сплавов свинец—олово

Компонент в г/д							$D_K$ в $a/\delta_m^2$	$D_a$ в $a/\delta_m^2$	$T_b$ в °C	Содержание Sn в сплаве в %	Аноды
Pb (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Sn (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	HBF <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Клей	Желатин						
50—60	4,5—11	100—140	—	—	—	0,5	1	2	18—25	5—11	Pb
90	6—27	40	25	—	—	—	—	—	18—25	8—10	10% Sn и 90% Pb
50—60	20—25	100—150	—	—	—	1	4—5	2—3	18—25	18—25	Раздельные *
45—50	40—50	40—75	25—35	—	—	—	0,8—1	1	18—25	40—60	

\* На свинцовые аноды приходится 70% тока.

Абсолютная ошибка определения составляет 0,1%, но точность уменьшается с увеличением содержания олова в осадке.

Осаждение сплава Pb—Sn на втулку подшипника, состоящего из биметалла сталь—алюминиевый сплав, представляет значительные трудности из-за различного действия на алюминий и сталь растворов травления и осветления.

Для предотвращения этих трудностей рекомендуется следующая методика: сперва алюминиевый сплав осветляют в 12,5% NaOH, травят в растворе, содержащем 30 г/л CrO<sub>3</sub> и 275 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, и затем производят цинкатную обработку. Алюминиевый сплав покрывается медью из цианистой ванны, содержащей 80 г/л Cu, декапируется в борфтористоводородной кислоте и переносится в ванну для осаждения сплава.

В процессах гальванического осаждения сплавов Pb—Sn могут применяться аноды из сплава, не отличающиеся по составу от катодного осадка, или раз-

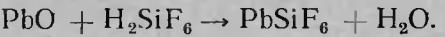
дельные аноды в виде пластин из свинца и олова. Ведение процесса с анодами из сплава металлов просто в производственных условиях, так как не требует специальной электрической схемы с электроизмерительными и регулирующими приборами в параллельных ветвях цепи свинцовых и оловянных анодов. Однако применение анодов из сплавов свинца и олова нежелательно вследствие шламообразования за счет предпочтительного анодного растворения электроотрицательного компонента сплава и связанного с этим частичного механического выкрашивания электроположительного компонента.

Поэтому возникает необходимость в периодическом корректировании электролита введением в него химикатов для поддержания постоянства соотношения ионов Pb и Sn для обеспечения постоянства заданного состава катодного осадка.

Борфтористоводородный электролит является более дорогим электролитом, чем кремнефтористоводородный. В связи с этим разработан способ осаждения сплава из кремнефтористоводородного электролита.

Для приготовления кремнефтористоводородной кислоты рекомендуем использовать плавиковую кислоту и мелкопористый силикагель марки ШСМ. Насыщение кремнефтористоводородной кислоты свинцом и оловом может осуществляться так же, как и в случае с борфтористоводородным электролитом, химическим и электрохимическим путями.

Химический способ приготовления электролита заключается в следующем: для насыщения электролита свинцом в 1/2 объема раствора кислоты вводят небольшие порции кашицы из свинцового глета (4 вес. ч. глета на 1 вес. ч. воды) при интенсивном перемешивании раствора. Реакция взаимодействия свинцового глета с кремнефтористоводородной кислотой протекает в соответствии с уравнением

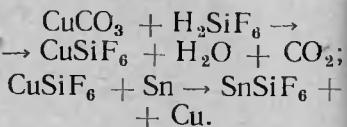


Насыщение электролита оловом производится в отдельном объеме раствора кремнефтористоводородной кислоты путем образования промежуточного продукта — кремнефтористоводородной меди.

Составы кремнефтористоводородных электролитов и режимы электролиза для осаждения сплавов свинец—олово

Компонент в г/д				$D_{a/\partial M^2}$ в $a/\partial M^2$	Содержание Sn в сплаве в %	Доля токовой нагрузки на анодах	Оловянные
PbSiF <sub>6</sub>	SnSiF <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (свободная)	Клей стойкий				
100—125	15—20	60—100	1	7,2—8,1	4—5	2—3	0,15
100—150	40—60	60—100	1	3,2—3,9	4—5	2—3	0,25
70—100	70—100	60—120	1	1,15—1,4	4—5	2—3	0,55

Реакции протекают по уравнениям:



Растворам после насыщения свинцом и оловом дают отстояться и их декантируют в гальваническую ванну, затем в электролит вводят органическую добавку.

Приготовленный электролит дает доброкачественные покрытия без специальной проработки.

Для осаждения некоторых сплавов рекомендуются электролиты, состав которых и режимы работы приведены в табл. 10.

Покрытия сплавом Pb—Sn других химических составов могут быть получены изменением соотношения концентрации ионов свинца и олова в соответствии с рис. 5. При этом плотность тока на катоде сохраняется равной  $5 \text{ а/дм}^2$ .

Увеличение плотности тока способствует снижению содержания свинца и увеличению содержания олова в покрытии. Наиболее резкое снижение содержания свинца в сплаве наблюдается при увеличении плотности тока приблизительно до  $3 \text{ а/дм}^2$ .

Дальнейший рост плотности тока до  $5—6 \text{ а/дм}^2$  вызывает менее значительные изменения в составе сплава.

Изменение концентрации SnSiF<sub>6</sub> в пределах 25—30 г/л не влияет существенно на состав катодного осадка. Наоборот изменение содержания свинца в электролите значительно влияет на химический состав катодного осадка. Так, увеличение концентрации PbSiF<sub>6</sub> в пределах 100—

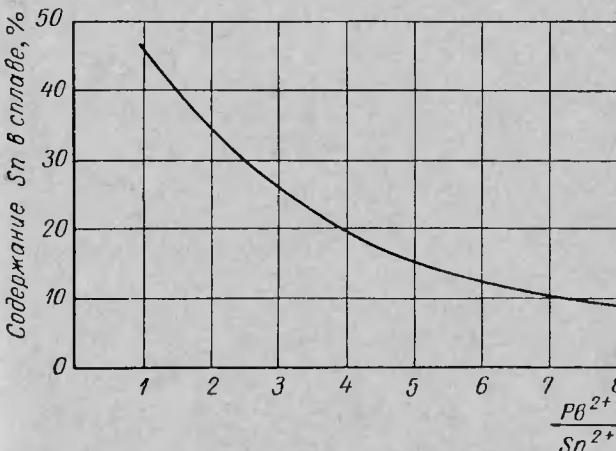


Рис. 5. Влияние отношения концентрации свинца и олова в электролите на состав сплава

150 г/л снижает содержание олова в сплаве приблизительно на 5—12%.

Свободная кремнефтористоводородная кислота практически не влияет на состав катодного осадка при изменении ее концентрации в пределах 40—180 г/л; при дальнейшем увеличении концентрации свободной кремнефтористоводородной кислоты до 230 г/л содержание свинца в сплаве резко уменьшается.

Свинцовые и оловянные аноды в кремнефтористоводородном электролите при плотности тока до  $7 \text{ а/дм}^2$  растворяются без пассивации. Однако при длительном ведении процесса применение плотности тока выше  $4 \text{ а/дм}^2$  приводит к образованию на оловянных анодах темной плотной пленки, плохо проводящей ток; при снижении плотности тока до  $2—3 \text{ а/дм}^2$  темная пленка на оловянных анодах не образуется.

## 11. СПЛАВ СВИНЕЦ—ИНДИЙ

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

Покрытие вкладышей подшипников сплавом Pb—In может осуществляться гальваническим и гальванотермическим способами.

При гальванотермическом способе на свинцовом подслое осаждается индивидуальное покрытие в количестве 4% от веса подслоя. Полученное покрытие подвергается термообработке в масляной ванне при температуре 150—200° С. В результате взаимной диффузии индия и свинца образуется сплав. Поверхностные слои гальванотермического покрытия имеют более высокое содержание индия, доходящее приблизительно до 15%. Слои покрытия, прилегающие к поверхности металла вкладыша, имеют пониженное содержание индия и по своим свойствам приближаются к свойствам чистого свинца. Поэтому, когда при приработке вкладыша слой сплава с высоким содержанием индия износится, возможно последующее коррозионное разрушение в смазочных маслах нижних слоев покрытия.

Гальваническое покрытие сплавом Pb—In в силу своей однородности по всей толщине слоя исключает возможность избирательного коррозионного разрушения. Поэтому гальванотермическому способу следует отдать предпочтение.

Осаждение сплава Pb—In, содержащего 10—12% In, производится из борфтористоводородного электролита следующего состава (в г/л):

Свинец (в пересчете на металл)	80—100
Индий (в пересчете на металл)	20—25
Кислота борфтористоводородная	10—20
Клей	1—1,5

Режим работы: плотность тока 1—3 а/дм<sup>2</sup>, температура 18—25° С. В качестве анодов применяется свинец.

Электролит получается химическим растворением в борфтористоводородной кислоте углекислого свинца или свинцового глета. Индий вводится в электролит химическим или электрохимическим способами.

При химическом способе в борфтористоводородную кислоту добавляется 1—2 мл 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на каждый грамм растворяемого индия.

Избыток перекиси удаляется нагреванием.

## 12. СПЛАВ СВИНЕЦ—ТАЛЛИЙ

Сплавы Pb—Tl обладают высокой коррозионной устойчивостью, их можно применять как материал для анодов при электролитическом рафинировании медных растворов, содержащих азотную и соляную кислоты. Антифрикционные покрытия сплавом Pb—Tl более теплостойки, чем свинцово-индивидуальные покрытия.

Известны два способа гальванического осаждения сплава из перхлоратного и борфтористоводородного электролитов.

Перхлоратный электролит имеет следующий состав (в г/л):

Свинец (в пересчете на металл)	24
Таллий (в пересчете на металл)	35
Хлорная кислота HClO <sub>4</sub>	10
Пептон	10
Клей	10

Температура 18—25° С. Аноды из сплава Pb—Tl с 15% таллия.

Из этого электролита осаждаются покрытия из сплава с 12,5% Tl при плотности тока 0,1 а/дм<sup>2</sup>, с 25% Tl — при 0,45 а/дм<sup>2</sup>, с 40% Tl — при 1,0 а/дм<sup>2</sup>.

Растворы перхлората свинца и таллия готовятся растворением углекислых солей этих металлов в хлорной кислоте. Раствор перхлората таллия можно готовить и анодным растворением металлического олова в хлорной кислоте.

## Глава IV. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ ОЛОВА

### 13. СПЛАВ ОЛОВО—НИКЕЛЬ

Сплав обладает свойствами, сильно отличающимися от свойств его компонентов; он представляет собой метастабильное интерметаллическое соединение NiSn, содержащее 65% Sn и 35% Ni.

## Состав электролитов для осаждения сплавов олово—никель

Компонент в г/л							рН
Никель	Олово	$\frac{\text{NH}_4\text{F}}{(\text{NH}_4\text{HF}_2)^*}$	NaF	Добавки			
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	300	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50	(35)*	28	—	2,5
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	250	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50	(50)*	—	HCl (32%)	8
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	250	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50	33	20	HCl (32%)	8
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	60*	$\text{SnSO}_4$	20*	50	—	—	6,0
$\text{NiSiF}_6$	60*	$\text{SnSiF}_6$	25*	50	—	—	2,5
$\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$	60*	$\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$	25*	50	—	—	3,5
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	300	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50	60	Парафенол-сульфоновая кислота	0,5 M	4,5

\* В пересчете на металл.

ристого 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.

Увеличение содержания в электролите фтористого аммония или фтористого натрия увеличивает содержание никеля в катодном осадке. Природа катиона фтористых солей практически не влияет на состав катодного осадка, оказывая лишь влияние на механические и другие его свойства. В присутствии фторида натрия осадки получаются матовыми и эластичными, а в присутствии фторида аммония — блестящими и хрупкими.

Поверхность осадка из электролита с добавлением фторида аммония имеет мелкие слабо выраженные трещины. Количество трещин увеличивается с повышением концентрации  $\text{NH}_4\text{F}$ . В осадках, полученных в отсутствии  $\text{NH}_4\text{F}$ , таких трещин не обнаружено. При одновременном нахождении в электролите фторидов натрия и аммония осадки получаются блестящими, без видимых трещин.

Состав катодного осадка мало зависит от концентрации олова и никеля в электролите и сохраняется постоянным

Структура электролитического сплава сохраняется только до 300° С. При более высокой температуре наблюдается рекристаллизация сплава с образованием двухфазной системы из двух интерметаллических соединений  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  и  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ . Рекристаллизация сопровождается изменением объема, поэтому сплав нельзя использовать там, где возможен нагрев до температуры рекристаллизации.

По внешнему виду это покрытие в отличие от синеватого оттенка хрома и желтоватого оттенка никеля имеет приятный бледно-розовый оттенок.

Покрытие Sn—Ni получается блестящим из ванны и достаточно легко полированы, чтобы довести его до зеркального блеска. Этот сплав значительно тверже чистых металлов. Микротвердость осадков сплава Sn—Ni лежит в пределах 500—600 кГ/мм<sup>2</sup>.

Для защиты стальных деталей применяют оловянно-никелевое покрытие по медному подслою. Для защиты стальных деталей от атмосферной коррозии достаточна толщина покрытия сплавом 12 мкм по медному подслою 6—10 мкм. В жестких условиях эксплуатации толщина медного подслоя выбирается равной 12 мкм при толщине оловянно-никелевого покрытия 24 мкм. Такое комбинированное покрытие не уступает по защитным свойствам хромовым.

При толщине подслоя 15 мкм и толщине оловянно-никелевого покрытия 20—30 мкм поры в покрытии отсутствуют.

Сплав не наносится непосредственно на алюминиевые детали из-за большой кислотности ванны.

Основное применение сплава — это защитно-декоративная отделка изделий. Он применяется также для покрытия деталей часов. Вследствие малого коэффициента трения и высокой коррозионной стойкости сплавом покрывают трущиеся детали медных духовых инструментов.

Сплав Sn—Ni может применяться вместо лужения, когда к покрытию предъявляются требования более высоких механических свойств, чем у оловянного покрытия.

Разработано несколько электролитов для покрытия сплавом Sn—Ni. Составы этих электролитов приведены в табл. 11. Наибольшее распространение получил фторхлоридный электролит. Электролит готовят путем растворения в воде хлористого никеля и последующего добавления к этому раствору фторидов натрия, аммония и хло-

при изменении плотности тока от 0,5 до 4,0  $a/dm^2$  и при температуре от 45 до 70° С. Уменьшение температуры электролита ниже 45° С резко снижает содержание никеля в осадке. При температуре 25° С и плотности тока 0,5  $a/dm^2$  покрытие содержит около 10% Ni.

Перемешивание электролита увеличивает допустимую плотность тока до 6  $a/dm^2$  без какого-либо изменения вида осадка.

Кислотность электролита оказывает заметное влияние на внешний вид осадков. Наиболее широкий интервал плотности тока (1—4  $a/dm^2$ ), обеспечивающий получение блестящих осадков, соответствует pH 2—2,5 при температуре 50—70° С. При pH 4,5 блестящие осадки в тех же пределах плотностей тока могут быть получены при температуре 45—50° С, однако при указанном значении pH раствор обладает хорошими буферными свойствами.

Наличие в оловянно-никелевом электролите фторида натрия создает незначительные растягивающие напряжения, величина которых мало зависит от плотности тока. Наоборот, наличие в электролите фторида аммония приводит к возникновению значительных внутренних напряжений, которые возрастают с увеличением плотности тока и толщины покрытия. Одновременное присутствие в электролите фторидов аммония и натрия снижает внутренние напряжения покрытий, приближая их к напряжениям, которые возникают при получении покрытий из электролитов, содержащих только фтористый натрий.

Введение во фторидхлоридный электролит некоторых органических соединений способствует снижению внутренних напряжений. Так, например, добавка в электролит 0,5 моль/л парафенолсульфоновой кислоты позволяет получать эластичные осадки даже при значительном содержании фтористого аммония.

Блестящие осадки при температуре 50° С образуются при плотности тока не выше 0,5  $a/dm^2$ , если содержание фтористого аммония составляет 35 г/л. Если содержание  $NH_4F$  равно 60 г/л, блестящие осадки получаются при более широком интервале плотностей тока: при температуре 50° С до 2  $a/dm^2$ , при 70° С до 4,5  $a/dm^2$ .

При добавке парафенолсульфоновой кислоты содержание олова в осадке снижается до 50%.

Защитные свойства и антикоррозионная стойкость покрытия сплавом, содержащим пониженное (~50%)

количество олова, не отличается от сплава, содержащего 65% олова.

Аноды применяются из олова и никеля при соотношении их поверхностей соответственно 1 : 20. Плотность тока на оловянных пластинах рекомендуется не менее 5  $a/dm^2$ , а на никелевых 1—1,5  $a/dm^2$ . Анодный выход по току составляет при этом около 100%.

Если ванна не работает в течение нескольких дней, то оловянные аноды необходимо вынимать из ванны, так как на олове происходит контактное выделение осадка, содержащего примерно 24% Ni. Можно применять аноды из сплава олова и никеля, соответствующие по составу катодному осадку.

Термически приготовленные сплавы состоят из двух фаз  $Ni_3Sn_4$  и  $Ni_3Sn_2$ . В качестве анодов можно применять сплав  $Ni_3Sn_4$ . Он содержит больше олова, чем в катодном осадке, но этот избыток олова в ванне компенсируется окислением станината в станинат.

При ведении процесса осаждения оловянно-никелевого покрытия предъявляются высокие требования к физической и химической чистоте электролита.

Аноды, особенно оловянные, должны быть помещены в чехлы из стойкого в электролите материала. Ванны должны часто фильтроваться, желательно даже непрерывно. Бумажные фильтры предпочтительнее фильтров из активированного угля, так как только они способны задерживать все мельчайшие частицы. Ванна чувствительна к загрязнениям маслами, жирами и различными органическими соединениями. Допускается наличие примесей металлов: 0,5 г/л Fe; 0,2 г/л Cu; 0,4 г/л Sb; 1,5 г/л Cd. Наличие примеси свинца не допускается. Содержание до 9 г/л  $SnCl_4$  не оказывает вредного действия на работу электролита.

Очистка электролита от органических соединений осуществляется обработкой активированным углем в течение 3—4 ч; в ванну на 1 лitr электролита вводится 1—2 г угля. Медь удаляют из электролита с помощью никелевого порошка, так как она уменьшает блеск покрытий, а свинец, способствующий образованию дендритов, удаляют проработкой ванны током низкой плотности.

Ванны должны быть футерованы химически устойчивыми материалами, не содержащими пор. Для этой цели могут применяться натуральная резина, неопреновый

эбонит, полиэтилен, непластифицированный поливинилхлорид. В процессе работы с ваннами в связи с выделением из электролита газообразного HF необходимо соблюдать нормы охраны труда и техники безопасности.

Снять недоброкачественное покрытие можно в 90-процентном  $H_3PO_4$  при  $200^\circ C$  (12 мкм за 10 мин). Медные и латунные детали не подвергаются значительному воздействию при этих условиях, однако сталь корродирует.

С медных и латунных деталей сплав снимается анодно в 10-процентном  $HCl$  при плотности тока 35—40 а/дм<sup>2</sup> (20 мкм за 1 мин). Сталь в этих условиях травится.

Со стальных изделий сплав снимается в кипящем растворе, содержащем 10 г/л  $NaOH$  и 15 г/л  $NaCN$  при плотности тока 3 а/дм<sup>2</sup>.

#### 14. СПЛАВ ОЛОВО—ЦИНК

Олово и цинк широко применяются для защиты стали от коррозии. Каждый имеет различную сферу применения и защищает сталь по-разному. Олово более электроположительно, чем сталь, в то время как цинк отрицательнее железа и защищает его электрохимически.

Покрытие сплавом Sn—Zn защищает сталь подобно цинку, но не образует рыхлых продуктов коррозии.

Сравнительными коррозионными испытаниями установлено, что оловянно-цинковые покрытия имеют более высокие защитные свойства, чем цинковые и кадмевые покрытия. Однако это достигается при условии, когда содержание цинка в сплаве не настолько велико, что собственная коррозионная стойкость сплава незначительно отличается от коррозионной стойкости цинка, и не настолько мало, что по отношению к стали покрытия становятся катодными. Оловянно-цинковый сплав обеспечивает хорошее сцепление лакокрасочных покрытий и в этом отношении лучше кадмия.

Сплав Sn—Zn паяется лучше, чем кадмий, причем способность к пайке сохраняется длительное время. Он также имеет хорошие антифрикционные свойства и обладает хорошим сцеплением со сталью.

Сплав рассматривается не как заменитель кадмия, а как покрытие, обладающее своими собственными достоинствами, которое может получить применение для защиты стальных деталей, находящихся в тяжелых условиях эксплуатации, деталей радиотехнической аппарата-

туры и деталей приборов, подвергаемых пайке, а также для защитно-декоративной отделки деталей. Сплав может быть отполирован до высокой степени блеска, который он сохраняет продолжительное время.

Для того чтобы предотвратить образование гальванической пары при контакте алюминия и меди, последнюю покрывают этим сплавом.

Для промышленного применения в первую очередь должны быть рекомендованы щелочные цианистые электролиты, в которых олово находится в виде стannата щелочного металла, а цинк в виде цианистого комплекса и цинката того же щелочного металла (табл. 12).

Таблица 12

Составы электролитов и режимы электролиза для осаждения сплавов олово—цинк

Компонент в г/л				$T_e$ в $^\circ C$	$D_K$ в а/дм <sup>2</sup>	$D_A$ в а/дм <sup>2</sup>	Содержание Zn в сплаве в %
Sn	Zn	NaCN (свободный)	NaOH (свободный)				
30—35	1,8—2,2	20—22	10—12	70	2—3	1,5—2	20
30—35	2,5—3,0	20—22	10—12	70	2—3	1,5—2,5	30
30—35	3,5—4,0	20—22	10—12	70	2—3	1,5—2,5	40
30	8	25	6—8	70	1,5—3	1,5—2,5	50

Такие электролиты выгодно отличаются от других, в частности от щелочного нецианистого.

Щелочной цианистый электролит содержит комплексный стannатный анион, цианистый цинковый анион и свободные цианистые соль и едкую щелочь.

Изменение концентрации цинка в электролите сопровождается резким изменением состава катодного осадка (рис. 6). Концентрация  $NaCN$  в электролите также значительно влияет на состав сплава. Увеличение концентрации  $NaCN$  снижает содержание цинка в осадке (рис. 7).

Изменение концентрации олова в электролите незначительно отражается на составе катодного осадка.

Изменение концентрации щелочи в электролите оказывает большое влияние на состав катодного осадка. На рис. 8 дана зависимость содержания цинка в сплаве от концентрации едкого натра. Содержание цинка в электролите 0,15 н. Из рис. 8 видно, что содержание цинка в осадке является линейной функцией концентрации едкого натра в электролите и увеличивается с ростом последней.

Температура может оказывать различное влияние на состав катодного осадка в зависимости от других условий электролиза. Для ванн, приведенных в табл. 12, повышение температуры выше 70° С резко снижает содержание цинка в осадке.

С увеличением плотности тока содержание Sn в сплаве повышается.

Рис. 6. Состав сплава в зависимости от содержания цинка в электролите при плотности тока:

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

Баны на основе калиевых солей могут эксплуатироваться при более высоких плотностях тока и с большими выходами по току. Увели-

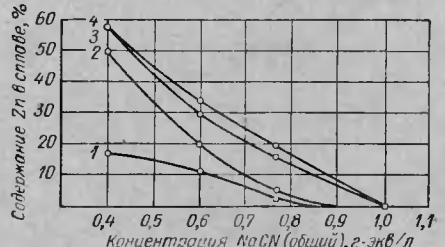


Рис. 7. Состав сплава в зависимости от общего содержания NaCN в электролите при концентрации цинка 0,15 н. и плотности тока:

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

чение содержания цинка и уменьшение концентрации свободного цианида повышает выход по току сплава. Наобо-

рот, изменение концентрации свободной щелочи незначительно влияет на величину выхода сплава по току. С увеличением плотности тока выход по току возрастает.

Для того чтобы покрытие сплавом Sn—Zn не всучивалось на паяных или сварных швах, детали надо предварительно меднить в цианистой ванне.

Аноды могут быть как литые, так и катаные. Применение нерастворимых анодов ведет к увеличению щелочности, а это влечет за собой уменьшение содержания олова в осадке.

Необходимым условием получения доброкачественных оловянно-цинковых покрытий является растворение анодов из сплава Sn—Zn или оловянных анодов (при раздельных оловянных и цинковых анодах) с образованием четырехвалентных ионов олова. Накопление в электролите двухвалентных ионов олова приводит к получению недоброкачественных оловянно-цинковых покрытий. В ванну следует периодически добавлять перекись водорода, чтобы окислить станнит в станнат. Перекись нужно добавлять осторожно, чтобы не окислить цианид.

Аноды должны быть частично запасивированы так же, как и в ванне щелочного лужения. Однако для анодов из сплава Sn—Zn требуется соблюдение анодного режима с более узким интервалом анодной плотности тока в процессе осаждения покрытий для поддержания постоянства состава электролита. При недостаточной анодной плотности тока сплав растворяется с образованием двухвалентных ионов олова. Если же плотность тока была выбрана выше допустимой, то выход металлов по току снижается, пассивная пленка становится такой плотной, что растворение анода прекращается.

Аноды с высоким содержанием цинка с трудом образуют пассивную пленку, кроме того, они химически вытесняют

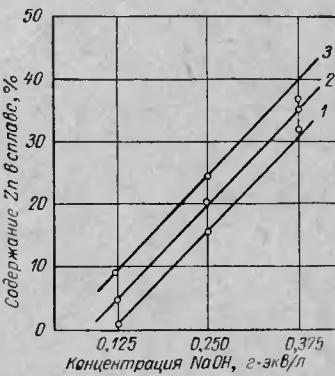


Рис. 8. Содержание цинка в сплаве в зависимости от концентрации NaOH при плотности тока:

1—2 а/дм<sup>2</sup>; 2—3 а/дм<sup>2</sup>; 3—4 а/дм<sup>2</sup>

олово из раствора. При перерыве тока пассивная пленка растворяется и на аноде образуется шлам серого цвета. Перед дальнейшей работой ванны шлам с таких анодов должен быть удален, так как наличие его препятствует пассивированию анодов и их растворению с образованием четырехвалентных ионов олова.

Пределный ток, при котором наступает полная пассивация анода, зависит от содержания олова в сплаве. Чем выше содержание олова в сплаве, тем выше плотность предельного тока, при которой наступает пассивность анода. Станнат натрия, идущий на приготовление электролита, может быть приготовлен как химическим, так и электрохимическим способами.

С целью повышения коррозионной стойкости оловянно-цинковые покрытия подвергаются пассивированию в растворах  $\text{CrO}_3$  (20 г/л) и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,25 г/л) при температуре 50—80° С и продолжительностью 15—30 сек.

Пассивированная поверхность сплава имеет темный оттенок.

Применение пассивирующих растворов на основе бихромата аммония не рекомендуется.

Обработку деталей, подвергаемых пайке, надо производить при пониженной температуре (50—60° С) и в течение менее продолжительного времени (15 сек). При таком режиме пассивирования покрытие сохраняет свой естественный цвет и не затрудняет пайку.

Детали, покрытые сплавом, содержащим 90% Zn, и подлежащие пайке, пассивируют в однопроцентном растворе азотной кислоты в течение 20 сек.

Снятие покрытия с бракованных деталей производится анодно в щелочных ваннах (подобно цинку).

Сплав может быть также быстро растворен в соляной кислоте, содержащей 30%  $\text{SbCl}_3$  или  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Из других сплавов олова следует отметить сплавы олова с сурьмой и висмутом. Присутствие уже ~0,5% сурьмы и висмута в олове предотвращает аллотропический переход белой модификации олова в серую и обеспечивает хорошую паяемость изделий при длительном хранении. Соосаждение олова с сурьмой и висмутом можно производить из простых сернокислых электролитов.

Более подробные сведения об условиях осаждения олова с добавкой висмута приводятся в 3 выпуске библиотечки.

## Глава V. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ ЦИНКА И КАДМИЯ

### 15. СПЛАВ ЦИНК—КАДМИЙ

Цинк и кадмий применяются для защиты стали от коррозии.

Цинк недефицитен, дешев, легко осаждаем из широкодоступных электролитов. Вместе с тем большая электроотрицательность цинка делает его весьма активным в ряде агрессивных сред, снижая его собственную коррозионную стойкость. Кадмиеvoе покрытие в большинстве агрессивных сред защищает сталь анодно, так же как и цинк. Однако 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 собственной коррозионной стойкостью, представляет значительный практический интерес. Таким покрытием является сплав Zn—Cd.

Осаждение сплава Zn—Cd представляет также экономический интерес в целях сокращения расхода дорогостоящего и дефицитного кадмия.

Покрытие, содержащее 10% Cd, более устойчиво в промышленной атмосфере, несколько лучше чистого цинка и намного лучше чистого кадмия. Наибольшей стойкостью против коррозии в атмосфере влажного воздуха с переменной температурой и в тумане раствора NaCl обладают сплавы, содержащие 80—90% Cd. Эти покрытия обладают прекрасной прочностью сцепления с основным металлом и отличаются повышенной твердостью, они легко полируются и приобретают голубоватый оттенок.

Покрытия, содержащие 50% Cd, защищают сталь хуже, чем чистый цинк и чистый кадмий (в растворе NaCl).

Цианистые электролиты и режимы электролиза для осаждения сплавов приведены в табл. 13.

Влияние концентрации кадмия и цинка на состав катодного осадка показано в табл. 14.

Содержание кадмия в осадке увеличивается с ростом концентрации свободного цианида и уменьшением

Таблица 13

Составы цианистых электролитов и режимы электролиза для осаждения сплавов цинк—кадмий

Компонент в г/л				$D_K$ в а/дм <sup>2</sup>	T в °C	Содержание Cd в сплаве в %
CdO	Zn (CN) <sub>2</sub>	NaCN (общий)	NaOH			
75	1	38	90	2	35	8
75	3	38	90	2	35	10
75	6,5	38	90	2	35	14
61	1,1	120	45	1	—	20
10,8	28	73	8	2—8	25	40
100	5,7	160	100	3	—	60
9	13	35	10	—	18—25	80
29	23	230	110	1	—	85
60	18	40	60	5	—	95

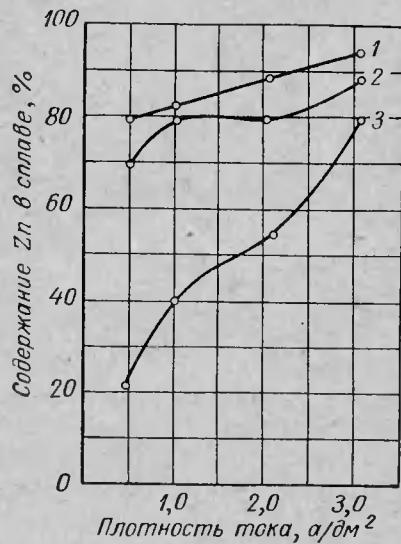


Рис. 9. Содержание цинка в сплаве в зависимости от плотности тока в электролитах следующего состава при температуре 20°С:

1 — 27 г/л Cd, 5,9 г/л Zn, 100 г/л KCN (общий), 34 г/л KOH; 2 — 47,2 г/л Cd, 9,2 г/л Zn, 200 г/л KCN (общий), 562 г/л KOH; 3 — 23 г/л Cd, 26 г/л Zn, 173 г/л KCN (общий), 56—67,5 г/л KOH

концентрации щелочи. Совместное выделение кадмия и цинка происходит при отношении концентрации кадмия и цинка 16 : 1. При более высокой относительной концен-

Таблица 14

Влияние концентрации кадмия и цинка в электролите на состав катодного осадка Zn—Cd

Условия электролиза	Концентрация в электролите в г/л		Отношение концентрации Cd и Zn в электролите (Cd : Zn)	Содержание Cd в сплаве в %
	Cd	Zn		
Температура 20° С, плотность тока 1 а/дм <sup>2</sup>	100 г/л KCN и 34 г/л KOH	32,6	0,7	50,0
	31,5	1,3	24,0	100
	30,4	2,0	15,5	100
	29,8	3,3	9,1	98,1
	28,7	4,6	6,3	93,0
	27,5	5,2	5,3	88,0
	27,0	5,6	5,0	86,0
	25,3	6,5	3,9	79,5
	23,0	8,3	2,8	72,0
	54,1	0,7	83,0	100
200 г/л KCN и 56 г/л KOH	53,0	1,3	40,5	100
	51,8	2,0	26,4	100
	52,4	3,3	16,0	97,5
	51,3	4,6	11,2	93,5
	50,0	6,2	8,0	90,0
	48,3	6,9	7,0	84,8
	48,3	8,5	5,7	80,6
	47,2	9,2	5,2	78,2
	46,1	9,8	4,7	77,9

трации кадмия на катоде осаждается чистый кадмий. Уменьшение отношения концентрации кадмия и цинка повышает содержание цинка в покрытии.

Светлые мелкозернистые покрытия осаждаются при отношении концентрации кадмия и цинка 5,2 : 1. Отклонения в обе стороны от оптимального соотношения приводят к получению покрытия с более крупнозернистой структурой темного цвета или губчатого осадка.

С увеличением концентрации солей металлов растет содержание кадмия в осадке. Выход по току в разбавленной ванне выше, чем в концентрированной. Осадки из менее концентрированной ванны получаются более светлыми и легче поддаются полированию.

Из рис. 9 видно, что увеличение плотности тока уменьшает содержание цинка в покрытии.

Коррозионная стойкость сплавов Zn—Cd может быть повышена пассивированием их в следующем растворе (в г/л):

Аммоний двухромовокислый $(\text{NH}_4)_2 \text{Cr}_2\text{O}_7$	150
Серная кислота $\text{H}_2\text{SO}_4$	10

Режим обработки: температура 60—70° С, время выдержки 15—30 сек.

## 16. СПЛАВ КАДМИЙ—ОЛОВО

Получение сплава Cd—Sn было вызвано необходимостью найти более коррозионноустойчивое покрытие, чем кадмий, для защиты стальных деталей и авиационных двигателей и электрооборудования. Условия работы особенно тяжелы в авиационных двигателях из-за большого перепада температур между поверхностью земли и высокими слоями атмосферы, что вызывает конденсацию влаги на всех поверхностях. Кроме того, кадмий подвергается действию паров пластмасс и изоляционных материалов, смазочных масел и топлива.

Кадмиево-оловянное покрытие, содержащее 25% Sn, имеет высокие защитные свойства при испытании в камере солевого тумана, а покрытие, содержащее 40—60% Sn и запассивированное в хромовокислом растворе, обладает высокой стойкостью против коррозии. На этих покрытиях в условиях, имитирующих тропический климат, образуются плотные нестирающиеся пленки продуктов коррозии, повышающие их коррозионную устойчивость.

Для нанесения покрытий сплавами Cd—Sn рекомендованы борфтористоводородные, кремнефтористоводородные, цианистые и сернокислые электролиты (табл. 15 и 16).

Ниже приведены данные о влиянии концентрации компонентов борфтористоводородного электролита и режимов работы на состав катодного осадка.

Увеличение концентрации олова значительно повышает его содержание в покрытии. Изменение концентра-

Таблица 15

Составы кислых электролитов и режимы электролиза для осаждения сплавов кадмий—олово

Содержание Cd, %	Компонент в г/л	Добавки			$T, ^\circ\text{C}$	pH	$D_{K^+}$ в $a/\text{дм}^2$
		Sn (в пересчете на металлы)	Cd (в пересчете на металлы)	Серная кислота $\text{H}_2\text{SO}_4$ Поливиниловый спирт Пентэтилорол			
32	$\text{SnSO}_4$	8	$3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	30	50 1	15—30 1	— 2,8
50	$\text{SnSiF}_6$	14	$\text{CdSiF}_6$	60	Аммоний фтористый $\text{NH}_4\text{F}$ Конденсат октадицилового спир- та и окиси этилена Полизиэтиленгликоль	50 5 3	15—25 2,5 2,2
60	$\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$	15	$\text{Cd}(\text{BF}_4)_2$	100	Борфторат аммония $\text{NH}_4\text{BF}_4$ Борная кислота $\text{H}_6\text{BO}_3$ Фенолсульфонат натрия Желатин	50 20 2	18—25 2,5—3 3
60—65 40—45 20—30	$\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$	13—17 19—21 22—24	$\text{Cd}(\text{BF}_4)_2$	160	Борфторат аммония $\text{NH}_4\text{BF}_4$ Борфтористоводородная кисло- та $\text{HBF}_4$ Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$ Клей столярный	50 60 20 0,5	18—25 — 1,5—2

Таблица 16

Составы цианистых электролитов для осаждения сплава кадмий—олово

Компонент в г/л			Выход по току в %		Содержание Sn в сплаве в %	
Na <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub> или K <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub> *	CdO	NaCN (общий) или KCN*	NaOH (общий) или KOH*	катодный		
67	5,7	50	14	80	75	25
67	2,3	25	14	60	60	50
75*	11,5	48*	14*	97	90—100	29
75*	2,3	29*	14*	91	90—100	63

ции кадмия в меньшей степени влияет на состав катодного осадка. Концентрация свободной борфтористоводородной и борной кислот мало отражается на составе катодного осадка. Рост концентрации NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> снижает содержание олова в осадке.

Увеличение плотности тока на 1 а/дм<sup>2</sup> снижает содержание олова в катодном осадке на 20—25%. При повышении температуры содержание олова в сплаве падает и ухудшается качество покрытий. Перемешивание электролита способствует обогащению катодного осадка оловом.

Состав анодного сплава должен отвечать составу сплава, осаждаемому на катоде. Для нормального анодного растворения сплава концентрация свободной HBF<sub>4</sub> должна поддерживаться в оптимальном заданном интервале. При этом анодная плотность тока должна быть равна 3—5 а/дм<sup>2</sup>.

Осаждение сплава может производиться также из цианистого электролита (см. табл. 16).

Режим работы цианисто-станннатного электролита: температура 65° С, катодная плотность тока 2 а/дм<sup>2</sup>.

Содержание олова в осадке растет с увеличением концентрации NaOH, уменьшением концентрации NaCN и повышением температуры.

## 17. СПЛАВ ЦИНК—НИКЕЛЬ

Гальванотермические сплавы Zn—Ni применяются для стальных деталей.

Повышение коррозионной стойкости покрытия на основе цинка может быть достигнуто легированием цинка

металлами, образующими с цинком интерметаллические соединения. В целях повышения коррозионной стойкости цинкового покрытия наиболее перспективным является применение никеля, так как кобальт более дефицитен, а покрытия сплавом Zn—Fe обладают повышенной хрупкостью и не имеют преимуществ по коррозионной стойкости по сравнению с чистыми цинковыми покрытиями.

Цинково-никелевые покрытия с 2% Ni в атмосфере с повышенной влажностью и переменной температурой остаются светлыми более продолжительное время, чем цинковые покрытия.

Наиболее коррозионностойкими оказались покрытия, содержащие 25—28% Ni, однако они являются катодными покрытиями по отношению к стали.

Твердость цинково-никелевых покрытий выше цинковых.

Для получения блестящих осадков сплава Zn—Ni из цианистых электролитов рекомендуются следующие состав электролита в г/л и режим работы:

Цинк (в пересчете на металл)	30—55
Никель (в пересчете на металл)	0,15—0,75
Натрий цианистый (общий) NaCN	85—100
Натр едкий (общий) NaOH	65—70
Температура в °С . . . . .	18—25
Катодная плотность тока в а/дм <sup>2</sup> . . . . .	1—3
Выход по току в % . . . . .	80—95

Аноды изготавливаются из чистого цинка. После приготовления электролит рекомендуется проработать током плотностью 2—3 а/дм<sup>2</sup> в течение 3—5 ч (8—10 а·ч/л).

Цинково-никелевое покрытие с малым содержанием никеля пассивируется в одном из следующих растворов:

1) 150 г/л CrO<sub>3</sub>, 4 мл/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (уд. в. 1,84) при температуре 18—25° С в течение 10 сек;

2) 200 г/л Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 10 мл/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (уд. в. 1,84) при температуре 18—25° С в течение 5 сек.

После обработки в первом растворе цинково-никелевые покрытия становятся более светлыми с серебристым оттенком; после обработки во втором растворе они окрашиваются в желто-бурый цвет.

Для осаждения сплавов, содержащих около 25% Ni, предложены сульфаматные, аммиакатные и пирофосфатные ванны.

Из пироfosfatного и аммиакатного электролитов получаются осадки лучшего качества. Состав пироfosfatного электролита (в г/л) и режим работы следующие:

Хлористый никель $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	70
Пироfosfat цинка $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	150
Пироfosfat калия $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	200
pH	9
Температура в °C	60
Плотность тока в $\text{a}/\text{dm}^2$	4
Выход по току в %	67

Состав аммиакатного электролита (в г/л) и режим работы следующие:

Оксис цинка $\text{ZnO}$	15
Хлористый никель $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	60
Хлористый аммоний $\text{NH}_4\text{Cl}$	250
Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$	20
pH	9
Температура в °C	40
Плотность тока в $\text{a}/\text{dm}^2$	0,5—5
Выход по току в %	93—96

## 18. СПЛАВ ЦИНК—ЖЕЛЕЗО

Сплавы Zn—Fe рекомендуются в качестве защитных и антифрикционных покрытий, кроме того, они могут иметь ценность в особых условиях эксплуатации. Например, гальванотермический сплав Zn—Fe, содержащий 15% Zn, применяется для защиты стали от обезуглероживания серой, присутствующей в сырой нефти, когда последняя нагревается под давлением.

Сплавы Fe—Zn тверже, чем цинк и малоуглеродистая сталь.

Сплавы хрупки, но так как прочность сцепления со сталью велика ( $1300 \text{ кГ}/\text{мм}^2$ ), они не отслаиваются при изгибе.

Наибольшей коррозионной стойкостью обладает сплав, содержащий 31% Zn. Этот сплав не имел признаков коррозии после шести недель пребывания в коррозионной камере.

Они могут применяться в таких средах, где цинк растворяется слишком быстро, например в системах с горячей водой. Если внешний вид покрытия имеет значение, то покрытия сплавом Fe—Zn в этом смысле имеют недо-

статок, так как продукты их коррозии окрашены в бурый или красный цвет.

Рекомендуются следующие состав электролита (в г/л) и режим работы для получения блестящих осадков, содержащих 40% Zn:

Железо хлористое $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	180
Цинк хлористый $\text{ZnCl}_2$	40
Аммоний хлористый $\text{NH}_4\text{Cl}$	100
Калий хлористый $\text{KCl}$	15
Магний сернокислый $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	10
Лимонная кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	0,5
pH	1,8
Плотность тока в $\text{a}/\text{dm}^2$	90
Температура в °C	50

Вследствие применения высоких плотностей тока всего за 2,5 мин можно получить осадок толщиной 25 мкм. Осаждение при плотности тока  $5,5 \text{ a}/\text{dm}^2$  приводит к повышению содержания цинка до 60%. При pH 1,0 электролит имеет хорошую рассеивающую способность. Кроющая способность такая же, как у ванн блестящего никелирования.

Анодная плотность тока должна быть равна 20—30  $\text{a}/\text{dm}^2$ , чтобы цинковый анод не растворялся самопроизвольно.

Перемешивание увеличивает содержание цинка в катодном осадке.

## 19. СПЛАВ ЦИНК—ЖЕЛЕЗО—НИКЕЛЬ

Электролиты для осаждения сплавов цинка с никелем, железом, кобальтом имеют хорошую рассеивающую способность. Электролит для осаждения тройного сплава Ni—Fe—Zn заслуживает наибольшего внимания. Осадки получаются не только блестящими и равномерными по толщине, но также и пластичными.

Электролит имеет состав (в г/л) и режим работы следующие:

Никель сернокислый $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	360
Никель хлористый $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30
Железо сернокислое $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	15
Цинк сернокислый $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,7
Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$	42

Сульфированный кумарин	13
Лаурилсульфат натрия	0,5
pH	3,8
Плотность тока в $a/dm^2$	2,2
Температура в °C	60

В осадке содержится 3% Zn и 3% Fe.

## Глава VI. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ НИЦЕЛЯ, КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА

### 20. СПЛАВЫ НИЦЕЛЬ—ХРОМ И НИЦЕЛЬ—ХРОМ—ВАНАДИЙ

Сплавы хрома с металлами железной подгруппы обладают жаропрочностью и высокой стойкостью к окислению. Никель-хромовые покрытия, содержащие 77% Ni, стойки к воздействию разбавленных растворов серной, азотной кислот и едкого натра; сплав не разрушается также в концентрированной азотной и соляной кислотах.

Для получения химически устойчивого сплава Ni—Cr рекомендуются следующие состав (в г/л) и режим работы электролита:

Никель сернокислый $NiSO_4 \cdot 7H_2O$	250
Хромовый ангидрид $CrO_3$	250
Борная кислота $H_3BO_3$	25
Температура в °C	35—40
Плотность тока в $a/dm^2$	30—33
Выход по току в %	7—9
Содержание никеля в сплаве в %	77

Процесс осуществляется с нерастворимыми свинцовыми анодами. Для получения хорошего осадка необходима длительная проработка электролита.

По патентным данным можно применять электролит, имеющий другие состав (в г/л) и режим работы:

Никель хлористый $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	12—60
Хромовый ангидрид $CrO_3$	150—350
Органическая кислота	До 10
Температура в °C	25—35
Катодная плотность тока в $a/dm^2$	40—200

Концентрация хрома в электролите должна быть в 4—14 раз выше концентрации никеля. В этих условиях получаются осадки, обогащенные хромом. Из органиче-

ских кислот могут применяться: уксусная, лимонная, муравьиная, щавелевая, пропионовая или их смеси.

Сплав имеет серебристый цвет и блеск и хорошо сцепляется с основой. При обработке в концентрированной хлорной кислоте покрытие приобретает черный цвет. Для получения покрытия черного цвета рекомендуется также обработка в соляной кислоте.

Значительный практический интерес представляет сплав Ni—Cr—V. Этот сплав после обработки в концентрированной соляной кислоте (от 5 до 30 сек) является наиболее прочным черным покрытием.

Нагревание на газовом пламени до 750° С с последующей закалкой в холодной воде не влияет на качество покрытия, которое лишь незначительно изменяет свой цвет.

Нагревание в атмосфере водорода до 1000° С не вызывает видимого изменения цвета покрытия. Осаждение этого сплава производится при катодной плотности тока 100  $a/dm^2$  из раствора следующего состава (в г/л):

Хромовый ангидрид $CrO_3$	200
Никель хлористый $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	20
Ванадий (в виде азотокислой соли)	2
Уксусная кислота (ледяная)	6 мл/л

Сплав никель—цинк, или «черный никель» получается черным прямо в ванне осаждения. Черное никелирование используется с декоративной целью, а также применяется в качестве светопоглощающего покрытия в оптической промышленности.

В настоящее время получили распространение два электролита черного никелирования; один на основе сульфатов, а другой на основе хлоридов.

Хлористый электролит имеет следующий состав (в г/л):

Никель хлористый $NiCl_2$	75
Натрий роданистый $NaCNS$	7,5—30
Аммоний хлористый $NH_4Cl$	7,5—45
Цинк хлористый $ZnCl_2$	15—60

Покрытие приобретает интенсивную черную окраску при достижении толщины слоя 0,6—0,7 мкм. При меньшей толщине покрытие имеет интерференционную окраску.

На практике используются покрытия толщиной 1—2 мкм. Более толстые покрытия становятся хрупкими.

## 21. СПЛАВЫ ЖЕЛЕЗА С УГЛЕРОДОМ И МАЛЫМИ КОЛИЧЕСТВАМИ ЛЕГИРИУЮЩИХ ДОБАВОК

Электролитические сплавы железа с углеродом или малыми количествами легирующих добавок по своему составу приближаются к углеродистым сталим. Такие сплавы обладают лучшими механическими свойствами,

Составы электролитов и режимы электролиза для осаждения сплавов же-

Компонент в г/л				
Fe	Mn	Ni	Добавки	
FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	500	—	—	NaCl HCl Глицерин Сахар
FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	600—700	MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	60—80	NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 60—80
FeSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	420	MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	40—50	— Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Щавелевая кислота
FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	30—50	MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	350	— NH <sub>4</sub> Cl

чем обычные железные покрытия. Их рекомендуется применять при ремонте деталей машин, автомобилей и тракторов.

Составы электролитов и режимы работы приведены в табл. 17.

## 22. СПЛАВЫ НИКЕЛЬ—ФОСФОР И КОБАЛЬТ—ФОСФОР

Сплавы никеля и кобальта с фосфором могут быть получены как химическим, так и электролитическим способом. Основным преимуществом электролитического способа является высокая скорость наращивания осадка и стабильность ванны во времени.

Никель-фосфорные и кобальт-фосфорные покрытия относятся к катодным защитным покрытиям, поэтому на-

дежная защита от коррозии достигается только при условии отсутствия в них пор. Эти покрытия имеют значительно более низкую пористость, чем осадки чистых металлов.

Осадки, содержащие 2% Р, гладкие матовые мелкокристаллические, напоминают никель или кобальт. Осадки с 5% Р полублестящие, а с 10% блестящие. Твердость

Таблица 17

леза с углеродом и другими легирующими добавками

ВКИ	pH	T в °C	$D_K$ в а/дм <sup>2</sup>	Содержание компонентов в сплаве в %		
				C	Mn	Ni
100 1,5—3,6 60—100 30—50	—	75—85	10—20	0,5	—	—
—	2,5	90—95	50—100	—	0,2—0,4	6—8
100 4—6	3,6	18	2—3	0,2—0,4	0,2—0,4	—
100—125	4,5	18	3	—	0,8	—

сплавов Со—Р и Ni—Р выше, чем у чистых металлов. Твердость возрастает с увеличением содержания фосфора. Последующая термообработка при температуре 400—600° С позволяет повысить твердость в 2—2,5 раза.

Сплавы Со—Р с 1% Р и Ni—Р с 2% Р пластичны. После термообработки при 400° С осадки становятся хрупкими, а после обработки при 800° С пластичнее, чем были вначале.

Сплавы с высоким содержанием фосфора после термообработки становятся более хрупкими, чем первоначально.

Увеличение твердости после термообработки объясняется тем, что в результате нагрева твердый раствор фосфора в никеле и кобальте распадается и образуются фосфиды.

Внутренние напряжения в сплаве Со—Р (1% Р) выше, чем в чистом кобальте. Эти напряжения, однако, не вызывают затруднений при получении осадков толщиной до 1 мм, но более толстые осадки иногда самопроизвольно растрескиваются. Напряжения могут быть снижены введением в электролит сахара.

Плотность сплавов Ni—Р уменьшается с увеличением содержания фосфора и значительно не изменяется после термообработки.

Электросопротивление сплавов Ni—Р и Со—Р значительно выше, чем у никеля и кобальта, и растет с увеличением содержания фосфора. Термообработка уменьшает сопротивление сплавов.

Сплав Ni—Р, содержащий более 8% Р, немагнитен, тогда как осадки Со—Р магнитны.

Сплавы Со—Р подвергаются действию соляной кислоты более быстро, чем чистый кобальт, а действию азотной почти так же, как и чистый металл. С другой стороны, сплавы Ni—Р, содержащие 14% Р, значительно устойчивее в неокисляющих кислотах, чем никель. Под действием кислот фосфорные сплавы никеля покрываются рыхлой черной пленкой, которая, по-видимому, состоит из фосфидов никеля.

На сплавах Со—Р под действием окислителей таких, как азотная кислота, также образуется черная пленка, но весьма плотная и твердая. Черненые покрытия Со—Р применяются для декоративных и защитных целей. Сплавы Со—Р с низким содержанием фосфора защищают сталь примерно также, как и чистый кобальт. Никель-фосфорные сплавы с низким содержанием фосфора защищают сталь несколько лучше чистого никеля, но хуже сплавов с высоким содержанием Р, поверхность которых после 15 месяцев пребывания на воздухе имела очень хороший вид (толщина покрытия составляла 25 мкм).

Электроосажденные сплавы фосфора имеют коэффициент трения на 30% ниже, чем у хрома. Таким образом, эти сплавы вполне пригодны для упрочнения поверхностей с целью повышения износостойкости деталей.

Никель-фосфорные сплавы осаждаются на алюминиевые поршни и поршневые кольца.

Никель-фосфорные сплавы осаждаются на молибден, чтобы защищать его от окисления при повышенных температурах.

Блестящие сплавы Ni—Р имеют преимущество перед блестящим никелированием, так как электролит более легко контролируется ввиду того, что не содержит органических веществ, однако никель-фосфорные сплавы не такие светлые, как блестящий никель.

Формы для штамповани и прессования легко изготавливаются гальванопластически из однопроцентного фосфор-кобальтового сплава. Никакие другие осадки с требуемой твердостью не могут быть осаждены так легко. Преимущество применения фосфорных сплавов при повышенных температурах (600—800° С) перед электроосажденными никелем и кобальтом состоит в том, что после охлаждения они не теряют своей твердости.

Условия для электроосаждения сплавов значительно отличаются от условий, требуемых для химического никелирования и кобальтирования. Сплавы, содержащие 15% Р, электроосаждаются из кислых растворов.

Химический процесс осаждения сплавов Ni—Р и Со—Р легко протекает в аммиачных растворах, но сплавы, содержащие значительные количества фосфора, не могут быть электроосаждены из этих растворов.

Составы ванн для электроосаждения сплавов Со—Р и Ni—Р и режимы работы приведены в табл. 18.

Ванны № 1 и 5 легки в эксплуатации и дают осадки с низким содержанием фосфора.

Ванны № 2 и 6 содержат большие концентрации фосфитов и были бы слишком кислыми, если бы кислота добавлялась в них непосредственно. Кислота должна быть частично нейтрализована карбонатом металла. Около 15 г карбоната металла необходимо, чтобы нейтрализовать 50 г  $H_3PO_3$  или 40 г  $H_3PO_4$  при изменении кислотности от pH 0,5 до pH 1,0. В ванне должно содержаться металла 1 моль/л (60 г/л).

Ванны № 4 и 7 не содержат никаких анионов, кроме фосфита. Осадки в них содержат больше фосфора, чем в других ваннах.

Ванны эксплуатируются при повышенной температуре, так как при комнатной температуре выход по току мал.

Для гальванических целей сплавы Со—Р осаждаются в ванне № 5, так как это единственный сплав с достаточно низкими внутренними напряжениями.

Сплавы Ni—Р имеют более высокие внутренние напряжения и при больших толщинах растрескиваются.

Составы электролитов и режимы электролиза для осаждения сплавов кобальт—фосфор и никель—фосфор

№ батареи	Компонент в г/л	$H_3PO_4$	$D_{H_3PO_4}/a/m^2$	$T^{\circ}C$	$n\% \text{ (при } 75^{\circ}C)$	Характер осадка							
						$\alpha \%$	$\alpha \%$						
1	175	50	—	50	1,3	0,12	5—40	0,5—1	75—95	65	2—3	Тусклый, матовый, прочный	
2	150	45	—	50	40	0,24	5—40	0,5—1	75—95	50	12—15	Блестящий, прочный, хрупкий	
3	150	50	—	200	40	—	30	—	90	12	12	Блестящий	
4	—	—	—	—	160	1,0	5—40	0,5—1	75—95	—	—	Блестящий, прочный, хрупкий	
5	—	—	—	210	50	2,0	0,12	5—40	0,5—1	75—95	90	1—2	Тусклый, матовый, прочный
6	—	—	—	180	50	40	0,24	5—40	0,5—1	75—95	55	9—11	Блестящий, хрупкий
7	—	—	—	—	160	1,0	5—40	0,5—1	75—95	45	11—12	То же	
8	—	—	—	240	45	2,0	—	5—30	1,5—2	75—95	95	0,8—1,2	Тусклый, матовый, прочный, пластичный
Металлы, золото-никелевые сплавы, биметаллы фосфорные, золото-никелевые сплавы с добавкой фосфора.													

Введение в ванну № 1 5 г/л сахараина уменьшает внутренние напряжения. Для предотвращения питтинга применяются небольшие количества смачивающих добавок.

При применении растворимых анодов в ванне быстро повышается содержание металла. Можно применять нерастворимые платиновые аноды.

Рассеивающая способность электролитов для нанесения сплавов Co—P с высоким содержанием P плохая.

Хорошую прочность сцепления можно получить, если перед нанесением покрытия произвести электрополировку поверхности в 55% фосфорной кислоте.

С увеличением концентрации  $H_3PO_4$  содержание фосфора в осадке возрастает, а выход по току падает.

Измерять pH электролита можно только теми стеклянными электродами, которые предназначены для работы в сильнокислотных и концентрированных по металлу растворах, иначе можно получить неправильные результаты из-за эффекта дегидратации.

При небольших плотностях тока ( $4 \text{ A/dm}^2$ ) иногда не полностью покрывается катод. С увеличением плотности тока содержание фосфора в осадках падает. Выход по току почти не зависит от плотности тока.

Осадки, полученные при комнатных температурах, непрочны и имеют внутренние напряжения. При температуре  $75^{\circ}C$  получается наибольший питтинг.

При температуре  $90^{\circ}C$  получаются самые хорошие осадки.

С увеличением температуры выход по току падает. Для получения толстых осадков необходимо перемешивание.

## 23. СПЛАВ КОБАЛЬТ—НИКЕЛЬ

Кобальт-никелевые сплавы светлее, чем чистые металлы. Они тверже никеля и равны по твердости кобальту. Сплавы, осажденные из хлористой ванны и содержащие 20—45% Co, отличаются высоким блеском.

Сплавы, содержащие от 1 до 15% Co, применяются для нанесения высокоглянцевых покрытий.

Применяются кобальт-никелевые сплавы для гальванопластического получения твердых матриц для литья и прессования пластмассовых изделий. Матрицы необходимо изготавливать из такого металла, который бы не

Составы электролитов и режимы электролиза  
для осаждения сплавов никель—кобальт

терял твердость при нагреве до 600° С. Ни кобальт, ни никель этому требованию не удовлетворяют.

В магнитной записи звуковых и других сигналов в качестве носителя записи применяют сплавы Co—Ni и Co—Ni—P. Магнитные свойства чистых металлов значительно ниже, чем магнитные свойства сплава. Гальваническое осаждение сплавов как метод создания магнитных покрытий для носителя записи удобно тем, что магнитное покрытие необходимой толщины может быть нанесено на изделия любой формы, например на цилиндры, проволоку, плоскости и т. д. В отдельных случаях магнитное покрытие можно наносить даже на непроводники. Электроосажденные сплавы могут быть использованы также для создания постоянных магнитов небольших толщин заданной конфигурации или на заданной основе. Электроосажденный сплав Co—Ni применяется на магнитных барабанах противопожарных контрольных систем в авиации. Для звукозаписи покрытие наносят на поверхность барабанов, изготовленных из алюминия или латуни разных марок, или на проволоку. Для получения однородных результатов поверхность барабанов покрывается медью, а равномерность структуры и толщины слоя обеспечивается применением врачающихся катодов и металлических экранов.

Барабаны, покрытые сплавом Co—Ni, используются для записи речи и музыки; барабаны, покрытые сплавом Co—Ni—P, применяются в качестве запоминающих устройств вычислительных машин.

Кобальт-никелевые сплавы применяются для магнитной защиты и наносятся на магнитную ленту. Сплавы, применяемые для магнитофонной ленты, содержат 70—85% Co. Они имеют коэрцитивную силу 275 э и остаточную индукцию 5000—7000 гс.

Сплав Co—Ni—P имеет коэрцитивную силу 800 э и остаточную индукцию 10 000 гс.

Покрытие, применяемое на ленте, имеет толщину 5—10 мкм.

Кобальт-никелевые электролиты на основе простых солей приведены в табл. 19.

В основном применяются два типа ванн. Ванны первого типа (№ 1, 2, 4, 5) состоят главным образом из простых солей. Ванны второго типа (№ 3, 6) содержат блескообразователи.

№ ванны	Компонент	Количество в г/л	pH	Т в °С	D <sub>K</sub> в а/дм <sup>2</sup>	Процент Co в сплаве
1	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	195 35	2	20	3	50
2	NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	260 14 15	3	20	1,6	15
3	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O Ni (COOH) <sub>2</sub> CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Формальдегид	260 30 45 2,6—15 30 0,8 2 мл/л	—	—	5	1—18
4	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O KCl H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	140 120 15 30	4—5	50—60	1—2	75
5	NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O NH <sub>4</sub> Cl NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	140 140 90 10	3—4	40—60	10—15	3 (% P)
6	NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Толуолсульфонамид Лаурилсульфат натрия	10—75 25—75 5—45 1—3 0,002	1—5,5	45—95	2—10	80—85
7	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> NaCl	200 20 30 15	5—5,6	20	1	25

Чтобы получить блестящие осадки из ванны № 3, необходимо перемешивание. Перемешивание может быть механическим или воздушным, но движение конвейера или качание штанги недостаточно для получения совершенно блестящих осадков. Блеск осадка увеличивается с толщиной покрытия и содержанием кобальта. Изменение содержания Со в электролите от 2,6 до 15 г/л повышает его содержание в сплаве от 1 до 18%.

Формальдегид должен быть чистым, так как примеси меди, содержащиеся в техническом продукте, вредно влияют на процесс. Главное назначение формальдегида предотвратить питтинг, но он также способствует увеличению блеска осадка. Соли аммония нельзя вводить в ванну в концентрации больше 2,2 г/л, так как осадок получается хрупким и твердым. Содержание меди, свинца, цинка и органических примесей в электролите должно быть сведено к минимуму. Железа допускается не более 0,2 г/л.

Борная кислота не влияет на состав осадка. Содержание кобальта увеличивается с уменьшением рН и повышением плотности тока, ростом температуры и перемешиванием электролита.

В ряде патентов рекомендуется для осаждения блестящих никель-кобальтовых покрытий добавочно вводить в электролит кадмий, снижающий хрупкость осадка (0,05—0,2 г/л), фтористый натрий (6—15 г/л), а вместо солей муравьиной кислоты и формальдегида — производные нафталина (нафталантрисульфоновый натрий 1—5 г/л и сульфированный алифатический спирт 0,5—1,5 г/л).

В ваннах № 4—6 осаждаются магнитные покрытия. Состав сплава, электролита и режим электролиза оказывают значительное влияние на магнитные свойства покрытия.

Наибольшей коэрцитивной силой обладают сплавы, полученные при 50—70° С, наименьшей — при 80° С.

Магнитные свойства покрытия с увеличением плотности тока ухудшаются вследствие роста содержания никеля в осадке. Лучшими магнитными характеристиками обладают сплавы, содержащие 65—85% Со.

Для поддержания стабильного состава электролита следует работать либо с одним кобальтовым анодом, либо с анодами из сплава с высоким содержанием кобальта

(80—85%), либо с кобальтовыми и никелевыми анодами с отношением поверхностей 3 : 1.

При составлении электролита необходимо пользоваться солями высокой чистоты. Особенно вредной примесью является свинец.

Из ванны № 5 осаждается высококоэрцитивный сплав Со—Ni—Р.

Максимальной коэрцитивной силе соответствует концентрация гипофосфита натрия 6—12 г/л и содержание фосфора в осадке около 3%. При увеличении плотности тока коэрцитивная сила осадка возрастает. Необходимые результаты получаются в интервале плотностей тока 7—30 а/дм<sup>2</sup>.

Магнитные свойства сплава достигают максимума при 40—60° С.

Ванна № 7 предназначена для гальванопластического получения толстостенных изделий из сплава Со—Ni. При электроосаждении толстых слоев сплава (3—4 мм) особое внимание необходимо уделять постоянству состава электролита с тем, чтобы получить сплав одинакового состава по толщине. Обеспечение постоянства состава электролита, а тем самым и состава осадка, осуществляется применением раздельных анодов и индивидуальным питанием их током. Для того чтобы получать сплав с 25% Со, необходимо через кобальтовые аноды пропускать 25% всего тока, так как электрохимические эквиваленты никеля и кобальта очень близки.

После отделения модели от формы рабочую часть формы подвергают электрополировке в серной кислоте с удельным весом 1,6 при комнатной температуре. Катодами служат свинцовые пластинки. Плотность тока 20—40 а/дм<sup>2</sup>, температура 30—35° С.

Из комплексных электролитов для осаждения никель-кобальтового сплава наибольшее распространение получил фторборатный электролит.

Этот электролит имеет простой состав. Суммарная концентрация фторборатов никеля и кобальта составляет 2 г·экв/л. Кроме того, в электролит добавляется хлористый никель в количестве 10 г/л, а при получении блестящих осадков — лауриновокислый натрий (2 г/л).

В гальванопластике и при нанесении декоративных покрытий отношение  $\frac{\text{Co}}{\text{Ni} + \text{Co}}$  равно 0,08, а при полу-

чении магнитных сплавов — 0,18. Аноды раздельные. Режимы работы ванн приведены в табл. 20. Электролит работает при pH 3—4.

Магнитные покрытия, полученные из фторборатной ванны, имеют коэрцитивную силу 44—120 э, остаточную индукцию 7000—10 500 Гс и коэффициент прямоугольности 0,73—0,84.

Таблица 20

**Условия осаждения сплавов кобальт—никель из фторборатных ванн**

Назначение сплава	Плотность тока $D_K$ в $\text{а}/\text{dm}^2$	$T$ в °С	Содержание кобальта в сплаве в %
Декоративное покрытие	До 10	35	10—15
Магнитное покрытие	1—3	20	80—85
Гальванопластика	3	20	30

## 24. СПЛАВ ЖЕЛЕЗО—НИКЕЛЬ

Железо-никелевые сплавы, получаемые металлургическим путем и содержащие 50—80% Ni, известны под названием пермаллоев.

Они обладают очень хорошими магнитными свойствами, что обеспечило их широкое применение.

Для защиты деталей от коррозии возможна замена никелевых покрытий железо-никелевыми, при условии, что последние не содержат более 40% Fe. Однако блестящие сплавы Fe—Ni не пригодны для декоративных целей, так как они покрываются желтой пленкой. Если в ванне большая концентрация лимонной кислоты, то сплав содержит органические включения. В некоторых случаях содержание углерода достигает 1%. Осадки, полученные при pH больше 3, имели значительные внутренние напряжения и растрескивались.

Сплав Fe—Ni можно применять как подслой для осаждения основного покрытия на алюминиевые детали.

Магнитные сплавы Fe—Ni были получены из сульфатных и хлоридных электролитов. Электроосажденные сплавы по сравнению со сплавами, полученными другими способами, имеют повышенную коэрцитивную силу (с ми-

нимальным значением 0,4 э), пониженную остаточную индукцию и наклонную петлю гистерезиса (величина  $\alpha$  находится в пределах 0,04—0,3).

Коэрцитивная сила и остаточная индукция сплавов, полученных из сернокислых растворов, минимальны при содержании в сплаве 30—45% Fe. У покрытий, осажденных из хлористых электролитов, минимум остаточной индукции и коэрцитивной силы находится при более высоком содержании железа (60%). Коэрцитивная сила и остаточная индукция сплава ниже, чем у железа и никеля.

Введение сернокислого аммония в раствор и увеличение его концентрации уменьшают коэрцитивную силу и магнитную индукцию. С увеличением плотности тока и уменьшением температуры коэрцитивная сила, остаточная индукция и коэффициент  $\alpha$  возрастают. Для снижения коэрцитивной силы и повышения магнитной проницаемости железо-никелевых сплавов обычно прибегают к термообработке.

Чтобы предотвратить диффузию основного металла в покрытие и изменение магнитных характеристик сплава, необходимо наносить покрытие на неметаллическую основу или на металлы с низким коэффициентом диффузии.

Составы электролитов и режимы работы для получения сплавов приведены в табл. 21. В некоторых случаях приведены патентные данные, требующие производственной проверки.

Для того чтобы из сульфатного электролита получить покрытия с хорошими механическими свойствами, повышение плотности тока должно обязательно сопровождаться повышением кислотности электролита. Лимонная кислота добавляется, чтобы связать образующиеся при электролизе ионы трехвалентного железа и, кроме того, она является буфером.

Основным недостатком железо-никелевых покрытий из сернокислых электролитов является их большая хрупкость и недостаточно прочное сцепление с основным металлом. Добавление в ванну 0,7 г/л сахараина способствует получению гладких твердых осадков.

Для получения сплава, содержащего 80% Ni, что особенно важно при осаждении пермаллоевых покрытий, рекомендуются ванны № 1 и 3.

Составы электролитов и режимы электролиза  
для осаждения сплавов железо—никель

Таблица 21

№ ванны	Компонент	Количество в г./л.	pH	$T$ в °C	$D_K$ в $\text{a}/\text{dm}^2$	Процент Fe в сплаве
1	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{COONa}$	140 140 40	4,0	90	0,5—5,0	20—57
2	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Лимонная кислота	90 300 15	3,0	70	40	58
3	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3\text{BO}_3$ $\text{NaCl}$ Сахарин Лаурилсульфат натрия	6 218 25 10 0,83 0,42	2,7	—	—	21
4	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Лимонная кислота	90 320 15	3,0	70	30—50	60
5	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Лимонно-кислый натрий	100 120 45	3,0	50	—	85
6	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3\text{BO}_3$ Сахарин Сульфированный оксиспирт	300 90 30 2 0,05	2,3	55	5,4	94

Покрытия, получаемые из ванны № 6, обладающей высокой выравнивающей способностью, рекомендуются в качестве подслоя.

Хлористые электролиты позволяют применять значительно большие плотности тока, чем другие растворы, благодаря чему процесс покрытия интенсифицируется во много раз.

В ванне № 4 анодный выход по току железа и никеля составляет 100%. Катодный выход по току также близок к 100%. Это позволяет использовать для поддержания металлов в растворе раздельные аноды, работающие при плотностях тока, соответствующих соотношению металлов в сплаве. Так, например, для получения покрытия, содержащего 50% Fe, соотношение плотности тока на железных и никелевых анодах должно быть 1 : 1.

## Глава VII. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА

### 25. СПЛАВЫ ВОЛЬФРАМА С МЕТАЛЛАМИ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

Электроосаждение сплавов вольфрама представляет значительный интерес из-за его необычных свойств. Из всех металлов вольфрам обладает наивысшей точкой плавления ( $3410^\circ\text{C}$ ), наименьшим коэффициентом линейного расширения, наибольшим пределом прочности ( $410 \text{ кГ}/\text{мм}^2$ ) и одним из наибольших модулей эластичности Юнга ( $3500 \text{ кГ}/\text{мм}^2$ ), уступая в этом свойстве трем платиновым металлам Os, Ir, Ru. Более высокая теплопроводность только у пяти металлов. Вольфрам — один из наиболее плотных металлов. Он выдерживает значительные нагрузки при таких температурах, когда сталь становится мягкой, как свинец. Вольфрам очень коррозионноустойчив и не подвергается действию ни одной минеральной кислоты при комнатной температуре, только слегка травится смесью азотной и плавиковой кислот.

Вольфрам наиболее легко соосаждается с металлами группы железа.

Твердость электроосажденных вольфрамовых сплавов, пожалуй, самое интересное их свойство: она увеличивается после термообработки. С увеличением содержания вольфрама в сплаве твердость также увеличивается.

Сплавы Fe—W обычно содержат большие количества вольфрама, чем сплавы Ni—W и Co—W, и имеют твердость немногим меньшую, чем хромовые покрытия. После термообработки сплав Fe—W становится более твердым, чем блестящие хромовые покрытия.

Сплавы, которые тверды при комнатной температуре, не обязательно сохраняют свою твердость и при повышенных температурах. Например, сплавы Ni—P и Co—P не обладают большой твердостью при повышенной температуре из-за того, что включения, содержащиеся в них, разлагаются с образованием газов, в результате чего осадок становится пористым.

Сплав Co—W при 800° С тверже, чем кобальт при комнатной температуре.

Толстые слои осадков (0,25 мм) имеют тенденцию рас трескиваться при нагревании, возможно, из-за различия в коэффициентах расширения металла и покрытия.

Электрическое сопротивление сплавов Co—W выше, чем у кобальта и вольфрама, и существенно не снижается при нагреве до 1200° С.

Сплавы Ni—W и Co—W противостоят действию  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $CH_3COOH$ ,  $NH_4Cl$  и  $NH_4OH$  несколько лучше, чем чистые кобальт и никель.

Вольфрамовые сплавы, однако, значительно устойчивее к действию азотной кислоты. Сплав Co—W, содержащий 35—45% W, устойчив к действию паров  $HNO_3$  и  $SO_2$ .

Сплавы Co—W и Ni—W, содержащие 20% W, обеспечивают очень хорошую защиту стали. Покрытие сплавом Co—W толщиной 6 мкм защищает сталь лучше, чем чистые кобальт, никель или сплав Ni—W толщиной 25 мкм. После годовой выдержки в промышленной атмосфере образцы, покрытые сплавом Co—W, были чистыми, хотя и покрылись тонкой желтоватой пленкой. В тех же условиях осадки никеля и сплава Ni—W покрылись ржавчиной. Образец, покрытый кобальтом, имел черную и рыхлую поверхность.

То обстоятельство, что образец, покрытый сплавом Ni—W, выглядел хуже, чем покрытый Co—W, объяс-

няется наличием трещин в покрытии сплавом Ni—W. Некоторые покрытия имеют мелкую сетку трещин, как у хрома.

Сплав Co—W можно применять как защитное покрытие.

Сплавы Co—W и Ni—W не так тверды, как электроосажденные сплавы Ni—P, Co—P и хром; более того, хром и фосфорные сплавы более широко применяются. Однако вольфрамовые сплавы имеют преимущество перед хромом в том, что обладают лучшей кроющей способностью. Они могут быть осаждены в такие углубления и впадины, которые трудно покрыть хромом. Кроме того, сплавы прочнее и пластичнее, чем хром. Железо-вольфрамовые сплавы после термообработки становятся тверже хрома.

Твердость сплавов при высокой температуре, содержащих 25% W, может найти применение для некоторых деталей, например для клапанов двигателей, шеек валов и движущихся частей.

Литой сплав, содержащий 50% Fe, 30% Co и 20% W, имеет большую твердость при повышенной температуре. Сплав такого состава был получен электрохимически.

Сверла, покрытые сплавом Co—W, лучше, чем сверла, изготовленные из углеродистой стали, но изнашиваются быстрее, чем высокоскоростные сверла.

Гальванические сплавы вольфрама могут быть использованы при изготовлении контактов. Сплавы с большим содержанием вольфрама обладают высокой каталитической активностью.

Электролиты и режимы работы для осаждения сплавов Co—W, Ni—W и Fe—W приведены в табл. 22, 23 и 24.

Электролиты, содержащие высокие концентрации металлов группы железа, имеют преимущество перед более разбавленными электролитами, так как могут применяться более высокие плотности тока.

Считается, что электролиты, совсем не содержащие аммония, неудовлетворительны как в отношении качества осадков, так и в отношении эксплуатации.

Для осаждения сплавов толщиной несколько микрометров могут применяться большие плотности тока ( $\sim 20 \text{ а/дм}^2$ ). При получении толстых слоев гладких осадков необходимы низкие плотности тока ( $\sim 1 \text{ а/дм}^2$ ).

Таблица 23

Составы электролитов и режимы электролиза  
для осаждения сплавов никель—вольфрам

Таблица 22

Составы электролитов и режимы электролиза  
для осаждения сплавов кобальт—вольфрам

Компонент	Количество в г/л	pH	T в °C	D <sub>K</sub> в а/дм <sup>2</sup>	Выход по току в %	Процент W в сплаве
CoSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	120—170					
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	10—45					
NH <sub>4</sub> Cl	50					
Сегнетова соль или лимоннокислый натрий	400	9,0	95	2	87—93	20—23
	200					
CoSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	7					
WO <sub>3</sub>	38	7—8,5	60—90	10—15	17	65
Лимонная кислота	66					
CoSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	28					
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	70					
NH <sub>4</sub> Cl	50	8,2	50—55	15—20	20	60
Лимонная кислота	125					
CoSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	26					
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	19					
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	250—300	8—9	50—60	8—12	80—90	35
Аммиак (25%)	30—40 м.л/л					
NaOH	10					

Компонент	Количество в г/л	pH	T в °C	D <sub>K</sub> в а/дм <sup>2</sup>	Выход по току в %	Процент W в сплаве
NiSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	120					
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	90	9,0	95	2	93	10
Сегнетова соль	400					
NH <sub>4</sub> Cl	50					
NiSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	120					
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	90	9,0	95	2	90	11
Лимоннокислый натрий	200					
NH <sub>4</sub> Cl	50					
NiSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	120					
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	180	9,0	95	2	85	20
Гликолевая кислота	200					
NH <sub>4</sub> Cl	50					
NiSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	20					
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	50	8,0	70	7—15	45	35
Лимонная кислота	66					
NiSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	14					
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	17					
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	150					
NH <sub>4</sub> OH	60 м.л/л					

Составы электролитов и режимы электролиза  
для осаждения сплавов железо—вольфрам

Таблица 24

Компонент	Количество в г/л	pH	T в °C	D <sub>K</sub> в а/дм <sup>2</sup>	Выход по току в %	Процент W в сплаве
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	120					
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	46					
Лимоннокислый аммоний	100	9	95	5	75	45
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100					
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	10					
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	50	8	70	5	30	50
Лимонная кислота	66					
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	34	—				
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	80	—	70	5—10	40—50	70—80
Сегнетова соль	150					
NH <sub>4</sub> Cl	300					
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	75					
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	30					
Лимоннокислый натрий	100	9	95	5	45	45
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100					

Как правило, ванны эксплуатируются при температуре 65—95° С, при этом осадки получаются плотные.

Аммиачные ванны желательно нагревать до меньших температур из-за летучести аммиака (50—70° С). Однако при низких температурах осадки получаются худшего качества.

Пропускание газообразного аммиака через электролит может быть удовлетворительным методом добавления NH<sub>3</sub>. Чтобы уменьшить потери аммиака, ванну надо закрывать полой крышкой из нержавеющей стали, которая охлаждается водой. В крышке делаются дверцы, через которые загружаются детали. Такая ванна объемом 30 л требует только 1 л аммиачной воды в день.

Чтобы приготовить концентрированный раствор вольфрамата натрия в присутствии большого количества сульфата аммония, надо сперва ввести в раствор вольфрамата NH<sub>4</sub>OH и затем уже добавить сульфат аммония. Таким образом, можно приготовить стабильный раствор, содержащий 200 г/л Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O в присутствии 300 г/л (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Ванны для покрытия сплавами вольфрама не слишком чувствительны к примесям. Концентрация Zn, Sn и CrO<sub>3</sub> в несколько г/л не вредна. Металлы более положительные, чем металлы подгруппы железа, такие, как Cr, Cd и Pb, не должны присутствовать в концентрациях больших, чем 0,1 г/л. Чтобы предотвратить загрязнение ванны, которое может произойти при контакте медных и латунных деталей с аммиакатным раствором и его парами, детали должны покрываться первоначально тонким слоем кобальта из кислой ванны.

Некоторые серосодержащие соединения уменьшают содержание вольфрама в осадке или даже совсем прекращают разряд вольфрама. К ним относятся Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, KCNS, NH<sub>2</sub>CSNH<sub>2</sub>.

Нерастворимые аноды не рекомендуются, так как они окисляют органические, составляющие ванны. Продукты окисления вызывают внутренние напряжения в осадках. Нерастворимые аноды можно применять, если ванны подготовлены без органических комплексообразователей, например, для ванн Co—W. В этом случае будет происходить окисление на аноде кобальта.

Вольфрамовые аноды удовлетворительны для осаждения сплавов Ni—W и Co—W. Вольфрам переходит в рас-

твр со 100-процентным выходом по току, если рН поддерживается от 9 и выше и если применяются умеренные плотности тока. Вольфрамовые аноды легко пассивируются в ваннах Fe—W. В результате применения вольфрамовых анодов концентрация вольфрама повышается. Это изменяет состав осадка, уменьшает выход по току и может вызвать выпадение в осадок металлов группы железа. Вольфрам может быть удален из ванны периодическим применением кобальтовых анодов, как это указано ниже.

Вольфрамовые аноды растворяются удовлетворительно, однако кобальтовые аноды должны эксплуатироваться при таких низких плотностях тока (чтобы предотвратить пассивацию), что биметаллическая анодная схема не выполнима. Кроме того, шлам, образующийся на кобальтовых анодах, является причиной шероховатости осадков.

Проблема решается применением вольфрамовых анодов в процессе покрытия сплава, затем избыток вольфрама удаляется, а недостаток содержания кобальта пополняется работой ванны с кобальтовыми анодами и «холостыми» катодами.

Другой недостаток вольфрамовых анодов заключается в том, что их трудно получать в виде полос или стержней.

Для получения плотных ненапряженных осадков рекомендуется наложение переменного тока или же реверс. Можно применять также периодически прерывающийся постоянный ток (без тока 1 сек, с током 1,5 сек). При этом повышается блеск осадка.

Снятие недоброкачественных покрытий со стальных деталей производится анодно в растворе  $\text{NaCN}$ , содержащем 200 г/л при плотности тока 1—5 а/дм<sup>2</sup>, или в насыщенном аммиачном растворе  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  при плотности тока 8 а/дм<sup>2</sup>.

Последний раствор готовится насыщением разбавленной аммиачной воды (1 л крепкой аммиачной воды в 5—10 л воды) азотнокислым амmonием. Сплавы Ni—W снижаются в горячем растворе при плотности тока 25 а/дм<sup>2</sup>.

Для мелкомасштабных работ по нанесению вольфрамовых сплавов применяются сосуды из стекла, керамики, нержавеющей стали, полиэтилена. Вместо медных штанг, подвергающихся действию  $\text{NH}_3$ , должна применяться никелированная сталь.

На состав сплавов большое влияние оказывают условия электролиза.

Содержание вольфрама в осадке падает с увеличением общей концентрации металлов (при постоянном соотношении). Если применять в качестве комплексообразователя лимонную кислоту и ее соли, то получаются осадки с более высоким содержанием вольфрама, чем при применении других комплексообразователей.

Содержание вольфрама уменьшается с увеличением концентрации цитрата. С увеличением концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  содержание вольфрама в сплаве увеличивается. Как правило, с повышением плотности тока содержание вольфрама в осадке увеличивается, а выход по току падает.

Изменение рН и температуры мало влияет на состав осадка. При повышенных температурах выход по току достаточно велик и осадки получаются хорошего качества.

## 26. СПЛАВЫ МОЛИБДЕНА С МЕТАЛЛАМИ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

Молибденовые сплавы так же, как и вольфрамовые, употребляются в тех случаях, когда конструкция должна работать под нагрузкой при повышенной температуре. Свойства молибдена подобны свойствам вольфрама.

Молибден намного пластичнее вольфрама. Единственный недостаток применения молибдена при повышенных температурах — это его легкое окисление. Выше 800° С молибден реагирует с кислородом воздуха, образуя летучий окисел  $\text{MoO}_3$ , который не защищает молибден от дальнейшего окисления. Другое свойство, представляющее практический интерес, — это низкий коэффициент температурного расширения, равный  $4,82 \cdot 10^{-6} / 1^\circ \text{C}$ , между 0 и 100° С. По сравнению с другими металлами молибден имеет относительно высокий модуль эластичности, хорошую электро- и теплопроводность.

Молибден не подвергается действию большинства минеральных кислот, кроме азотной, которая быстро растворяет его. Он подвергается действию кипящей концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и некоторых других кислот в присутствии окислителей. Молибден сопротивляется воздействию многих расплавленных металлов.

Раствор щелочи не действует на молибден, но расплавленные щелочи в присутствии кислорода растворяют его. В соленой воде молибден тускнеет, но не корродирует.

Составы электролитов и режимы электролиза для осаждения сплавов молибдена

Сплав	Компонент	Количество в г/л	pH	T в °C	$D_K$ в а/дм <sup>2</sup>	Выход по току в %	Процент Mo в сплаве
	NiSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	4					
	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	30	10—10,5	25—40	7	37	25
	Сернокислая соль	200					
	KCl	75					
Mo—Ni	NiSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	4,9					
	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	25	10—10,5	25—70	5	44	19
	Лимоннокислый калий	70					
	KCl	75					
	Ni (в пересчете на металл)	3					
	Mo (в пересчете на металл)	15					
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	—				
	Аммиак (25%)	50 м.л./л					

Продолжение табл. 25

Сплав	Компонент	Количество в г/л	pH	T в °C	$D_K$ в а/дм <sup>2</sup>	Выход по току в %	Процент Mo в сплаве
	CoSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	13					
	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	3,9					
	Лимоннокислый натрий	84	10,5—11	26	10	72	13
	NaCl	7					
Mo—Co	Co (в пересчете на металл)	3					
	Mo (в пересчете на металл)	15	—				
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100					
	Аммиак (25%)	50 м.л./л					
Mo—Fe	FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	17					
	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	24	10,5				
	Лимоннокислый натрий	105					
	Fe (в пересчете на металл)	1					
	Mo (в пересчете на металл)	30	4—4,5	60	0,7—1	40—70	96—97
	Лимонная кислота	20					

П р и м е ч а н и е. Все электролиты корректируются аммиаком до получения требуемого значения pH.

Покрытия сплавами молибдена можно получить от серебристо-белого до черного цветов. Все сплавы тверды, хрупки и имеют трещины. На микрошлифах не видно неметаллических включений.

Все сплавы молибдена с металлами подгруппы железа растворяются разбавленной  $HNO_3$ , подвергаются легкому действию разбавленных  $HCl$  и  $H_2SO_4$ , но инертны в щелочах, кроме сплава  $Co-W$ , осажденного из пирофосфатной ванны. Сплав  $Fe-Mo$  не тускнеет после четырех месяцев пребывания в лабораторной атмосфере, тогда как сплав  $Co-Mo$  тускнеет вскоре после того, как вынут из ванны. Сплавы, осажденные из аммиачных электролитов, имеют большую химическую стойкость, чем сплавы, осажденные из пирофосфатных ванн. Сплавы, полученные из пирофосфатной ванны, содержат от 5 до 15% кислорода.

Рекомендуется применять аноды из сплава, содержащего 30% Mo, остальное — никель. Для лучшего растворения анодов в ванну надо вводить хлориды. Аналогичные рекомендации можно дать и для сплава  $Co-Mo$ .

Составы аммиачнокитратных и тартратных ванн приведены в табл. 25.

Цитратные ванны более устойчивы, чем тартратные.

## Г л а в а VIII. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ СЕРЕБРА

Серебро широко применяется в гальванической практике для защитно-декоративных целей. Главными достоинствами серебра являются его яркий блеск и высокая химическая стойкость.

Серебрение находит применение при изготовлении столовых приборов, ювелирных изделий, музыкальных инструментов, для повышения отражательной способности автомобильных фар, прожекторов, металлических зеркал и т. п. Высокая химическая стойкость серебра позволяет применять его для защиты химической аппаратуры от коррозии в агрессивных средах. Серебрение широко применяется в приборостроении и радиоэлектронике в связи с хорошей электропроводностью серебра. Недостатками серебра является малая твердость и износостойкость. Физико-механические свойства серебра можно улучшить, применяя вместо чистого серебра его сплавы.

## 27. СПЛАВЫ СЕРЕБРА С КАДМИЕМ И ЦИНКОМ

Электроосажденные сплавы тверже, чем литые. После отжига при  $400^\circ C$  твердость электроосажденных сплавов снижается.

Сплавы, содержащие цинк и кадмий, тускнеют несколько медленнее, чем чистое серебро, но все же их нельзя использовать для декоративных и защитных целей.

Сплавы серебро-кадмий, содержащие 6—12% серебра, могут быть использованы для покрытия подшипников, вместо кадмия. По своим свойствам этот сплав лучше, чем бabbит, так как он тверже и обладает меньшей текучестью.

Термические сплавы серебро-кадмий применяются для изготовления электрических контактов.

С этой точки зрения электролитический сплав  $Ag-Cd$  представляет значительный интерес в качестве износостойкого покрытия для электрических контактов, работающих на истирание. Контакты, работающие на истирание, должны обладать не только высокой износостойкостью и малым переходным сопротивлением, но должны быть стойкими в отношении атмосферной коррозии и воздействия различных промышленных газов ( $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $H_2S$  и др.).

Максимальная износостойчивость сплава наблюдается при содержании в сплаве 50—52% Ag.

Износостойкость этого сплава при истирании по никелю примерно в 6—8 раз больше износостойкости чистого серебра.

Сплавы, содержащие 10—30% Cd, мало отличаются по переходному сопротивлению от чистого серебра. При повышении содержания кадмия переходное сопротивление растет.

Удельное сопротивление покрытий  $Ag-Cd$  также растет с увеличением содержания кадмия в осадках, достигая максимума при 50% Cd. Электросопротивление этого сплава примерно в 5—6 раз больше, чем чистого серебра.

Легирование кадмием повышает сопротивление серебра потускнению при действии сернистых соединений. Уже в присутствии 15% Cd в сплаве сопротивление серебряных покрытий потускнению повышается в 3 раза по сравнению с чистым серебром. Сплавы, содержащие

75% Cd, практически не изменяют своей отражательной способности под действием сернистых соединений.

Составы ванн для нанесения сплава Ag—Cd приведены в табл. 26.

Составы электролитов и режимы электролиза для осаждения сплавов серебро—кадмий

Таблица 26

Состав электролита и режим электролиза	I	II	III	IV
Серебро цианистое AgCN в г/л	1,7	0,4	12,7	12
Кадмий цианистый Cd (CN) <sub>2</sub> в г/л	41	41	22	58
Калий цианистый KCN (свободный) в г/л	44	44	44	35
Натрий сернокислый Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O в г/л	—	—	—	40
Натрий углекислый Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> в г/л	10	10	10	—
Аммиак (25%) в мл/л	2	2	2	—
Никель сернокислый NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O в г/л	—	—	—	4
Сульфированное касторовое масло в мл/л	—	—	—	8
Плотность тока в а/дм <sup>2</sup>	1,7	1,7	0,5	1,0
Температура в °C	30	30	30	25
Содержание Cd в осадке в %	90	98	10	30

Аноды могут быть серебряные или из сплава того же состава, что и катодный осадок. Анодная плотность тока 1—1,5 а/дм<sup>2</sup>. На анодах из сплава богатого кадмием происходит контактное выделение серебра, которое можно устраниить повышением анодной плотности тока. Со временем, особенно при работе с нерастворимыми анодами, ванна стареет, в осадках увеличивается содержание кадмия и улучшается качество покрытия. Это вызвано тем, что нерастворимые аноды окисляют цианид и в ванне появляются органические соединения, благоприятно влияющие на катодный процесс.

Увеличение концентрации свободного цианида и повышение катодной плотности тока способствуют уменьшению содержания серебра в сплаве. Увеличение температуры электролита оказывает противоположное действие.

Необходимым условием для получения блестящих осадков является наличие тонковзвешенной эмульсии сульфированного касторового масла в электролите. Если эмульсия не образуется (масло всплывает на поверхность в виде прозрачного слоя), то покрытия получаются матовыми, пятнистыми.

В случае, когда происходит быстрое растворение масла с образованием прозрачного раствора, покрытия получаются блестящими, но темными, почти черными. Блескообразующее действие масла обнаруживается в присутствии сернокислого никеля. Сернокислый натрий вводится в электролит для стабилизации эмульсии.

Сплав серебро—цинк может быть получен из электролита следующего состава (г/л):

Серебро цианистое AgCN . . . . .	8
Цинк цианистый Zn (CN) <sub>2</sub> . . . . .	100
Натрий цианистый NaCN . . . . .	160
Едкий натр NaOH . . . . .	100

При плотности тока 0,3 а/дм<sup>2</sup> содержание цинка в сплаве равно 18%. Плотные осадки получаются только толщиной в несколько микрон. Для удаления металлических примесей в ванну должен добавляться сульфид натрия.

Аноды из сплава вытесняют серебро из раствора. Контактное выделение серебра на анодах идет даже во время электролиза, что в некоторой степени может быть причиной образования плохих осадков на катоде, поэтому следует применять аноды из чистого серебра.

## 28. СПЛАВЫ СЕРЕБРО—СУРЬМА И СЕРЕБРО—ВИСМУТ

Для гальванического покрытия электрических контактов весьма перспективным является сплав Ag—Sb, содержащий 2—3% Sb. Даже следы сурьмы в осадке заметно увеличивают твердость. Максимум твердости соответствует содержанию 6—7% Sb в сплаве.

Износстойкость пары сплав—никель возрастает по мере увеличения содержания сурьмы в сплаве, в то время как износстойкость пары сплав—сплав имеет максимум при 2,5% Sb в сплаве. Характерно, что даже при наличии следов сурьмы при трении серебра по никелю

полностью отсутствуют налипание и наплывы, свойственные чистому серебру.

С увеличением содержания Sb в осадке электрическое сопротивление растет почти линейно и при содержании 9,6% Sb почти в 10 раз больше, чем для чистого серебра. Переходное сопротивление покрытий Ag—Sb с повышением содержания сурьмы заметно увеличивается. По коррозионной стойкости сплавы, содержащие до 8% Sb, не обладают особыми преимуществами по сравнению с чистым серебром.

Блестящие осадки получаются, если в сплаве содержится 3—12% сурьмы. Покрытия с высоким содержанием сурьмы хрупки, поэтому ее должно быть не более 7%. Такие осадки имеют некоторую пластичность и удовлетворительный блеск.

Сплавы Ag—Sb можно получить из электролитов следующего состава (в г/л):

	I	II	III	IV
Серебро цианистое AgCN	30	30	30	37
Калий сурьмяновиннокислый K(SbO)C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ·1/2H <sub>2</sub> O	30	36	36	14
Калий цианистый KCN	30	45	50	60
Калий едкое KOH	3	5	5	—
Сегнетова соль KNaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	20	250	250	50
Поташ K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10	10	10	30
Плотность тока в а/дм <sup>2</sup>	2—4	3	7	0,5
Температура в °C	25	20	20	20
Содержание Sb в осадке в %	1,5—2	3	11	До 2

Вместо тартратов можно вводить в ванну глицерин, сорбитол или эритрол, которые не уменьшают кроющую способность ванны в противоположность тартрату. В качестве анодов используют серебро.

Покрытия сплавом Ag—Bi плотные и могут осаждаться любой толщины. Электроосажденные сплавы тверже лихих. После термообработки при 500° С твердость снижается.

Сплав Ag—Bi находит применение в радиотехнической промышленности. В частности, электролитическое осаждение сплава Ag—Bi на молибденовые испарители при изготовлении передающих телевизионных трубок типа суперортоник более технологично, чем раздельное осаждение этих металлов.

Для осаждения этого сплава в серебряный электролит добавляется комплексная соль висмута, которая получается при растворении основной азотнокислой соли висмута BiONO<sub>3</sub> в смеси K<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> и KOH. Состав ванны: Ag — 25 г/л, Bi — 15 г/л, K<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> — 35 г/л, KOH — 25 г/л, KCN — 20—100 г/л. Плотность тока 1—10 а/дм<sup>2</sup> при энергичном перемешивании. Температура электролита 18—25° С.

## 29. СПЛАВЫ СЕРЕБРА СО СВИНЦОМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ

Литые сплавы Ag—Pb, Ag—In и Ag—Tl применяются как антифрикционные материалы в тяжелых условиях работы (большое число оборотов вала, высокие удельные давления). Хорошими антифрикционными свойствами обладают сплавы, содержащие 0,4—3% Pb. Сплав Ag—Pb как подшипниковый материал предпочтительнее чистого серебра и сплава Cu—Pb. Электроосажденный сплав Ag—Pb, содержащий 2% Pb, имеет небольшую скорость кавитационной эрозии в смазочном масле. Электросопротивление сплава быстро растет с увеличением содержания свинца. После отжига сопротивление снижается, причем максимальное снижение электросопротивления происходит, если сплав отожжен при 200° С.

Сплавы, непосредственно осажденные на сталь, имеют плохое сцепление. Чтобы улучшить сцепляемость, необходимо применять высокоцианистые ванны предварительного меднения и серебрения.

Сплавы Ag—Pb можно получить из следующих электролитов (в г/л):

	I	II
Серебро (в пересчете на металл)	26—30	105
Свинец (в пересчете на металл)	1—5	4
Калий цианистый (свободный) KCN	15—20	75
Сегнетова соль KNaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	40	100
Калий едкое KOH	3	10
Плотность тока в а/дм <sup>2</sup>	0,5	5—10
Температура в °C	18—25	35—50
Содержание Pb в сплаве в %	0,4—3	8

Свинец вводится в электролит в виде основной уксуснокислой соли. Увеличение концентрации цианида повышает содержание свинца в сплаве. Влияние щелочи

противоположно. Перемешивание уменьшает содержание свинца в сплаве.

Для того чтобы цианистотартратные ванны были устойчивы, необходимо поддерживать определенное соотношение между концентрациями щелочи и сегнетовой соли. Через 5—6 недель работы на дне ванны появляется осадок солей свинца.

Аноды применяются раздельные, плотность тока на свинце и серебре 5 и 30  $a/dm^2$  соответственно.

Составы ванн для осаждения сплавов Ag—In приведены в табл. 27.

Цианистый комплекс индия можно готовить растворением в KCN гидроокиси или хлорида индия. С увеличением плотности тока и концентрации цианида содержание серебра в осадке уменьшается.

Сплавы Ag—Tl можно получить из ванн, приведенных в табл. 28.

Содержание таллия в осадке уменьшается с увеличением плотности тока. Хорошие осадки получаются при

Составы электролитов и режимы электролиза для осаждения сплавов серебро—индий

Таблица 27

In в г/л	Ag в г/л	KCN (свободный) в г/л	Глюкоза в г/л	$D_K$ в $a/dm^2$	% In в сплаве
2,8	10	15	—	0,5	3,5
19	24	50	9	1,5	4—11
25	3,4	75	12	0,5	35
28	3,6	32	14	0,3	60

Таблица 28

Составы электролитов и режимы электролиза для осаждения сплавов серебро—таллий

Компонент в г/л					$D_K$ в $a/dm^2$	% Tl в сплаве
AgCN	Tl ( $ClO_4$ ) <sub>3</sub>	Tl <sub>2</sub> ( $SO_4$ ) <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KCN		
60	13	—	38	75	0,54	5
40	—	7,5	30	45	0,60	8

низких плотностях тока и малом содержании таллия в осадке.

Твердость электроосажденного сплава Ag—Tl почти такая же, как и у чистого серебра, тогда как у сплавов Ag—Pb и Ag—In вдвое больше.

Сплав, содержащий 2,1% Tl, умеренно прочен и ковок. Электролитический сплав может применяться как подшипниковый материал наравне с литым сплавом.

### 30. СПЛАВ СЕРЕБРО—МЕДЬ

Гальванический сплав Ag—Cu получил применение в технике в качестве контактного покрытия, в гальванопластике в качестве подслоя под эмаль и вместо чистого серебра для покрытия ювелирных изделий, так как он тверже и более износостойкий.

Компактные осадки Ag—Cu получаются из цианистого электролита лишь при большой концентрации металлов в растворе. Для получения сплава, содержащего 5—8% Cu, рекомендуется следующий состав электролита (в г/л):

	Ванна № 1	Ванна № 2
Серебро (в пересчете на металл)	50	180
Медь (в пересчете на металл)	40	36
Калий цианистый (общий)	—	180
Калий цианистый (свободный)	50—70	—
Едкий натр NaOH	15	15
Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	—	2
Калий углекислый $K_2CO_3$	20	5
Катодная плотность тока в $a/dm^2$	0,5—1,0	0,2—0,5
Выход по току в %	95	60—70
Температура в °C	20	18—25

Электролит № 2 предназначается для покрытий в колокольных и барабанных ваннах.

Добротаственные сплавы Ag—Cu можно получить из пирофосфатных электролитов.

Рекомендуемый состав электролита следующий (в г/л):

Серебро	6—7
Медь	14—15
Калий пирофосфорнокислый (свободный) $K_4P_2O_7$	100

Процесс осаждения ведется при плотности тока 0,5—0,7  $a/dm^2$  и температуре 18—25° С с выходом по току 95%.

В этих условиях осаждаются сплавы, содержащие 5—8% Cu.

Сплавы характеризуются очень прочным сцеплением с нержавеющей сталью 1Х18Н9Т.

### 31. СПЛАВ СЕРЕБРО—ОЛОВО

Сплавы Ag—Sn обладают большим сопротивлением к потускнению, чем чистое серебро.

Сплав, содержащий 10—15% Sn, можно получить из электролита следующего состава (в г/л):

Серебро (в пересчете на металл)	4
Олово (в пересчете на металл)	32
Едкий натр NaOH . . . . .	50
Натрий цианистый NaCN . . . . .	80

Плотность тока 0,2 а/дм<sup>2</sup>, температура 50° С.

### 32. СПЛАВ СЕРЕБРО—ПАЛЛАДИЙ

Сплав Ag—Pd по физико-механическим свойствам не уступает сплаву Ag—Sb, а с точки зрения коррозионной стойкости превосходит. Износостойкость покрытий серебром с добавкой палладия в 5—10 раз выше чистого серебра.

Удельное сопротивление покрытий при содержании 3—5% Pd примерно в 3 раза больше сопротивления чистого серебра. Переходное сопротивление по сравнению с чистым серебром увеличивается в 1,5—2 раза. Особым преимуществом осадков Ag—Pd при истирании является отсутствие наплыпов, что особенно ценно для контактов.

Оптимальный состав цианистого электролита (в г/л) для осаждения сплава Ag—Pd:

Серебро (в пересчете на металл)	17
Палладий (в пересчете на металл)	5
Калий цианистый (свободный) KCN	75
Калий углекислый K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20

Плотность тока 1 а/дм<sup>2</sup>, температура 20° С. Аноды — серебро.

Сплав с высоким содержанием палладия можно получить из литийхлористого электролита.

Однако в связи с большой агрессивностью этого электролита осаждение сплава может производиться лишь на подслой серебра [1].

## Глава IX. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ ЗОЛОТА

Сплавы золота широко применяются для декоративной отделки ювелирных изделий. Уже незначительные присадки меди, серебра, никеля, кадмия, сурьмы и других металлов изменяют цвет осадка.

Для электронного оборудования, ракет, фотопечатающих устройств и ядерных реакторов необходимы толстые, твердые, износостойкие золотые покрытия.

Осаждение золота и золотых сплавов производится из цианистых, реже из железистосинеродистых электролитов. Так как ванны золочения содержат малые количества золота, то осаждение часто ведется на предельном токе. Применяемые плотности тока в большинстве случаев низки, около 0,1 а/дм<sup>2</sup>, но иногда работают и при 1—4 а/дм<sup>2</sup>. Для очень тонких покрытий часто указывают напряжение на ванне вместо катодной плотности тока.

### 33. ДЕКОРАТИВНЫЕ СПЛАВЫ ЗОЛОТА

В настоящее время получены сплавы золота с Ag, Cu, Ni, Co, Cd, Sn, Pb и As. Сплавы применяются для окрашивания не только дешевых ювелирных изделий, но также и цельнозолотых украшений. Время осаждения коротко, от нескольких секунд до минуты, соответственно покрытия получаются очень тонкими от 0,02 до 0,2 мкм. Содержание золота колеблется от 75 до 90%. Так как покрытия очень тонкие, то они не полируются.

Медь — единственный металл, который дает сплав красноватого оттенка. Все другие металлы — Ni, Ag, Cd, Pb, Pt, Sn — придают сплаву светлый оттенок, а в значительных количествах — белый. Например, минимальные количества металлов, которые делают золотой сплав белым: Ag — 70%, Sn — 3%, Ni — 15%.

Время осаждения может влиять как на состав осадков, так и на цвет. Тонкие осадки могут иметь иной состав

Составы электролитов и режимы электролиза  
для осаждения золота и сплавов золота различных цветов

№ ванны	Компонент	Количество в г/л	$D_K$ в а/дм <sup>2</sup>	Т в °C	Цвет покрытия
1	K [Au (CN) <sub>2</sub> ] KCN	3 15	0,1—0,5	70	Желтый
2	K [Au (CN) <sub>2</sub> ] KCN $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	0,9—1,8 3—15 15—30	—	60—70	Золотой
3	K [Au (CN) <sub>2</sub> ] CuCN KCN $\text{K}_4 [\text{Fe} (\text{CN})_6]$	3,8 2,3 7,5 30	2	70	Розовый
4	K [Au (CN) <sub>2</sub> ] $\text{Ni} (\text{CN})_2$ CuCN KCN $\text{K}_2\text{CO}_3$	2,7 0,9 0,25 15 25	0,1	60	Красный
5	K [Au (CN) <sub>2</sub> ] CuCN $\text{Ni} (\text{CN})_2$ $\text{PdCl}_2$ KCN $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	0,37 0,5 3 5 3 60	—	60	«Загар»
6	Au (в виде гремучего золота) $\text{K}_2 [\text{Zn} (\text{CN})_4]$ KCN	2 50 15	100	70	Сиреневый —

по сравнению с толстыми, потому что первые осаждаются из менее обедненного прикатодного слоя. Поэтому содержание золота в тонких осадках больше, чем в толстых. Необходимо тщательно следить за временем при получении окрашенных сплавов золота.

Составы электролитов для осаждения декоративных сплавов золота приведены в табл. 29.

Присутствие фосфат-иона в ванне приводит к осаждению блестящих сплавов Au—Cu.

Для пополнения содержания металлов в ванне применяются аноды из золота и золотых сплавов. Часто применяют нерастворимые аноды. Растворимые аноды любого типа обычно растворяются с большим выходом по току, чем катодный выход по току, следовательно, содержание металла в ванне увеличивается. Кроме того, применение растворимых анодов требует, чтобы время от времени добавлялся в ванну второй компонент. Лучше всего применять аноды из нержавеющей стали. Аноды из графита неудовлетворительны. Рекомендуется также совместное применение растворимых и нерастворимых анодов. Содержание металлов доводится до требуемой величины добавлением концентратов. Чтобы удалить карбонат, добавляют цианид бария. Для предотвращения защелачивания ванны при осаждении сплава Au—Cu медь добавляется в электролит в виде кислого раствора  $\text{CuSO}_4$  или  $\text{Cu} (\text{CH}_3\text{COO})_2$  с pH 2—5.

Тонкие осадки золота различных оттенков желтого цвета могут быть получены из чисто золотых ванн путем изменения содержания солей или условий электролиза. Соосаждение с другими металлами делает возможным лучше контролировать оттенок желтого и позволяет получать осадки в широком интервале оттенков. При декоративном золочении насчитывают более десяти хорошо выраженных оттенков желтого между чистым золотом и «белым» золотом. Кроме того, желтые покрытия обладают большей твердостью и износостойкостью и более экономичны из-за низкого содержания золота. Обычно для получения желтых осадков, имеющих вид золота, в ванну добавляют соли никеля (ванна № 13). Если золото осаждается на блестящий никель, то добавление в ванну 0,3 г/л никеля улучшает внешний вид осадка и уменьшает процент брака.

Продолжение табл. 29

№ ванны	Компонент	Количе- ство в г/л	$D_K$ в $\text{a}/\text{dm}^2$	$T$ в $^{\circ}\text{C}$	Цвет покрытия
7	K [Au (CN) <sub>2</sub> ]	3,8			
	AgCN	1,1	1	—	
	KCN	75			Зеленый
8	K [Au (CN) <sub>2</sub> ]	4			
	AgCN	0,22			
	CdO	0,44	0,1	55	
	KCN	15			Зеленый
9	K [Au (CN) <sub>2</sub> ]	3			
	K [Ag (CN) <sub>2</sub> ]	3			
	Na <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>	2,5	2	70	«Античный»
	KCN	7,5			
10	K [Au (CN) <sub>2</sub> ]	7,5			
	K <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	86			
	KOH	22	2	70	
	KCN	15			Белый
11	K [Au (CN) <sub>2</sub> ]	0,9			
	K <sub>2</sub> [Ni (CN) <sub>4</sub> ]·H <sub>2</sub> O	4—8			
	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	15—22	3,2—5,4	70	
	KCN	7,5—15			Белый
12	K [Au (CN) <sub>2</sub> ]	18			
	Cu	2,5			
	Zn	2	2,5	60	
	Ni	2			Розовый блестящий
	K	5			

Продолжение табл. 29

№ ванны	Компонент	Количе- ство в г/л	$D_K$ в $\text{a}/\text{dm}^2$	$T$ в $^{\circ}\text{C}$	Цвет покрытия
13	K [Au (CN) <sub>2</sub> ]	3,8			
	K <sub>2</sub> [Ni (CN) <sub>4</sub> ]·H <sub>2</sub> O	0,25			
	K <sub>4</sub> [Fe (CN) <sub>6</sub> ]	30	2	70	
	KCN	15			Желтый
14	K [Au (CN) <sub>2</sub> ]	1,2—2,4			
	K <sub>2</sub> [Cu (CN) <sub>3</sub> ]	1,7—13			
	K [Ag (CN) <sub>2</sub> ]	0,1—1			
	K <sub>2</sub> [Ni (CN) <sub>4</sub> ]·H <sub>2</sub> O	4	1—15	55—70	
	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	15			
	KCN	0,1—15			

Из-за твердости и износостойкости сплава Au—Ni его иногда используют как промежуточное покрытие, поверх которого осаждается цветное золото. Такое комбинированное покрытие наиболее легко сохраняет первоначальный цвет изделия, если верхний слой цветного золота полностью сотрется.

Другой метод получения различных оттенков желтых и бледно-желтых сплавов заключается в том, что в ванну для осаждения сплава Au—Cu, дающую розовые осадки, вводятся соли серебра, никеля или кадмия, которые делят осадок более белым. Преимущество этого типа ванн в том, что можно получать осадки с более низким содержанием золота. Осадки менее дороги, но имеют и меньшую коррозионную стойкость. Примером этого типа ванн служит ванна № 14, покрытия из которой получили название «золото Гамильтона».

По мере того как медь добавляется в ванну золочения, цвет осадка становится более розовым и в конце концов становится красным, когда содержание меди в осадке достигнет 20 %. Изменение цвета совершается быстро, если сплавы осаждаются из ванны, содержащей только медь и золото. При введении в ванну серебра, никеля, палладия

дия, кадмия это изменение протекает более постепенно. Увеличение концентрации цианида делает осадок более желтым из-за того, что это тормозит осаждение меди в большей степени, чем золота. Увеличение температуры ванны делает осадок более розовым, так как облегчает разряд меди по сравнению с золотом.

В настоящее время получают распространение кислые электролиты золочения, которые имеют pH 3—6 и в большинстве случаев дают блестящие покрытия, особенно при добавке малых количеств других металлов, таких как Ni, Co, Zn, Sn. Требуемая кислотность поддерживается добавкой органических кислот — лимонной, винной и др. Свободный цианид отсутствует. Их приготовление и составы приводятся в [10].

### 34. СПЛАВ ЗОЛОТО—МЕДЬ

Покрытия сплавом Au—Cu толщиной 2—3 мк получаются из ванны гладкими и легко полирующимися.

Электроосажденные сплавы имеют более красный цвет, чем литье. Твердость гальванических сплавов примерно такая же, как у литых и катаных того же состава. Твердость сплавов изменяется с составом и имеет максимум при содержании в сплаве 55% Au. Сплавы имеют большую износостойкость, чем чистое золото, причем после нагрева до 300° С она значительно возрастает. Присутствие в сплаве 10% Cu повышает износостойкость покрытия в 1,5 раза. Для сплава, содержащего 30—40% Cu, износустойчивость возрастает в 3—4 раза.

Электроосажденные сплавы Au—Cu имеют необычно высокое электросопротивление. После термообработки сопротивление падает, но все еще остается выше, чем у литых сплавов.

Сплавы, содержащие не более 10—15% Cu весьма устойчивы в атмосфере сероводорода. По своим физико-механическим свойствам эти сплавы могут быть использованы в ряде отраслей техники как для защитнодекоративных целей, так и для повышения износостойкости электрических контактов. Для повышения коррозионной стойкости сплавов Au—Cu, их нужно нагреть до 300° С, чтобы перевести в твердый раствор.

Составы ванн для осаждения сплавов Au—Cu приведены в табл. 30. Все ванны представляют собой разбавленные цианистые электролиты. Концентрация золота

Таблица 30

Составы электролитов и режимы электроосаждения для осаждения сплавов золото—медь

№	K [Au (CN) <sub>2</sub> ]	Cu	Компонент в г/л		Добавки	$D_{\text{K}}^{\text{v}}$ в $a/\delta M^2$	$T$ °C	% Au сплава
			Общий	Свободный				
1	2,7	CuCN	12	38	18	—	0,5	62
2	5,7 AuCl <sub>3</sub>	CuCO <sub>3</sub>	8,5	20	—	—	0,5	25
3	1,5	K [Cu (CN) <sub>2</sub> ]	31	4,5	—	—	0,5	70
4	3,0	CuCN	14	33	11	CS (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,7	1,5
5	3,0	CuCN	6	28	19	CS (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,7	1,0
6	1,15	K [Cu (CN) <sub>2</sub> ]	34	9,8	—	—	—	0,5
7	2,7	CuCO <sub>3</sub>	13,3	27	—	—	—	0,5
8	5,8	K [Cu (CN) <sub>2</sub> ]	12,1	—	1,5	$\text{Na}_2\text{SO}_3$ $\text{H}_3\text{PO}_4$ до pH 7,4	10	0,1
9	12	K <sub>2</sub> [Cu (CN) <sub>3</sub> ]	130	(CN/Cu=2,1)		KNaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	10	0,5
10	6	K <sub>2</sub> [Cu (CN) <sub>3</sub> ]	110	(CN/Cu=2,38)		Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	10	0,5
11	6	K <sub>2</sub> [Cu (CN) <sub>3</sub> ]	115	(CN/Cu=2,25)		Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	10	0,5

обычно несколько граммов на литр, и выход по току соответственно низок, обычно не выше 60%. С увеличением концентрации цианида содержание золота в осадке возрастает, а выход по току падает. Повышение плотности тока снижает содержание золота в осадке.

Перемешивание и повышение температуры вызывают противоположное действие.

Электролиты, содержащие избыток свободного цианида, не могут обеспечить получение качественных покрытий толщиной более 3 мкм. Осадки получаются рыхлые, шерховатые и для получения покрытий большей толщины требуется ряд промежуточных полировок, повышающих расход золота и значительно увеличивающих трудоемкость операций.

В часовой, приборостроительной и ювелирной промышленности внедрен процесс осаждения блестящих покрытий Au—Cu толщиной до 20 мкм без промежуточного крацевания и полирования.

Электролит (ванна № 8) содержит незначительный избыток свободного цианида; снижение щелочности электролита производится введением однозамещенных фосфатов или фосфорной кислоты. Процесс ведется при повышенной температуре. Особенностью процесса толстослойного золочения является использование вращающихся подвесок.

Для снятия покрытия Au—Cu рекомендуется анодное растворение в  $H_2SO_4$  (уд. в. не менее 1,83) при плотности тока 3—7 а/дм<sup>2</sup>. Конец процесса определяется по скачку напряжения от 4 до 12 в и падению силы тока до нуля.

В качестве материала катода применяется свинец. Для полного извлечения золота из электролита необходимо последний вылить в воду, объем которой в несколько раз превышает объем электролита.

Для придания блеска осадкам часто вводят в ванну органические добавки. При осаждении сплава в присутствии тиомочевины (ванны № 4 и 5) содержание меди в осадке увеличивается. Осадки получаются блестящие, а при перемешивании даже зеркальные без нагаров по краям.

### 35. СПЛАВ ЗОЛОТО—СЕРЕБРО

Термически приготовленный сплав Au—Ag, содержащий 8% Ag (40 мкм), наносится поверх палладия для электрических контактов низкого давления. Гальванические

Таблица 31

Составы электролитов и режим электролиза для осаждения сплавов золото—серебро

№ ван-	K [Au(CN) <sub>2</sub> ]	K [Ag(CN) <sub>2</sub> ]	Компонент в г/л		$D_K$ в а/дм <sup>2</sup>	$T$ °C	% Au в сплаве			
			Добавки							
			Общий	Свобод- ный						
1	10	1,1	22	22	—	—	3—4			
2	15	0,9	20	20	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	30	0,3			
3	2	0,75	—	4	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5 20 5	1—2			
4	10	2,0	21	—	—	—	0,5			
5	21	14	—	0	—	—	18			
					—	—	72			
					—	—	20			
					—	—	15—52			

сплавы применяются в производстве печатных схем, так как осаждаются при комнатной температуре и малом содержании свободного цианида, что имеет немаловажное значение при работе с пластмассами. Такие осадки при толщине 1—1,5 мкм устойчивы при травлении печатных схем.

Окраска сплава — зеленоватая или желто-зеленая и зависит от соотношения компонентов.

Составы ванн приведены в табл. 31. Для осаждения сплава Au—Ag обычно прибавляют к золотому электролиту некоторое количество соли K<sub>1</sub>[Ag(CN)<sub>2</sub>] до тех пор, пока при установленной плотности тока не будет достигнут необходимый результат. В ванне должно находиться в 5—20 раз меньше серебра, чем золота. Разбавление ванны приводит к увеличению содержания золота в осадке. Увеличение концентрации KCN от 0 до 8 г/л приводит к повышению содержания золота в сплаве, дальнейшее увеличение мало сказывается на составе осадка. Содержание золота в сплаве увеличивается с плотностью тока. При повышенных температурах осадки получаются более пластичными.

Перемешивание увеличивает содержание серебра в осадке.

### 36. СПЛАВ ЗОЛОТО—НИКЕЛЬ

Малые количества никеля резко увеличивают твердость осадков золота. Одновременно с повышением твердости увеличивается износостойкость. Уже при содержании в сплаве 0,3—0,4% Ni износостойкость сплава повышается более чем в 1,5 раза. Сплавы Au—Ni, содержащие десятые доли процента никеля, могут быть использованы в качестве износостойких защитнодекоративных покрытий. Сплавы с более высоким содержанием никеля (до 2%) применяются в электротехнике для защиты серебряных контактов (в случае покрытия серебряного контакта чистым золотом серебро диффундирует в покрытие и изменяет его физико-химические свойства). Сплавы Au—Ni могут быть осаждены из следующего электролита (в г/л):

Золото в виде K[Au(CN) <sub>2</sub> ]	2—6
Никель в виде K <sub>2</sub> [Ni(CN) <sub>4</sub> ]	8—14
Цианистый калий KCN (свободный)	15—16
Поташ K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	30

Плотность тока в а/дм <sup>2</sup>	0,2—2
Температура в °C	60—70
Выход по току в %	30—60
Содержание Au в осадке в %	~99

Увеличение концентрации K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и KCN существенно не влияет на состав осадка, но снижает выход по току.

Для получения сплавов золота с более высоким содержанием никеля применяют пирофосфатноцианистые электролиты, в которых золото при их приготовлении вводится в виде цианистого комплекса, а никель в виде пирофосфатного. Для получения сплава Au—Ni, содержащего 10—15% Ni и находящего применение для покрытия электрических контактов, рекомендуется следующий состав электролита (в г/л):

Золото . . . . .	0,8—1,7
Никель . . . . .	1,8—2,0
Сегнетова соль KNaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	50—60
Калий пирофосфорникислый K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	50—100

Процесс осуществляется при температуре с 50—60° С, плотности тока 0,5 а/дм<sup>2</sup> с выходом по току 20—30%.

Аналогичным образом может быть получен сплав золота с кобальтом [10].

### 37. СПЛАВ ЗОЛОТО—СУРЬМА

Сплав Au—Sb применяется при производстве транзисторов. При этом содержание сурьмы не должно превышать 0,5—1%, так как иначе при пайке с германиевой пластинкой образуется хрупкий тройной сплав, который легко растрескивается. Наиболее хорошие результаты дают сплавы, содержащие 0,3% Sb и менее.

Этот сплав весьма перспективен также для покрытия электрических контактов. Износостойкость сплава, содержащего 1,5% Sb, увеличивается в 15 раз по сравнению с чистым золотом (при истирании по никелю).

Золотосурьмяный сплав можно получить из следующего электролита (в г/л):

Золото (в пересчете на металл) . . . . .	3
Калий сурьмяновиногородский K(SbO)C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ×	
× $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O . . . . .	0,05
Калий цианистый (свободный) KCN . . . . .	15
Плотность тока в а/дм <sup>2</sup> . . . . .	0,2
Температура в °C . . . . .	65

Для повышения прочности сцепления сплава с основой рекомендуется сплав, содержащий 1,5% Sb, подвергать термообработке при температуре 200° С. Такая обработка улучшает также декоративный вид покрытия.

## Глава X. АНАЛИЗЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ПОКРЫТИЙ

### 38. АНАЛИЗ ЦИАНИСТОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВА МЕДЬ—ЦИНК

#### Определение цинка

5 мл электролита помещают в коническую колбу на 250 мл, добавляют 100 мл воды, 1 мл раствора формалина (1 : 3), 15 мл буферного раствора с pH 9—10 (54 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 350 мл 25%  $\text{NH}_4\text{OH}$  растворяются в литре воды), щепотку хромогена черного и титруют 0,1 н. раствором трилона Б до перехода окраски из вишневой в сиюю

$$\text{Zn} = \frac{aT_{\text{Zn}} 1000}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — количество раствора трилона Б, затраченного на титрование в мл;

$n$  — количество электролита, взятого для титрования в мл;

$T_{\text{Zn}}$  — титр раствора трилона Б, выраженный в г Zn; (теоретический титр 0,1 н. раствора  $T_{\text{Zn}} = 0,003268$ ).

#### Определение меди

Содержание меди определяется по разности после титрования трилоном Б суммы цинка и меди.

5 мл электролита переносят в стаканчик на 100 мл, приливают 5 мл серной кислоты (1,84), 10—15 капель  $\text{HNO}_3$  (1,4) и кипятят до полного разложения сегнетовой соли, полнота которого определяется по исчезновению

черной взвеси обугленных частиц. Если после появления паров  $\text{SO}_3$  раствор не светлеет, то в пробу, охлажденную до 50—70° С, осторожно добавляют  $\text{HNO}_3$  и опять кипятят. После такой обработки пробу упаривают почти досуха для удаления избытка  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , охлаждают, разбавляют водой и переносят в мерную колбу на 250 мл, доводят раствор до метки и перемешивают. Для титрования суммы меди и цинка берут аликвотную часть раствора (50 мл), нейтрализуют раствор 10%  $\text{NaOH}$  в присутствии метилоранжа (2 капли), добавляют щепотку мулексида и аммиак до появления желто-зеленого окрашивания и запаха и титруют 0,1 н. раствором трилона Б до перехода окраски в фиолетовую.

$$\text{Cu} = \frac{aT_{\text{Cu}} 1000}{n} - 0,972 A \text{ г/л},$$

где  $a$  — количество раствора трилона Б, затраченного на титрование суммы меди и цинка, в мл;

$n$  — количество электролита, взятого для титрования, в мл;

$A$  — содержание цинка в электролите в г/л;

0,972 — коэффициент пересчета Zn на Cu;

$T_{\text{Cu}}$  — титр раствора трилона Б, выраженный в г Cu (теоретический титр 0,1 н. раствора  $T_{\text{Cu}} = 0,003177$ ).

#### Определение свободного цианида

5 мл электролита в конической колбе на 250 мл разводят водой до 50 мл, приливают 10 мл 10% раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и титруют 0,1 н. раствором  $\text{AgNO}_3$  до появления мутти

$$\text{KCN} = \frac{a \cdot 130}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — количество раствора  $\text{AgNO}_3$ , затраченного на титрование, в мл;

н. — нормальность раствора  $\text{AgNO}_3$ ;

$n$  — количество электролита, взятого для титрования, в мл;

130 — коэффициент пересчета на KCN (для  $\text{NaCN} = 98$ ).

## Определение свободной щелочи

5 мл электролита в конической колбе на 250 мл разбавляют водой до 50 мл, приливают 0,1 н. раствор  $\text{AgNO}_3$  в количестве, равном затраченному на определение цианида с небольшим избытком, 50 мл 10%  $\text{BaCl}_2$ , 5—10 капель тимолфталеина и титруют 0,1 н. раствором  $\text{HCl}$  до исчезновения синей окраски

$$\text{NaOH}_{\text{св}} = \frac{a \cdot n \cdot 40}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — количество раствора  $\text{HCl}$ , идущего на титрование, в мл;

н. — нормальность раствора  $\text{HCl}$ ;

$n$  — количество электролита, взятого на титрование, в мл;

40 — коэффициент пересчета на  $\text{NaOH}$  (для  $\text{KOH}$  — 56).

## Определение карбонатов

К 10 мл электролита добавляют около 1 мл 25%  $\text{NH}_4\text{OH}$ , разбавляют до 50 мл, нагревают до кипения и добавляют избыток 10%  $\text{BaCl}_2$  (20—50 мл). Осадок отстаивают, отфильтровывают, промывают горячей водой и растворяют в избытке титрованного раствора  $\text{HCl}$  (0,1 н. раствор). Избыток кислоты обратно оттитровывают щелочью в присутствии метилоранжа

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{(a - b) \cdot n \cdot 53}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — количество раствора  $\text{HCl}$ , прилитого для определения, в мл;

$b$  — количество раствора  $\text{NaOH}$ , затраченного на обратное титрование, в мл;

$l$  — соотношение между растворами кислоты и щелочи;

н. — нормальность раствора  $\text{HCl}$ ;

53 — коэффициент пересчета на  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;

$n$  — количество электролита, взятого для определения, в мл.

## Определение сегнетовой соли

5 мл электролита разбавляют водой до 100 мл, добавляют 2 капли фенолфталеина и 1% раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по каплям до исчезнования розовой окраски. Затем по каплям добавляют 10% раствор  $\text{AgNO}_3$  до перехода окраски из белой в серую. Смесь разбавляют водой в мерной колбе до 250 мл, перемешивают, отстаивают и фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу. Затем на титрование берут 50 мл фильтрата, добавляют 5 мл 20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 5 г  $\text{MnSO}_4$  и 100 мл воды, нагревают до 70°С и при перемешивании медленно добавляют 20 мл 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ . Через 5 мин охлаждают, добавляют 2 г  $\text{KJ}$  и титруют 0,1 н. раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в присутствии крахмала до исчезновения синей окраски.

Содержание сегнетовой соли (в г/л) подсчитывается по формуле

$$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 47 (\text{a} \cdot \text{n} \cdot \text{KMnO}_4 - b \cdot \text{n} \cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \text{ г/л},$$

где  $a$  — количество  $\text{KMnO}_4$ , взятого для определения, в мл;

$b$  — количество  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , идущее на титрование, в мл;

н. — нормальность растворов  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;

47 — коэффициент пересчета на сегнетову соль.

## Определение состава покрытия

Навеску покрытия 0,2—0,3 г растворяют в стакане на 100 мл в 1—2 мл  $\text{HNO}_3$  (1 : 1), добавляют 1 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1,84) и выпаривают почти досуха. Остаток растворяют в воде, переливают в мерную колбу на 250 мл, добавляют воды до метки и перемешивают. Для определения цинка берут 50 мл полученного раствора, прибавляют аммиак до появления запаха, 10 мл буферного раствора и вводят по каплям 20% раствор  $\text{KCN}$  до обесцвечивания пробы и еще избыток 2—3 мл. Затем добавляют 5 мл формалина (4% раствор) для разрушения комплекса цинка и титруют цинк 0,02 н. раствором трилона Б в присутствии хромогена черного до перехода вишневой окраски в синюю.

Содержание цинка в покрытии определяется по формуле

$$\text{Zn} = \frac{aT_{\text{Zn}} \cdot 100}{b} \%,$$

где  $a$  — количество раствора трилона Б, затраченного на титрование, в мл;

$b$  — навеска сплава в г;

$T_{Zn}$  — титр трилона Б, выраженный в г Zn.

Медь в покрытии определяется по разности после титрования суммы цинка и меди, как описано выше при анализе электролита. Для определения также берут 50 мл раствора из мерной колбы.

Содержание меди подсчитывается по формуле

$$Cu = \frac{(a - c) T_{Cu} 100}{b} \%,$$

где  $a$  — количество раствора трилона Б, затраченного на титрование суммы Cu и Zn, в мл;

$c$  — количество раствора трилона Б, затраченного на титрование цинка, в мл;

$b$  — навеска сплава в г;

$T_{Cu}$  — титр раствора трилона Б, выраженный в г Cu.

### 39. АНАЛИЗ ЦИАНИСТОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ОСЛЖДЕНИЯ СПЛАВА МЕДЬ—ОЛОВО

#### Определение меди

Медь в электролите бронзирования может быть определена тремя способами: йодометрическим, электролитическим и комплекснометрическим. Во всех случаях требуется предварительное разложение цианидов, которое производится добавлением к 2 мл электролита 3—5 мл серной кислоты (1,84) и 2 мл азотной кислоты (1,4) с последующим выпариванием до появления паров  $SO_3$ . При йодометрическом способе выпаривание производят дважды после обмывания стенок стакана водой для полного удаления азотной кислоты.

**Йодометрический метод.** Пробу, обработанную как указано выше, после охлаждения разбавляют небольшим количеством воды, переливают в коническую колбу на 250 мл, добавляют 20 мл 20-процентного раствора пирофосфата натрия, 20 мл 10-процентного раствора йодистого калия и через 5 мин титруют выделившийся йод 0,1 н. раствором гипосульфита в присутствии крахмала до ис-

чезновения синей окраски. Содержание меди подсчитывается по формуле

$$Cu = \frac{a \cdot 63,5}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — количество раствора гипосульфита, затраченного на титрование, в мл;

$n$  — нормальность раствора гипосульфита в мл;

$n$  — количество электролита, взятого на титрование, в мл;

63,5 — коэффициент пересчета на медь.

**Комплекснометрический метод.** Пробу электролита (2 мл) после разложения цианидов переносят в коническую колбу на 250 мл, доводят объем раствора до 50 мл, приливают 20 мл 5-процентного раствора фтористого натрия, нагревают до кипения и после охлаждения нейтрализуют в присутствии 1—2 капель метилрота 10-процентным раствором едкого натра до появления желтой окраски. Далее приливают аммиак до появления запаха, добавляют щепотку мурексида и титруют 0,1 н. раствором трилона Б до перехода желтой окраски в сине-фиолетовую.

**Электролитический метод.** Обработанную для разложения цианидов пробу переносят в стакан на 100 мл, добавляют 10—20 капель азотной кислоты и проводят электролиз при температуре не выше 40° С, с платиновыми сетчатыми электродами, при силе тока 1—2 а и перемешивании. В полноте выделения меди убеждаются после добавления некоторого количества воды в стакан, где проводился электролиз.

Содержание меди подсчитывается по формуле

$$Cu = \frac{a \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — привес осадка меди в г;

$n$  — количество электролита, взятого для анализа, в мл.

#### Определение олова

Для определения олова используют объемный способ. 5 мл электролита помещают в стакан на 150 мл и добавляют 5—10 мл перекиси водорода. По окончании бурной реакции приливают 10 мл  $H_2SO_4$  (1,84) и выпаривают до появления густых белых паров  $SO_3$ . После охлаждения и небольшого разбавления раствор выливают в кониче-

скую колбу на 250 мл и добавляют 100 мл соляной кислоты (1 : 1) и 3—5 кусочков металлического алюминия. При этом происходит быстрое выделение контактной меди и раствор обесцвечивается. После этого в колбу бросают 15—20 пластинок металлического свинца [перед загрузкой свинец очищают кипячением в HCl (1,19)], закрывают воронкой или водяным затвором и умеренно кипятят в течение 1—1,5 ч. Затем раствор охлаждают в течение 5 мин в токе CO<sub>2</sub> (стеклянная трубка от аппарата Киппа вводится в колбу над жидкостью); дальнейшее охлаждение под током CO<sub>2</sub> производят в проточной воде. После полного охлаждения в раствор бросают кусочек мрамора и быстро титруют 0,1 н. раствором йода в присутствии крахмала до появления синей окраски.

Концентрация олова подсчитывается по формуле

$$Sn = \frac{an \cdot 59,35}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — количество раствора йода, идущее на титрование, в мл;  
 $n$  — количество электролита, взятого для анализа, в мл;  
 $n$  — нормальность раствора йода;  
59,35 — коэффициент пересчета на Sn.

#### Определение свободной щелочи

5 мл электролита переносят в коническую колбу емкостью 250 мл, разбавляют водой до 50 мл, приливают 0,1 н. раствор AgNO<sub>3</sub> в количестве, равном затраченному на определение общего цианида, с небольшим избытком, 50 мл 10-процентного раствора BaCl<sub>2</sub>, 5—10 капель тимолфталеина и титруют 0,1 н. раствором HCl до исчезновения синей окраски. Содержание свободного NaOH подсчитывается по формуле

$$NaOH_{cb} = \frac{an \cdot 40}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — количество раствора HCl, идущего на титрование, в мл;  
 $n$  — нормальность раствора HCl;  
40 — коэффициент пересчета на NaOH;  
 $n$  — количество электролита, взятого на титрование, в мл.

#### Определение свободного цианида

Для определения свободного цианида используют аргентометрический метод. 5 мл электролита в конической колбе на 250 мл разбавляют 50 мл воды, добавляют 3 мл NH<sub>4</sub>OH, приливают 3 мл 10-процентного раствора KJ и титруют 0,1 н. раствором AgNO<sub>3</sub> до появления неисчезающей мутн. Содержание цианида подсчитывается по формуле

$$KCN = \frac{an \cdot 130}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — количество раствора AgNO<sub>3</sub>, затраченного на титрование, в мл;

$n$  — нормальность раствора AgNO<sub>3</sub>;

$n$  — количество электролита, взятого на титрование, в мл;

130 — коэффициент пересчета на KCN (для NaCN — 98).

#### Определение состава покрытия

Для контроля состава бронзового покрытия производится его осаждение на контрольной стальной хромированной пластинке. При этом покрытие легко снимается с основы.

Навеску покрытия 0,5—1 г растворяют в стаканчике на 150 мл в 2—5 мл HNO<sub>3</sub> (1 : 1). После окончания бурной реакции раствор кипятят для удаления окислов азота, разбавляют горячей водой и отстаивают в течение 2—3 ч в теплом месте для созревания осадка. Затем осадок отфильтровывают через плотный фильтр, промывают горячей водой и прокаливают в виде SnO<sub>2</sub>. Для пересчета на олово вес прокаленного осадка умножается на коэффициент 0,787

$$Sn = \frac{a \cdot 0,787 \cdot 100}{n} \%,$$

где  $a$  — вес осадка SnO<sub>2</sub> в г;

$n$  — навеска сплава, взятая для анализа, в г.

К фильтрату после отделения олова добавляют 5 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,84) и производят электроаналитическое определение меди

$$Cu = \frac{b \cdot 100}{n} \%,$$

где  $b$  — вес осадка меди в г;

$n$  — навеска сплава, взятая для анализа.

## 40. АНАЛИЗ БОРФТОРИСТОВОДОРОДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВА СВИНЕЦ—ОЛОВО

### Определение свободной $\text{HBF}_4$

5 мл электролита помещают в коническую колбу на 100 мл, добавляют воды до 50 мл, 10 капель тропеолина 00 (0,1% раствор) и титруют 1 н. раствором  $\text{NaOH}$  до перехода розовой окраски в желтую или до появления белой мути. Содержание  $\text{HBF}_4$  подсчитывается по формуле

$$\text{HBF}_4 = \frac{\text{ан. } 87,8}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — количество раствора  $\text{NaOH}$ , затраченного на титрование, в мл;

н. — нормальность раствора  $\text{NaOH}$ ;

$n$  — количество электролита, взятого для титрования, в мл;

87,8 — коэффициент пересчета на  $\text{HBF}_4$ .

### Определение свободной $\text{H}_3\text{BO}_3$

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

Подсчет содержания борной кислоты производится по формуле

$$\text{H}_3\text{BO}_3 = \frac{\text{ан. } 61,84}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — количество раствора  $\text{NaOH}$ , затраченного на титрование, в мл;

н. — нормальность раствора  $\text{NaOH}$ ;

$n$  — количество электролита, взятого на титрование, в мл;

61,84 — коэффициент пересчета на  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

### Определение двухвалентного олова

5 мл электролита помещают в коническую колбу на 250 мл, туда же добавляют 20 мл 10% раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (для осаждения свинца), 20 мл воды и 10 мл насыщенного раствора  $\text{NaHCO}_3$ . Раствор быстро титруют 0,1 н. раствором йода в присутствии крахмала до появления синей окраски.

Формула подсчета содержания олова следующая:

$$\text{Sn} = \frac{\text{ан. } 59,35}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — количество раствора йода, идущего на титрование, в мл;

$n$  — количество электролита, взятого для анализа, в мл;

н. — нормальность раствора йода;

59,35 — коэффициент пересчета на Sn.

Определение суммарного количества олова производится по той же методике, что и при анализе электролита бронзирования кипячением с металлическим свинцом для восстановления четырехвалентного олова.

### Определение свинца

Для определения свинца применяют весовой, объемный или потенциометрический методы.

**Весовой метод.** 5 мл электролита помещают в стакан на 100 мл, добавляют 30 мл воды, 10 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (5% раствор) и 30 мл спирта. Выпавший осадок после отстаивания в течение 2 ч отфильтровывают через стеклянный фильтр Шотта (№ 3), 3—5 раз промывают холодной водой, затем спиртом и высушивают при 110° С.

Содержание свинца подсчитывается по формуле

$$\text{Pb} = \frac{a \cdot 0,6832 \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — привес осадка  $\text{PbSO}_4$  в г;

$n$  — количество электролита, взятого для анализа, в мл;

0,6832 — коэффициент пересчета на Pb.

**Объемный метод.** Осадок  $\text{PbSO}_4$ , полученный осаждением серной кислотой, как описано в предыдущем случае, переносят в стакан и при нагревании растворяют в 5 мл

смеси винной кислоты с KOH (100 г винной кислоты растворяют в 50 мл воды, затем добавляют 200 г KOH и после охлаждения доводят водой до литра). Затем добавляют 100 мл воды, нагревают еще 5—10 мин, после чего разбавляют водой до 75 мл, добавляют индикатор метилтимолсиний и по каплям HCl (1 : 1) до перехода окраски раствора из фиолетовой в голубую (рН 6—7). Гидроокись свинца, которая может при этом выпадать, не мешает определению. Затем добавляют 1 г уротропина и титруют 0,05 н. раствором трилона Б. Вблизи эквивалентной точки гидроокись свинца растворяется, и раствор приобретает фиолетовую окраску, после чего титруют уже медленно до неизменяющегося лимонно-желтого цвета. Подсчет содержания свинца производится по формуле

$$Pb = \frac{aT_{Pb} 1000}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — количество раствора трилона Б, затраченного на титрование, в мл;

$T_{Pb}$  — титр раствора трилона Б, выраженный в г Pb;

$n$  — количество электролита, взятого для анализа, в мл.

Титр раствора трилона Б определяется по стандартному раствору азотнокислого свинца.

**Потенциометрический метод.** 5 мл электролита помещают в стакан на 100 мл, добавляют 10 мл HNO<sub>3</sub> (1,4) и кипятят для выделения метаоловянной кислоты. Затем приливают 30 мл воды и переносят раствор с осадком в стакан для титрования.

Титрование производится с амальгамным индикаторным электродом, который готовится растворением 30 вес. % свинцовой стружки в ртути. 1 мл электролита разбавляется водой до 50 мл и переносится в стакан на 100 мл, в который налито 10 мл ртутно-свинцовой амальгамы. В амальгаму вводится электрический контакт в виде стеклянной трубки с впаянной платиновой проволокой. Контакт соединяется с минусом потенциометра. В качестве электрода сравнения берется каломелевый полуэлемент, соединяющийся через электролитический ключ с испытываемым раствором. Электролитический ключ готовится на основе азотнокислого аммония с агар-агаром. Вывод каломелевого полуэлемента соединяется с плюсом потенциометра. Титрование ведется раствором Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (100 г/л),

титр которого устанавливается любым способом, например по барнию. После каждого добавления раствора фиксируется э. д. с. ячейки. Конец титрования определяется по скачку потенциала.

Подсчет содержания свинца производится по формуле

$$Pb = \frac{ca1,458}{n} \text{ г/л},$$

где  $c$  — концентрация Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в г/л;

$a$  — количество Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, соответствующее скачку потенциала, в мл;

$n$  — количество электролита, взятого на титрование, в мл;

1,458 — коэффициент пересчета на Pb.

### Определение состава покрытия

При анализе состава покрытий пользуются потенциометрическим или весовым методами.

**Потенциометрический метод.** Для анализа сплав осаждают на хромированную стальную пластинку или на пластинку из нержавеющей стали. Осадок отделяют от пластины и около 0,5 г его в стаканчике на 150 мл растворяют при нагревании в 20—25 мл HNO<sub>3</sub> (1 : 1) до прекращения выделения бурых паров окислов азота. Затем добавляют 30 мл дистиллированной воды. Четырехвалентное олово в виде осадка метаоловянной кислоты определению не мешает. Раствор переносят в стакан для титрования емкостью 100 мл, в который налито 10 мл ртутносвинцовой амальгамы. Далее титрование ведут как описано при анализе электролита на свинец. Содержание свинца в сплаве подсчитывается по формуле

$$Pb = 0,1458 \frac{ca}{n} \%,$$

где  $c$  — концентрация раствора Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в г/л;

$a$  — количество Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, соответствующее скачку потенциала, в мл;

$n$  — навеска сплава в г;

0,1458 — коэффициент пересчета на Pb.

Содержание олова определяется по разности.

**Весовой метод.** Навеску сплава около 0,5 г растворяют в 5 мл HNO<sub>3</sub> (1, 4), кипятят для удаления окислов азота,

затем прибавляют 20 мл  $\text{HNO}_3$  (1 : 4); осадок метаоловянной кислоты отстаивают в течение 2—3 ч, затем фильтруют через плотный фильтр с кашицей из бумажной массы и 5—6 раз промывают горячей водой. Фильтр с осадком подсушивают и прокаливают при температуре 500—600° С до постоянного веса. Содержание Sn подсчитывается по формуле

$$\text{Sn} = \frac{a \cdot 0,787 \cdot 100}{c} \%,$$

где  $a$  — вес осадка  $\text{SnO}_2$  в г;  
 $c$  — навеска сплава в г;

0,787 — коэффициент пересчета на Sn.

Содержание свинца определяется по разности.

#### 41. АНАЛИЗ ХЛОРИДНО-ФТОРИДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВА ОЛОВО-НИКЕЛЬ

##### Определение никеля с трилоном Б

Для окисления олова, которое мешает определению, к 2 мл электролита при кипячении прибавляют несколько капель перекиси водорода. Затем добавляют 5 мл винной кислоты (300 г/л) и нейтрализуют аммиаком (по лакмусу), вводят 15 мл буферного раствора (54 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  + 350 мл аммиака 28% +  $\text{H}_2\text{O}$  до 1 л) и разбавляют раствор дистиллированной водой до 300 мл. После этого вносят индикатор — мурексид (до желтого окрашивания) и титруют 0,1 н. раствором трилона Б до фиолетового окрашивания. Содержание никеля вычисляют по формуле

$$\text{Ni} = \frac{a T_{\text{Ni}} 1000}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — количество трилона Б, пошедшего на титрование, в мл;

$T_{\text{Ni}}$  — титр трилона Б, установленный по стандартному раствору никеля, выраженный в г Ni;

$n$  — количество электролита, взятого для анализа, в мл.

Для определения содержания никеля в сплаве покрытие осаждается на катод из титана или нержавеющей стали, осадок сдирается с основы и точная навеска осадка растворяется при нагревании в концентрированной со-

ляной кислоте, и далее анализ производится по описанному выше методу.

Определение олова в электролите производится йодометрическим методом (см. стр. 115)

##### Определение фторидов

Определение концентрации фтористых солей производится по методу, основанному на осаждении фторида кальция титрованным раствором хлористой соли кальция и комплексонометрическом определении избытка соли кальция.

Для определения соотношения между раствором  $\text{CaCl}_2$  и раствором трилона Б отбирают пипеткой 20 мл первого, добавляют 10 мл буферного раствора (54 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  растворяют в 1 л воды) и титруют раствором трилона Б в присутствии индикатора хрома темно-синего.

1 мл электролита помещают в стакан емкостью 200 мл, добавляют 25 мл дистиллированной воды, 5 мл раствора винной кислоты (300 г/л), 5 капель индикатора метиловского красного, нейтрализуют аммиаком до желтого окрашивания, затем добавляют 5 мл 2 н. раствора уксусной кислоты. Для связывания фтора прибавляют 20 мл 0,2 н. раствора хлористого кальция, затем, добавив немного бумажной массы, раствор нагревают до кипения, охлаждают и отфильтровывают через фильтр с белой лентой. Промывают 5—6 раз 10% раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и 2—3 раза дистиллированной водой. К фильтрату с промывными водами добавляют 10 мл буферного раствора, 10 мл 20% раствора  $\text{NaCN}$ , 10 капель индикатора хрома темно-синего и титруют 0,05 н. раствором трилона Б до перехода окраски от малиново-красной до фиолетово-синей. Содержание фторида определяют по формуле

$$F = 0,002 (v_1 - v_2) 0,95,$$

где  $v_1$  — количество мл раствора трилона Б, идущего на титрование 20 мл раствора  $\text{CaCl}_2$ ;

$v_2$  — количество мл раствора трилона Б, идущего на титрование избытка  $\text{CaCl}_2$ ;

0,002 — титр 0,05 М раствора трилона Б по кальцию;  
0,95 — коэффициент пересчета на фтор.

## 42. АНАЛИЗ СЕРНОКИСЛОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВА ОЛОВО—ВИСМУТ

### Определение свободной $H_2SO_4$

1 мл электролита переносят в коническую колбу на 250 мл, добавляют 50 мл воды, 10 капель тропеолина 00 и титруют 0,5 н. раствором NaOH до перехода окраски раствора в желтый цвет

$$H_2SO_{4c\theta} = \frac{a49n}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — количество раствора NaOH, затраченного на титрование, в мл;

н. — нормальность раствора NaOH;

49 — коэффициент пересчета на  $H_2SO_4$ ;

$n$  — количество электролита, взятого для титрования.

### Определение олова

5 мл электролита в конической колбе на 250 мл разбавляют водой до 50 мл, приливают 5 мл  $H_2SO_4$  (1,84), бросают кусочек мрамора и титруют 0,1 н. раствором йода в присутствии крахмала до появления синего окрашивания

$$Sn = \frac{a59,3n}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — количество раствора йода, затраченного на титрование, в мл;

59,3 — коэффициент пересчета на Sn;

н. — нормальность раствора йода;

$n$  — количество электролита, взятого для титрования, в мл.

### Определение висмута

К пробе электролита (20—50 мл) осторожно по каплям приливают концентрированную  $HNO_3$  (уд. в. 1,4) в количестве примерно равном объему пробы. Смесь в течение часа упаривают до полного отделения олова в виде метаоловянной кислоты. Охлажденный раствор, содержа-

щий висмут, фильтруют, тщательно промывая осадок водой. Раствор нейтрализуют едким натром по фенол-фталеину и осаждают висмут сернистым натрием в виде  $Bi_2S_3$ .

Осадок промывают, переносят в тигель, прокаливают в течение часа при 800—900° С и взвешивают в виде  $Bi_2O_3$

$$Bi = \frac{b0,897 \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

где  $b$  — вес осадка  $Bi_2O_3$  в г;

$n$  — количество электролита, взятого для анализа, в мл;

0,897 — коэффициент пересчета на Bi.

### Определение состава покрытия

Содержание висмута в осадке определяют весовым или фотоколориметрическим способами.

Для этого навеску сплава растворяют в  $HNO_3$  (1,4) и раствор в течение 1 ч нагревают до 100° С для осаждения метаоловянной кислоты. Затем метаоловянную кислоту отфильтровывают и в фильтрате определяют весовым или фотоколориметрическим способами.

При весовом способе фильтрат обрабатывают сернистым натрием; выпавший осадок  $Bi_2S_3$  отфильтровывают и прокаливают в виде  $Bi_2O_3$ .

Для фотоколориметрического определения фильтрат после отделения метаоловянной кислоты упаривают до суха. Остаток растворяют в воде подкисленной серной кислотой, добавляют 10 мл 20% KJ и раствор разбавляют до 100 мл и определяют висмут фотоколориметрически на ФЭК-Н-54 со светофильтром № 5 и кюветой на 50 мл.

## 43. АНАЛИЗ СЕРНОКИСЛОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВА НИКЕЛЬ—КОБАЛЬТ

### Определение никеля

Для определения никеля пользуются весовым методом или объемным.

**Весовой метод.** 1 мл электролита (взятый с разбавлением) помещают в стакан на 400 мл, разбавляют водой до 200 мл, нейтрализуют аммиаком (10-процентным) до слад-

бого запаха и приливают 1 мл 1-процентного спиртового раствора диметилглиоксимиа, насыщенный раствор ацетата натрия до выпадения осадка диметилглиоксимина никеля и избыток ацетата 2—3 г; осадок отстаивают в теплом месте в течение 1—1,5 ч и затем фильтруют через предварительно взвешенный стеклянный фильтр Шотта или через бумажный фильтр. Осадок промывают горячей водой, а затем или высушивают на стеклянном фильтре при температуре 100—110° С и взвешивают в виде диметилглиоксимина никеля или, если фильтрование производилось через бумажный фильтр, прокаливают при температуре 700° С и взвешивают в виде NiO.

Подсчет содержания никеля производится по формуле

$$Ni = \frac{ak1000}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — вес осадка NiO или диметилглиоксимина никеля в г;

$k$  — коэффициент пересчета на никель (при прокаливании до NiO  $k = 0,793$ , при сушке  $k = 0,2032$ );

$n$  — количество электролита, взятого для анализа, в мл.

**Объемный метод.** Осадок диметилглиоксимина никеля переносят в стакан на 400 мл, растворяют в 50 мл HCl (1 : 5) и кипятят в течение 15—20 мин для разрушения диметилглиоксимиа. Затем разбавляют водой до 100 мл, нейтрализуют аммиаком до появления слабого запаха и титруют щелочным раствором диметилглиоксимиа или раствором трилона Б.

**Объемный метод с применением раствора диметилглиоксимиа.** Для определения берут 1 мл электролита (взятый с разбавлением), доливают воду до 150 мл, добавляют аммиак до появления слабого запаха и затем избыток последнего (1—2 мл). Никель титруется прибавлением из бюретки титрованного раствора диметилглиоксимиа. Конец реакции определяется по индикаторной бумаге (фильтровальная бумага, пропитанная однопроцентным спиртовым раствором диметилглиоксимиа). Для этого каплю титруемого раствора наносят стеклянной палочкой на кусочек чистой фильтровальной бумаги, положенной на индикаторную бумагку. Раствор проникает через фильтровальную бумагку и при наличии никеля в растворе

образует на индикаторной бумаге красное пятно. При этом осадок диметилглиоксимина никеля остается на верхней полоске бумаги. Конец реакции узнают по исчезновению красной окраски на индикаторной бумаге. Титрованный раствор диметилглиоксимиа готовят растворением 11,6 г диметилглиоксимиа в 100 мл 2 н. раствора NaOH и добавлением воды до 1 л. Титр раствора диметилглиоксимиа устанавливается по стандартному раствору металлического никеля. Раствор металлического никеля для проверки титра диметилглиоксимиа готовится растворением взятой на аналитических весах навески (1,0—2,0 г) электролитического никеля в 20 мл HNO<sub>3</sub> (2 : 1) и разбавлением раствора до 1 л в мерной колбе.

Содержание никеля в электролите подсчитывается по формуле

$$NiSO_4 \cdot 7H_2O = \frac{T_{Ni} b4,78 \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

где  $T_{Ni}$  — титра раствора диметилглиоксимиа по никелю;

$b$  — количество раствора диметилглиоксимиа, израсходованное на титрование, в мл;

$n$  — количество электролита, взятого на титрование, в мл;

4,78 — коэффициент пересчета на NiSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O.

**Объемный метод с применением трилона Б.** 1 мл электролита (взятый с разбавлением) помещают в колбу на 250 мл, добавляют 50 мл воды, 5 мл 20-процентного раствора двухзамещенного фосфорнокислого натрия для осаждения магния, 10 мл буферной смеси (20 г хлористого аммония и 100 мл 25-процентного аммиака в литре раствора), 0,3 г индикатора мурексида и при энергичном помешивании медленно титруют никель раствором трилона Б до фиолетовой окраски раствора.

Содержание никеля подсчитывается по формуле

$$NiSO_4 \cdot 7H_2O = \frac{T_{Ni} a4,78 \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

где  $T_{Ni}$  — титр раствора трилона Б, выраженный в г Ni;

$a$  — количество раствора трилона Б, затраченного на титрование, в мл;

4,78 — коэффициент пересчета на NiSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O;

$n$  — количество электролита, взятого для анализа, в мл.

## Определение кобальта

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

**Объемный метод с применением трилона Б.** Метод основан на титровании суммы никеля и кобальта трилоном Б. Содержание кобальта подсчитывается по разности после определения никеля с диметилглиоксимом.

2 мл электролита (взятых с разбавлением) в конической колбе на 250 мл разбавляют водой до 70 мл, добавляют щепотку мурексида, а затем аммиак до получения интенсивно желтой окраски и титруют 0,1 н. раствором трилона Б до перехода окраски в фиолетовую. Содержание кобальта (в г/л) подсчитывается по формуле

$$\text{Co} = \frac{aT_{\text{Co}} 1000}{n} - 1,004A \text{ г/л},$$

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

**Потенциометрический метод.** Определение кобальта производится способом дифференциального потенциометрического титрования красной кровяной солью. 1 мл электролита (взятый с разбавлением) переносят в стакан на 400 мл, добавляют 100 мл воды, 10 мл раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (10-процентного), 30 мл аммиака (25-процентного) и 10 мл 30-процентного раствора лимонной кислоты. Затем в стакан помещают два платиновых электрода, из которых один заключен в стеклянную трубку с открытым концом. Электроды присоединяются к гальванометру чувствительностью  $10^{-5}$ — $10^{-6}$ . В стакан же помещают мешалку для постоянного и энергичного перемешивания раствора при титровании. Титрование ведут раствором  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; перед концом титрования раствор добавляется по каплям. Конец титрования определяется по скачку потенциала, который вызывает сильное отклонение стрелки гальванометра.

Содержание кобальта подсчитывается по формуле

$$\text{Co} = \frac{aT_{\text{Co}} 1000}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — количество раствора  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , пошедшего на титрование, в мл;  
 $T_{\text{Co}}$  — титр раствора  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , выраженный по металлическому кобальту;  
 $n$  — количество электролита, взятого для анализа, в мл.

Титрованный раствор  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  готовится растворением 25 г соли в 1 л воды. Титр раствора определяется по стандартному раствору электролитического кобальта в азотной кислоте. Для приготовления стандартного раствора точную навеску кобальта (2—2,5 г) растворяют в 10 мл  $\text{HNO}_3$  (1 : 1) и разводят раствор водой до 1 л.

Определение борной кислоты производится теми же методами, что и при анализе никелевого электролита [9].

Общее содержание хлоридов определяется тем же методом, что и при анализе никелевого электролита [9].

## Определение состава покрытия

Навеска сплава растворяется в  $\text{HNO}_3$  (1 : 1), раствор кипятится для удаления окислов азота, разбавляется водой до 100 мл и после добавления 10 мл  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (10-процентного) и 30 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25-процентного) титруется потенциометрически  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , как описано выше (стр. 124).

Содержание кобальта в сплаве равняется:

$$\text{Co} = \frac{aT_{\text{Co}} 100}{b} \text{ %},$$

где  $a$  — количество раствора  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , пошедшего на титрование, в мл;  
 $T_{\text{Co}}$  — титр раствора  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , выраженный по кобальту;  
 $b$  — навеска сплава в г.

## 44. АНАЛИЗ ЦИАНИСТОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВА ЦИНК—КАДМИЙ

### Определение кадмия и цинка

Кадмий и цинк определяются различными объемными методами.

**Объемный метод титрованием  $K_4[Fe(CN)_6]$ .** 5 мл электролита после добавления 5 мл  $H_2SO_4$  (1,84) и 1–2 мл  $HNO_3$  (1,4) для разложения цианидов нагревают до появления белых паров  $SO_3$ . Охлажденный раствор разбавляют небольшим количеством воды и выливают на 200 мл, содержащую 50 мл 40-процентного раствора  $NaOH$  и 10 мл 20-процентного раствора  $NH_4Cl$ . После выпадения осадка  $Cd(OH)_2$  раствор доливают водой до метки, перемешивают и отфильтровывают через сухой фильтр в сухую колбу. Фильтрат сохраняют для определения цинка. Осадок  $Cd(OH)_2$  промывают водой и затем растворяют на фильтре в горячей  $HCl$  (1 : 3), нейтрализуют аммиаком в присутствии метилоранжа, доводят объем раствора до 100 мл, приливают 5 мл  $HCl$  (1 : 2) и титруют раствором  $K_4[Fe(CN)_6]$ , как при анализе кадмивого электролита. Цинк определяется в фильтрате после отделения кадмия. 100 мл фильтрата (2,5 мл электролита) подкисляют серной кислотой (1 : 3) в присутствии метилоранжа, добавляют 5 мл  $H_2SO_4$  (1 : 3) и титруют  $K_4[Fe(CN)_6]$ , как описано при анализе цинкового электролита [9].

**Объемный метод с применением трилона Б.** После разделения кадмия и цинка щелочным способом, как описано выше, анализ может быть закончен титрованием этих металлов трилонометрическим способом. Осадок  $Cd(OH)_2$  после промывания растворяют в горячей  $HCl$  (1 : 3), нейтрализуют аммиаком в присутствии метилоранжа, доводят объем раствора водой до 50 мл, приливают 10 мл аммиачного буферного раствора (54 г  $NH_4Cl$  + 350 мл  $NH_4OH$  в литре воды), 0,5 г хромогена черного и титруют трилоном Б до перехода вишневой окраски в синюю, как при анализе кислого кадмивого электролита [9].

Для определения цинка 100 мл фильтрата (2,5 мл электролита), полученного после отделения  $Cd(OH)_2$ , подкисляют серной кислотой (1 : 3) в присутствии метилоранжа, затем добавляют 10 мл того же аммиачного бу-

ферного раствора, 0,5 г хромогена черного и титруют трилоном Б, как описано при анализе кислого цинкового электролита.

**Объемный метод с применением трилона Б без разделения цинка и кадмия.** 2 мл электролита (взятых с разбавлением) переносят в стакан на 100 мл, добавляют 5 мл  $H_2SO_4$  (1,84) и 1 мл  $HNO_3$  (1,4) и выпаривают почти до суха. После охлаждения остаток разбавляют небольшим количеством воды, переносят в коническую колбу на 250 мл и добавляют 5 мл  $HCl$  (1 : 5). Полученный раствор нейтрализуют аммиаком до слабощелочной реакции по лакмусовой бумаге, прибавляют 10 мл аммиачного буферного раствора (350 мл аммиака и 54 г  $NH_4Cl$  в литре) и охлаждают. Затем прибавляют индикатор хромоген черный ET-00 и титруют 0,1 н. раствором трилона Б до перехода фиолетовой окраски раствора в синюю. Далее к пробе прибавляют 50 мл пятипроцентного раствора диэтилдитиокарбамиата натрия, перемешивают, прибавляют еще некоторое количество индикатора и титруют в присутствии выпавшего осадка 0,1 н. раствором хлористого магния до появления фиолетовой окраски.

Расчет содержания кадмия и цинка:

$$Cd = \frac{alT_{Cd}^{1000}}{n} \text{ г/л};$$

$$Zn = \frac{(b - al) T_{Zn}^{1000}}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — количество раствора  $MgCl_2$ , пошедшего на титрование, в мл;

$b$  — количество раствора трилона Б, пошедшего на титрование суммы кадмия и цинка, в мл;

$l$  — соотношение между растворами хлористого магния и трилона Б;

$T_{Cd}$  — титр раствора трилона Б, выраженный в г Cd;

$T_{Zn}$  — титр раствора трилона Б, выраженный в г Zn;

$n$  — количество электролита, взятого на титрование, в мл.

Определение свободной щелочи, свободного цианида и общее содержание цианидов производится по методике, описанной при анализе цианистого цинкового электролита [9].

## Определение состава покрытия

Для анализа на состав сплав осаждают на хромированную пластинку или пластинку из нержавеющей стали. Навеску сплава (0,5 г) растворяют в азотной кислоте (1 : 1), добавляют 3—5 мл  $H_2SO_4$  (1,84) и упаривают до появления паров  $SO_3$ . Затем определение ведут одним из методов, описанных выше при анализе электролита.

## 45. АНАЛИЗ ЦИАНИСТОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ—ЦИНК—ОЛОВО И КАДМИЙ—ОЛОВО

### Определение олова

Олово определяется с помощью двух методов: весового и объемного.

**Весовой метод.** Определение производится тем же способом, что и при анализе стannннного электролита [9, 11, 12]. Фильтр сохраняется для определения цинка или кадмия.

**Объемный метод.** 5 мл электролита помещают в стакан на 150 мл, добавляют 5 мл 30-процентного  $H_2O_2$ , 10 мл  $H_2SO_4$  (1,84) и выпаривают до появления паров  $SO_3$ . После охлаждения раствор немного разбавляют и переносят в коническую колбу на 250 мл. Затем приливают 100 мл HCl (1 : 1), опускают в раствор 10—15 очищенных пластинок свинца и далее определение ведут, как при анализе стannннного электролита [9, 11, 12].

### Определение цинка или кадмия

Для определения цинка или кадмия используют объемный способ с титрованием  $K_4[Fe(CN)_6]$  или с применением трилона Б.

**Объемный способ с титрованием  $K_4[Fe(CN)_6]$ .** Цинк олова в электролите определяются после отделения (см. весовой способ определения олова). Фильтрат после отделения осадка  $SnO_2$  и промывные воды собирают в колбу на 250 мл, добавляют 1 каплю метилоранжа и нейтрализуют 25-процентным аммиаком до перехода красной окраски в желтую. Затем приливают 5 мл  $H_2SO_4$  (1 : 3) и титруют 0,1 н. раствором  $K_4[Fe(CN)_6]$  с внешним индикатором (азотнокислым ураном) или потенциометри-

ческим способом, как описано при анализе кислого цинкового электролита [9, 11, 12].

**Объемный способ с применением трилона Б.** 5 мл электролита помещают в стаканчик на 100 мл, приливают 10 мл HCl (1,19) и 10 мин кипятят для разложения цианидов. Затем пробу переливают в коническую колбу на 250 мл, добавляют 20 мл воды и 20 мл 5-процентного раствора NaF и кипятят 2—3 мин. После охлаждения приливают точно отмеренный 0,1 н. раствор трилона Б в количестве, необходимом для связывания всего кадмия или цинка, с избытком в 3—5 мл. Затем пробу нейтрализуют 10-процентным раствором NaOH в присутствии 1 капли метилоранжа до появления желтой окраски, добавляют 10 мл буферной смеси (54 г  $NH_4Cl$  + 350 мл 25-процентного раствора  $NH_4OH$ ), 0,5 г индикатора хромогена черного, воды до 200 мл и титруют избыток трилона Б 0,1 н. раствором  $ZnSO_4$  до перехода синей окраски в фиолетовую.

Подсчет содержания цинка или кадмия производится по формуле

$$Zn \text{ или } Cd = \frac{(a - lb) T \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — количество прилитого раствора трилона Б в мл;

$b$  — количество раствора  $ZnSO_4$ , необходимого для обратного титрования, в мл;

$l$  — соотношение между растворами  $ZnSO_4$  и трилона Б;

$T$  — титр раствора трилона Б, выраженный в г Cd или Zn;

$n$  — количество электролита, взятого на титрование, в мл.

Титр раствора трилона Б устанавливается по стандартным растворам  $ZnSO_4$  и  $CdSO_4$ .

Определение содержания свободного и общего цианида и свободной щелочи производят по методике, приведенной для цианистого цинкового электролита [9, 11, 12].

### Определение состава покрытий

Для анализа сплав осаждают на стальную хромированную пластинку. Содержание олова в сплаве определяют по методу, приведенному при анализе бронзовых покрытий.

## 46. АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВА КОБАЛЬТ—ВОЛЬФРАМ

### Определение вольфрама и кобальта

10 мл электролита в стакане на 150 мл разбавляют водой до 30 мл, добавляют 20 мл HCl (1 : 1) и кипятят до полного выделения вольфрамовой кислоты. Раствор с осадком отфильтровывают через плотный фильтр в мерную колбу на 250 мл, промывают горячей водой, подкисленной HCl и осадок вольфрамовой кислоты прокаливают при 600—700° С и взвешивают в виде WO<sub>3</sub>. В фильтрате определяют кобальт трилонометрическим способом.

Мерную колбу с фильтратом доливают водой до метки и оттуда берут на титрование аликовотную часть (50—100 мл), добавляют избыток NaOH (10 мл 20% раствора) и кипятят до полного удаления запаха аммиака (при этом выпадает осадок гидрата окиси кобальта). Затем после охлаждения добавляется осторожно H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 : 1) в присутствии метилоранжа до перехода окраски и растворения осадка гидрата. Затем добавляют щепотку мурексида и небольшое количество аммиака (1 : 10) до изменения окраски в желтую. Избыток аммиака при титровании вреден, поэтому лучше до прибавления аммиака прилитить вначале некоторое количество 0,1 н. раствора трилона Б, чтобы оттитровать большую часть кобальта, а затем уже добавлять аммиак до получения желтой окраски, и продолжать далее титрование трилоном Б до перехода окраски в лиловую. Если после добавления еще нескольких капель аммиака окраска не изменяется в желтую, титрование считается законченным. Титр раствора трилона Б по кобальту определяется по стандартному раствору металлического кобальта в азотной кислоте. Теоретический титр 0,1 н. раствора трилона Б по кобальту равен 0,002947.

### Определение состава покрытия

Навеску сплава растворяют в HNO<sub>3</sub> (1 : 1) при нагревании, после кипячения раствор с осадком разбавляют горячей водой, отстаивают осадок в течение часа и фильтруют через плотный фильтр, промывают горячей водой, подкисленной HNO<sub>3</sub>. Фильтр с осадком WO<sub>3</sub> прокаливают до постоянного веса.

Содержание вольфрама подсчитывается по формуле

$$W = \frac{a \cdot 0,78 \cdot 100}{b} \%,$$

где  $a$  — вес осадка WO<sub>3</sub> в г;  
 $b$  — навеска сплава в г;

0,78 — коэффициент пересчета на W.

Фильтрат после отделения WO<sub>3</sub> выпаривают почти досуха, остаток растворяют в воде и далее определяют кобальт трилонометрическим способом, как описано выше в методике анализа электролита на кобальт.

Содержание кобальта подсчитывается по формуле

$$\text{Co} = \frac{a T_{\text{Co}} \cdot 100}{b} \%,$$

где  $a$  — количество раствора трилона Б, затраченного на титрование, в мл;

$b$  — навеска сплава в г;

$T_{\text{Co}}$  — титр раствора трилона Б, выраженный в г Co (точно 0,1 н. раствор трилона Б соответствует 0,002947).

## 47. АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВА НИКЕЛЬ—ВОЛЬФРАМ

### Определение вольфрама и никеля

Определение вольфрама проводится по методике, приведенной при анализе электролита для осаждения сплава Co—W.

Никель определяют в фильтрате после отделения WO<sub>3</sub>. Для этого аликовотную часть фильтрата нейтрализуют аммиаком до появления запаха, затем добавляют еще 5 мл NH<sub>4</sub>OH (25%) и титруют трилоном Б с индикатором мурексидом до перехода окраски раствора в вишнево-фиолетовую.

### Определение состава покрытия

Навеску сплава растворяют в HNO<sub>3</sub> (1 : 1) и далее определение вольфрама ведут по методике, приведенной при определении состава покрытий сплавом Co—W.

В фильтрате после отделения WO<sub>3</sub> определяют никель титрованием трилоном Б, как описано выше при анализе электролита.

## 48. АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВА ЖЕЛЕЗО—МОЛИБДЕН

### Определение железа

5 мл электролита переносят в стакан на 150 мл, добавляют 20 мл царской водки и кипятят для разложения лимонной кислоты, упаривая пробу до малого объема. Затем пробу разбавляют водой и осторожно выливают в мерную колбу на 250 мл, содержащую нагретый до кипения раствор NaOH (50 мл 15-процентного раствора). Раствор с выпавшим осадком Fe(OH)<sub>3</sub> охлаждают, доливают до метки, перемешивают и фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу. Осадок Fe(OH)<sub>3</sub> на фильтре сохраняют для определения железа, фильтрат — для определения молибдена. Для определения железа осадок промывают горячей водой (не смешивая промывные воды с фильтратом, содержащим Mo) и затем растворяют в горячей HCl (1 : 1) на фильтре, отмывают фильтр горячей водой от следов железа и затем титруют подогретый раствор железа трилоном Б в присутствии сульфосалициловой кислоты (1 мл 10-процентного раствора) до обесцвечивания красной окраски.

### Определение молибдена

50 мл щелочного фильтрата (после отделения железа щелочью) переносят в стакан на 500 мл, подкисляют HCl (1 : 1) в присутствии метилоранжа и кипятят для удаления углекислоты. Затем добавляют 30 мл ацетата аммония, подогревают до кипения и прибавляют при помешивании небольшими порциями раствор уксуснокислого свинца (1%) с избытком 15—20 мл до посветления раствора. Пробу кипятят 10—15 мин, отстаивают осадок и фильтруют через плотный фильтр, промывая фильтр с осадком горячей водой, с добавкой 3% уксуснокислого аммония. Затем фильтр с осадком высушивают и прокаливают при температуре темно-красного каления.

Подсчет содержания железа и молибдена производится по формулам:

$$Fe = \frac{aT_{Fe} \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — количество раствора трилона Б, затраченного на титрование, в мл;

$n$  — количество электролита, взятого для титрования, в мл;

$T_{Fe}$  — титр раствора трилона Б, выраженный в г Fe;

$$Mo = \frac{b \cdot 0,2616 \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

где  $b$  — привес осадка PbMoO<sub>4</sub> в г;

$n$  — количество электролита, взятого для осаждения, в мл;

0,2616 — коэффициент пересчета на Mo.

### Определение состава покрытия

Навеску сплава растворяют в соляной кислоте (1 : 1), затем после растворения добавляют 1—2 мл HNO<sub>3</sub> (1,4) и упаривают раствор до малого объема (2—3 мл). Далее анализ на молибден и железо ведут так, как описано выше при анализе электролита.

## 49. АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ НИКЕЛЬ—МОЛИБДЕН И КОБАЛЬТ—МОЛИБДЕН

### Определение молибдена

5 мл электролита переносят в коническую колбу на 500 мл, добавляют 50 мл воды и нейтрализуют серной кислотой (1 : 1) до кислой реакции в присутствии метилоранжа и приливают избыток H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (15 мл) и 15 мл HCl (1 : 1). Затем добавляют 200 мл воды, 10 г металлического цинка и нагревают колбу в течение 20 мин почти до кипения с клапаном Бунзена или затвором Геккеля. Затем, не открывая колбы, раствор охлаждают, добавляют кусочек мрамора и быстро титруют 0,1 н. раствором KMnO<sub>4</sub> до слабо-розовой окраски. Содержание молибдена подсчитывается по формуле

$$Mo = \frac{aT_{Mo} \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

где  $n$  — количество электролита, взятого для титрования, в мл;

$a$  — количество раствора KMnO<sub>4</sub>, затраченного на титрование, в мл;

$T_{Mo}$  — титр раствора KMnO<sub>4</sub>, выраженный в г Mo (титр точно 0,1 н. KMnO<sub>4</sub> равен 0,0023 г Mo).

## Определение никеля

5 мл электролита переносят в коническую колбу на 250 мл, приливают 100 мл воды, 5 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25%) и титруют никель 0,1 н. трилоном Б в присутствии мурексида до перехода окраски в ярко-фиолетовую:

$$\text{Ni} = \frac{aT_{\text{Ni}} 1000}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — количество раствора трилона Б, затраченного на титрование, в мл;

$n$  — количество электролита, взятого для титрования, в мл;

$T_{\text{Ni}}$  — титр раствора трилона Б, выраженный в г Ni.

## Определение кобальта

Определение кобальта производят потенциометрическим способом титрования  $K_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , как описано в методике анализа электролита для осаждения сплава Ni—Co.

## Определение состава покрытия

Навеску сплава 0,2—0,5 г растворяют в HCl (1 : 1), после растворения добавляют несколько капель  $\text{HNO}_3$  (1,4) и выпаривают до малого объема (1—2 мл). Охлажденную пробу разбавляют водой и переносят в мерную колбу на 250 мл, доливают водой до метки и перемешивают. Затем в аликовотной части раствора (50 мл) определяют молибден объемным или весовым способом.

Определение никеля и кобальта производят объемным трилонометрическим способом.

## 50. АНАЛИЗ ЦИАНИСТОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВА СЕРЕБРО—СУРЬМА

### Определение серебра

5 мл электролита переносят в стакан на 100 мл, добавляют 10 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1,84), 5 мл  $\text{HNO}_3$  (1,4) и нагревают до полного разложения сегнетовой соли, что обнаруживается по исчезновению черного осадка продуктов обугливания. При этом добавление концентрированной  $\text{HNO}_3$  ускоряет процесс разрушения органических продуктов.

Добавление  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в процессе нагревания пробы производится до тех пор, пока раствор не обесцветится и в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  растворится осадок  $\text{AgCl}$ , выпадающий после разложения цианистого комплекса серебра. Далее, после охлаждения пробу разбавляют водой до 50 мл, переносят в коническую колбу на 250 мл, добавляют 1 мл железоаммонийных квасцов (насыщенный раствор) и титруют 0,1 н. раствором  $\text{NH}_4\text{CNS}$  до появления не исчезающего при взбалтывании желто-розового окрашивания.

Расчет содержания серебра подсчитывается по формуле

$$\text{Ag} = \frac{an \cdot 107,9}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — количество раствора  $\text{NH}_4\text{CNS}$ , затраченного на титрование, в мл;

$n$  — количество электролита, взятого для титрования, в мл;

н. — нормальность раствора  $\text{NH}_4\text{CNS}$ ;

107,9 — коэффициент пересчета на Ag.

### Определение сурьмы

10 мл электролита переносят в стакан на 150 мл, приливают 10 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и выпаривают до густых паров  $\text{SO}_3$ . После охлаждения раствор разбавляют водой и отфильтровывают от черного осадка в мерную колбу на 250 мл, промывают фильтр водой и затем фильтрат разбавляют водой до метки. Для титрования сурьмы берут 50 мл фильтрата, переносят в коническую колбу на 250 мл, разбавляют водой до 100 мл, добавляют 10 мл HCl (1,19), кипятят в течение 3 мин, охлаждают до 70° С и титруют 0,01 н. раствором  $\text{KBrO}_3$  в присутствии 4 капель метилоранжа до обесцвечивания. Содержание сурьмы подсчитывается по формуле

$$\text{Sb} = \frac{(a - c) T_{\text{Sb}} 1000}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — количество раствора  $\text{KBrO}_3$ , идущего на титрование, в мл;

$c$  — количество раствора  $\text{KBrO}_3$ , затраченного на титрование холостой пробы, в мл;

$n$  — количество электролита, взятого на титрование, в мл;

$T_{\text{Sb}}$  — титр раствора  $\text{KBrO}_3$ , выраженный в г Sb.

Титрованный 0,1 н. раствор бромата калия готовится растворением навески химически чистого высушенного  $\text{KBrO}_3$  в количестве 2,7830 г в литре. Установка титра производится следующим образом: 0,3 г тонко измельченной металлической сурьмы помещают в стакан на 100 мл, прибавляют 10 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1,84) и упаривают до объема 2—3 мл. После охлаждения пробу разбавляют водой, добавляют 10 мл  $\text{HCl}$  (1,19), раствор переносят в коническую колбу на 250 мл, доводят водой до 100 мл, кипятят в течение 3 мин и титруют горячий раствор 0,1 н. раствором  $\text{KBrO}_3$  в присутствии 4 капель метилоранжа до исчезновения розовой окраски.

Подсчет титра раствора  $\text{KBrO}_3$  по сурье производится по формуле

$$T_{\text{KBrO}_3/\text{Sb}} = \frac{a}{n},$$

где  $a$  — навеска металлической сурьмы в г;

$n$  — количество 0,1 н. раствора  $\text{KBrO}_3$ , затраченного на титрование, в мл.

### Определение сегнетовой соли

5 мл электролита разбавляют водой до 100 мл, добавляют 2 капли фенолфталеина и 1% раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по каплям до исчезновения розовой окраски. Затем по каплям добавляют 10% раствор  $\text{AgNO}_3$  до прекращения выпадения осадка. Смесь разбавляют водой в мерной колбе до 250 мл, отстаивают и фильтруют в сухую мерную колбу на 50 мл через сухой фильтр. 50 мл фильтрата переносят в коническую колбу на 250 мл, добавляют 5 мл 20% раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 5 г  $\text{MnSO}_4$ , 100 мл воды и по каплям быстро 0,1 н. раствор  $\text{KMnO}_4$  до получения розовой окраски. Затем нагревают до  $70^\circ\text{C}$  и при перемешивании медленно добавляют 20—30 мл 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ . Через 5 мин охлаждают, добавляют 2 г  $\text{KJ}$  и титруют 0,1 н. раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в присутствии крахмала, до исчезновения синей окраски.

Содержание сегнетовой соли подсчитывается по формуле

$$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 47 (\text{an.}_{\text{KMnO}_4} - b_{\text{H.}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}) \text{ г/л},$$

где  $a$  — количество раствора  $\text{KMnO}_4$ , прилитого для определения (не считая объема, добавленного на ходу быстро до получения первого окрашивания для окисления Sb), в мл;

$b$  — количество раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , затраченного на титрование, в мл;  
н. — нормальность растворов  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;  
47 — коэффициент пересчета на сегнетову соль.

### Определение свободного $\text{KCN}$

5 мл электролита в конической колбе на 250 мл разбавляют водой до 50 мл, добавляют 1—2 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25%), 3 мл 10% раствора  $\text{KJ}$  и титруют 0,1 н. раствором  $\text{AgNO}_3$  до появления неисчезающей желтоватой мутти. Содержание цианида подсчитывается по формуле

$$\text{KCN}_{\text{св}} = \frac{\text{an. 130}}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — количество раствора  $\text{AgNO}_3$ , затраченного на титрование, в мл;

$n$  — количество электролита, взятого на титрование, в мл;

н. — нормальность раствора  $\text{AgNO}_3$ ;

130 — коэффициент пересчета на  $\text{KCN}$  (для  $\text{NaCN}$  — 98).

### Определение щелочи

5 мл электролита переносят в коническую колбу на 250 мл, разбавляют водой до 50 мл, приливают 0,1 н. раствор  $\text{AgNO}_3$  в количестве, равном затраченному на определение цианида с небольшим избытком, 50 мл 10% раствора  $\text{BaCl}_2$ , 5—10 капель тимолфталеина и титруют 0,1 н. раствором  $\text{HCl}$  до исчезновения синего окрашивания. Содержание  $\text{NaOH}$  подсчитывается по формуле

$$\text{NaOH} = \frac{\text{an. 40}}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — количество раствора  $\text{HCl}$ , идущего на титрование, в мл;

н. — нормальность раствора  $\text{HCl}$ ;

$n$  — количество электролита, взятого на титрование, в мл;

40 — коэффициент пересчета на  $\text{NaOH}$ .

### Определение карбонатов

К 10 мл электролита добавляют 1 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25%), разбавляют до 50 мл и приливают избыток 10% раствора  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (50 мл). Осадок карбонатов отстаивают

в течение часа, отфильтровывают через плотный фильтр, колбу и осадок промывают холодной водой и затем переносят осадок вместе с фильтром в колбу, в которой производилось осаждение, разбивают фильтр палочкой и приливают избыток титрованного раствора HCl, который оттитровывают щелочью (0,1 н. NaOH) в присутствии метилоранжа. Содержание карбонатов подсчитывается по формуле

$$K_2CO_3 = \frac{(a - lb) n \cdot 69}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — количество титрованного раствора HCl, прилитого для определения, в мл;  
 $b$  — количество титрованного раствора NaOH, пошедшего на обратное титрование, в мл;  
 $l$  — соотношение между растворами кислоты и щелочи;  
 $n$  — нормальность раствора HCl;  
69 — коэффициент пересчета на  $K_2CO_3$ ;  
 $n$  — количество электролита, взятого на титрование, в мл.

### Определение состава покрытия

0,2—0,5 г сплава растворяют в 10 мл  $H_2SO_4$  (1,84) при нагревании, охлаждают, разбавляют водой до 100 мл, переносят в коническую колбу на 250 мл, приливают 10 мл HCl (1,19), кипятят в течение 3—5 мин и титруют горячий раствор 0,01 н. раствором  $KBrO_3$  в присутствии метилоранжа до обесцвечивания. Содержание сурьмы в сплаве подсчитывается по формуле

$$Sb = \frac{(a - c) T_{Sb} \cdot 100}{b} \%,$$

где  $a$  — количество раствора  $KBrO_3$ , затраченного на титрование, в мл;  
 $c$  — количество раствора  $KBrO_3$ , затраченного на титрование холостой пробы, в мл;  
 $b$  — навеска сплава г;  
 $T_{Sb}$  — титр раствора  $KBrO_3$ , выраженный в г Sb.

## 51. АНАЛИЗ ЦИАНИСТОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВА ЗОЛОТО—МЕДЬ

### Определение золота

Золото определяется различными весовыми методами.

**Весовой метод с купелированием.** 10 мл электролита помещают в стакан на 150 мл, осторожно (под тягой) приливают 10 мл  $H_2SO_4$  (1,84) и разлагают цианиды выпариванием до начала появления белых паров  $SO_3$ . После охлаждения разбавляют пробу водой до 50 мл и нагревают на плите в течение 5—10 мин. Золото при этом выпадает в виде бурого осадка.

Охлажденный раствор отфильтровывают, осадок золота промывают горячей водой, фильтр с осадком высушивают, переносят в купель и купелируют

$$Au = \frac{a \cdot 1000}{n} \text{ г/л},$$

где  $a$  — вес королька золота;

$n$  — количество электролита, взятого для определения, в мл.

**Весовой метод с восстановлением золота.** 10 мл электролита переносят в стакан на 150 мл, добавляют 30 мл HCl (1,19) и почти досуха выпаривают для разложения цианидов. Затем разбавляют водой до 50 мл и приливают 50 мл 0,5 н. раствора  $FeSO_4$  или 20 мл 20-процентного раствора солянокислого гидразина. При этом выпадает осадок металлического золота. Для коагулирования осадка раствор подогревают в течение 10—20 мин. Затем отстаивают в течение 1 ч и отфильтровывают через плотный фильтр. Осадок металлического золота промывают горячей водой до отрицательной реакции иона хлора с  $AgNO_3$ , затем просушивают и прокаливают.

### Определение меди

Медь в электролите для золочения определяется в сернокислом фильтрате после отделения золота по весовому методу с купелированием. В фильтрате медь может быть определена обычным электролитическим методом после добавления 5—10 капель  $HNO_3$  или объемным йодометрическим, или комплексонометрическим способом (см. анализ медного цианистого электролита в [9]).

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

### Определение состава покрытия

Для анализа сплав осаждается на пластинку из нержавеющей стали, с которой покрытие легко снимается. Навеску сплава растворяют в азотной кислоте (1 : 1) при кипячении до полного разложения сплава (отсутствие пузырьков при кипячении). Затем приливают 20 мл воды, подогревают и отфильтровывают остатки сплава через неплотный фильтр, промывают горячей водой 5—6 раз и остаток на фильтре прокаливают в тигле при 500—600° С в течение 30 мин. Содержимое тигля переносят в стакан на 100 мл, приливают  $\text{HNO}_3$  (1 : 4) 5 мл и кипятят до растворения меди из остатка. Затем доливают 20 мл воды, нагревают и отфильтровывают жидкость через неплотный фильтр; остаток золота в стакане еще раз обрабатывают азотной кислотой, затем горячей водой и переносят на фильтр. Фильтр с остатком промывают 6—8 раз горячей водой, затем прокаливают в течение 30 мин при 500° С и взвешивают.

Содержание золота в сплаве подсчитывается по формуле

$$\text{Au} = \frac{a100}{b} \%,$$

где  $a$  — вес прокаленного остатка золота в г;

$b$  — вес осадка сплава в г.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Федотьев Н. П., Бибиков Н. Н., Вячеславов П. М. и Грилихес С. Я. Электролитические сплавы. М.—Л., Машгиз, 1962.
2. Электролитическое осаждение сплавов. МДНТП. М., Машгиз, 1961.
3. Электроосаждение металлов и сплавов. Итоги науки. Электрохимия. М., АН СССР, ИНТИ, 1966.
4. Гальванические покрытия электрических контактов. ЛДНТП. Вып. 1 и 2. Л., 1967.
5. Новые достижения отечественной гальваниотехники. Материалы семинара ЛДНТП. Ч. 1, 2. Л., 1967.
6. Покрытия драгоценными и редкими металлами. Материалы семинара МДНТП. М., 1968.
7. Вячеславов П. М., Круглова Е. Г. и Фредель Р. Р. Применение гальванических покрытий для электрических контактов, работающих на истирание. ЛДНТП. Вып. 4. Л., 1959.
8. Электролитическое осаждение сплавов. Материалы семинара ЛДНТП. Л., 1968.
9. Круглова Е. Г. и Вячеславов П. М. Контроль гальванических ванн и покрытий. М.—Л., Машгиз, 1961.
10. Вячеславов П. М., Грилихес С. Я., Буркат Г. К., Круглова Е. Г. Гальваниотехника благородных и редких металлов. Л., изд-во «Машиностроение», 1970.
11. Жендарева О. Г., Мухина З. С. Анализ гальванических ванн. М., изд-во «Химия», 1970.
12. Никандрова Л. М., Герасимова Н. И. Иванова Л. В., Кондратович Г. А. Анализ электролитов и растворов. Л., Госхимиздат, 1963.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
<b>Глава I. Общие сведения по электроосаждению сплавов</b>	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 . . . . .	9
<b>Глава II. Электроосаждение сплавов меди</b>	12
4. Сплав медь—цинк . . . . .	—
5. Сплав медь—олово . . . . .	20
6. Сплав медь—свинец . . . . .	26
7. Сплав медь—кадмий . . . . .	28
8. Сплав медь—никель . . . . .	29
9. Тройные сплавы медь—никель—цинк и медь—олово—цинк . . . . .	30
<b>Глава III. Электроосаждение сплавов свинца</b>	32
10. Сплав свинец—олово . . . . .	—
11. Сплав свинец—индий . . . . .	40
12. Сплав свинец—таллий . . . . .	41
<b>Глава IV. Электроосаждение сплавов олова</b>	—
13. Сплав олово—никель . . . . .	46
14. Сплав олово—цинк . . . . .	—
<b>Глава V. Электроосаждение сплавов цинка и кадмия</b>	51
15. Сплав цинк—кадмий . . . . .	—
16. Сплав кадмий—олово . . . . .	54
17. Сплав цинк—никель . . . . .	56
18. Сплав цинк—железо . . . . .	58
19. Сплав цинк—железо—никель . . . . .	59
<b>Глава VI. Электроосаждение сплавов никеля, кобальта и железа</b>	60
20. Сплавы никель—хром и никель—хром—ванадий . . . . .	—
21. Сплавы железа с углеродом и малыми количествами легирующих добавок . . . . .	62
22. Сплавы никель—фосфор и кобальт—фосфор . . . . .	—
23. Сплав кобальт—никель . . . . .	67
24. Сплав железо—никель . . . . .	72
<b>Глава VII. Электроосаждение сплавов вольфрама и молибдена</b>	75
25. Сплавы вольфрама с металлами группы железа . . . . .	—
26. Сплавы молибдена с металлами группы железа . . . . .	83
<b>Глава VIII. Электроосаждение сплавов серебра</b>	86
27. Сплавы серебра с кадмием и цинком . . . . .	87
28. Сплавы серебро—сульфа и серебро—висмут . . . . .	89
29. Сплавы серебра со свинцом, индием и таллием . . . . .	91
30. Сплав серебро—медь . . . . .	93
31. Сплав серебро—олово . . . . .	94
32. Сплав серебро—пallладий . . . . .	—
<b>Глава IX. Электроосаждение сплавов золота</b>	95
33. Декоративные сплавы золота . . . . .	—
34. Сплав золото—медь . . . . .	100
35. Сплав золото—серебро . . . . .	102
36. Сплав золото—никель . . . . .	104
37. Сплав золото—сульфа . . . . .	105

<b>Глава X. Анализы электролитов и покрытий</b>	106
38. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава медь—цинк . . . . .	110
39. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава медь—олово . . . . .	114
40. Анализ борфтористоводородного электролита для осаждения сплава свинец—олово . . . . .	118
41. Анализ хлоридно-фторидного электролита для осаждения сплава олово—никель . . . . .	120
42. Анализ сернокислого электролита для осаждения сплава олово—висмут . . . . .	121
43. Анализ сернокислого электролита для осаждения сплава никель—кобальт . . . . .	126
44. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава цинк—кадмий . . . . .	128
45. Анализ цианистого электролита для осаждения сплавов цинк—олово и кадмий—олово . . . . .	130
46. Анализ электролита для осаждения сплава кобальт—вольфрам . . . . .	131
47. Анализ электролита для осаждения сплава никель—вольфрам . . . . .	132
48. Анализ электролита для осаждения сплава железо—молибден . . . . .	133
49. Анализ электролита для осаждения сплавов никель—молибден и кобальт—молибден . . . . .	134
50. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава серебро—сульфа . . . . .	139
51. Анализ цианистого электролита для осаждения сплава золото—медь . . . . .	141

## Литература . . . . .

Петр Михайлович ВЯЧЕСЛАВОВ  
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ

Редактор издательства Г. Г. Степанова  
Обложка художника И. П. Кремлева  
Технический редактор В. Ф. Костица  
Корректоры: С. Я. Кудерская, З. С. Романова

Сдано в производство 23/I 1970 г. Подписано к печати 9/III 1971 г.  
М-28623 Формат бумаги 84×108<sup>1/2</sup> Прив. печ. л. 7,56  
уч.-изд. л. 7,3 Тираж 12 000 экз. Зак. № 478 Цена 26 коп.  
Ленинградское отделение издательства «МАШИНОСТРОЕНИЕ»  
Ленинград, Д-65, ул. Дзержинского, 10  
Ленинградская типография № 6 Главполиграфпрома  
Комитета по печати при Совете Министров СССР  
Ленинград, С-144, ул. Моисеенко, 10