

Электронный аналог печатного издания: Буркат Г. К. Электроосаждение драгоценных металлов. СПб. : Политехника, 2009. — 188 с. : ил. — (Б-чка гальванотехника. 6-е изд.: Вып. 1)

УДК 621.359.3/.4
ББК 34.663
Б90



ПОЛИТЕХНИКА
ИЗДАТЕЛЬСТВО
Санкт-Петербург 2011

www.polytechnics.ru

Рецензенты: *В. А. Терешкин*, генеральный директор ООО «ЭЛМА», кандидат технических наук; *Б. Г. Карбасов*, генеральный директор ООО «КААС», кандидат технических наук

Буркат, Г. К.

Б90 Электроосаждение драгоценных металлов / Г. К. Буркат. — СПб. : Политехника, 2011. — 188 с. : ил. — (Б-чка гальванотехника. 6-е изд.: Вып. 1)
ISBN 978-5-7325-0994-6

В книге обобщены и систематизированы данные по получению гальванических покрытий благородными металлами — золотом, серебром, палладием, родием, платиной, рутением, иридием и осмием. Представлены сведения о применяемых в промышленности и новых перспективных электролитах. Приведены данные о замене токсичных электролитов для золота и серебра. Описаны методы получения блестящих покрытий и рекомендации по улучшению эксплуатационных свойств.

Книга предназначена для инженерно-технических работников и мастеров гальванических цехов заводов, а также для специалистов проектных организаций; может быть использована студентами вузов.

УДК 621.359.3/.4
ББК 34.663

ISBN 978-5-7325-0994-6

© Издательство
«Политехника», 2011

Глава 1

СЕРЕБРЕНИЕ

1.1. ОСАЖДЕНИЕ СЕРЕБРА ИЗ ЦИАНИСТЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Для электроосаждения серебра применяют только комплексные электролиты, из которых оно осаждается при повышенной поляризации.

Наибольшей катодной поляризацией при осаждении серебра обладают электролиты на основе цианистых комплексов, которые до настоящего времени остаются наилучшими по качеству получаемых покрытий в гальванической практике.

К таким электролитам относятся не только цианистые электролиты (имеющие в своем составе свободный цианид щелочного металла), но и дицианаргентатнороданистый электролит, основу которого составляет цианистый комплекс серебра $KAg(CN)_2$, присутствующий и в цианистом электролите, а также синеродистороданистый электролит, в котором, как и в предыдущих электролитах, основу составляет цианистый комплекс, полученный в отличие от двух предыдущих электролитов без использования свободной цианистой соли. Синеродистороданистый и дицианаргентатнороданистый электролиты имеют некоторые положительные особенности по сравнению со щелочным цианистым электролитом, покрытия из которого обладают широким и оптимальным спектром функциональных свойств. Осадки серебра из синеродистороданистого электролита более пластичны и износостойки, рассеивающая способность этого электролита также несколько лучше остальных, а температурная устойчивость синеродистороданистого и дицианаргентатнороданистого электролитов значительно выше. Следовательно, непосредственное осаждение покрытий со специальными функциональными свойствами при достаточ-

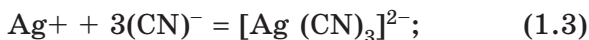
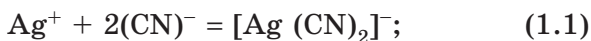
но высокой стабильности процесса возможно только из синеродистороданистого электролита. Сравнительные исследования этих трех электролитов проведены Э. З. Напухом.

Из этого заключения ясно, что все закономерности и равновесия, справедливые для цианистого электролита, можно применять и для двух электролитов, считающихся условно нецианистыми: синеродистороданистого и дицианаргентатнороданистого, так как для их приготовления не используются цианиды щелочных металлов.

Для того чтобы понять, почему цианистые электролиты являются в гальванотехнике эталоном для получения покрытий хорошего качества, необходимо познакомиться с равновесиями, существующими в цианистых растворах, и механизмом разряда серебра из цианистых солей. Электролиты серебряния состоят из цианистых комплексов серебра, свободного цианида щелочного металла и карбоната этого щелочного металла, который постепенно образуется в электролите.

Цианид серебра AgCN не растворим в воде (растворимость его $2 \cdot 10^{-6}$ М/л), но в избытке цианида щелочного металла (MeCN) легко растворяется, образуя комплекс. В цианистом растворе образуются в основном следующие комплексы: $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ — дицианаргентат и $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$ — трицианаргентат. В растворе, кроме того, могут образовываться в очень малом количестве простые гидратированные ионы серебра при диссоциации комплексных ионов.

В цианистом растворе серебра будут устанавливаться следующие равновесия:



Константы диссоциации этих комплексов:



На основании различных методов исследований было установлено, что: при концентрации свободного цианида щелочного металла ниже 3,25 г/л образуется только комплекс $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$; при концентрации выше 16,25 г/л образуется уже комплекс $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$; при еще более высокой концентрации свободного цианида может образовываться комплекс $[\text{Ag}(\text{CN})_4]^{3-}$. С увеличением содержания свободного цианида в растворе концентрация свободных ионов серебра быстро снижается. А. Азам и др. исследовали образование цианистых комплексов в зависимости от содержания свободного цианида и условий их приготовления. Они пришли к выводу, что для цианида серебра устанавливается следующее равновесие:



В дальнейшем Е. Рауб аналитическим путем обнаружил в покрытии присутствие цианида серебра, причем большее его количество внедряется при малых концентрациях свободного цианида (табл. 1.1)

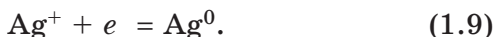
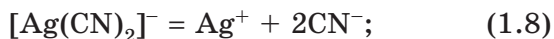
Т а б л и ц а 1.1

Содержание цианида серебра в покрытии, полученном из цианистой ванны при температуре 20° С

| Содержание свободного цианистого натрия, г/л | Перемещение электролита | Катодная плотность тока, А/дм ² | Содержание цианида серебра в покрытии по массе, г |
|--|-------------------------|--|---|
| 10 | Без перемешивания | 0,3 | 0,22 |
| 10 | С перемешиванием | 0,5 | 0,10 |
| 10 | « » | 1,5 | 0,05 |
| 1000 | Без перемешивания | 0,3 | 0,01 |
| 100 | С перемешиванием | 1,5 | Следы |

Необходимо отметить, что во время электролиза в прикатодном слое постоянно меняется концентрация ионов серебра и цианида в сторону накопления свободных цианидов, но постоянно действующая диффузия будет отводить часть ионов цианида к аноду. В связи с этим в электролитах, применяемых на практике, в прикатодном слое содержится в основном трицианоаргентат, остальные комплексы присутствуют в меньших количествах.

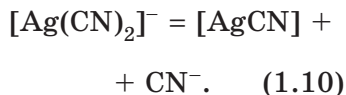
Очень малое содержание свободных ионов серебра в цианистом электролите, особенно при значительных концентрациях свободного цианида, не позволяет считать, что разряд серебра может идти из простых ионов по следующей схеме:



Необходимо отметить, что долгое время существовала именно эта теория — так называемая теория Леблана—Шика.

Из данных табл. 1.2 видно, что при увеличении концентрации свободного цианида содержание ионов серебра резко убывает.

Существует мнение, что при осаждении серебра в прикатодной области образуется коллоидный осадок цианида серебра по схеме:



Т а б л и ц а 1.2
Изменение концентрации серебра
в зависимости от содержания
цианистого калия

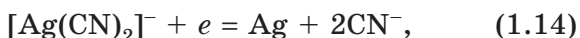
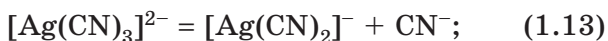
| Содержание свободного цианистого калия, нормальность | Концентрация ионов серебра, г/л |
|--|---------------------------------|
| 0 | 10^{-11} |
| 0,025 | 10^{-17} |
| 0,25 | 10^{-20} |

Это подтверждается данными табл. 1.1, из которых видно, что в покрытии находят цианид серебра. М. Филгитих, измеряя токи обмена серебра в зависимости от концентрации свободно-

го цианида, пришел к выводу, что при различном содержании свободного цианида разряд серебра будет идти по разным механизмам. При концентрации цианида ниже 5,0 г/л в электролитах, считающихся нецианистыми (дицианаргентатнородистом и синеродистороданистом), свободный цианид-ион может накапливаться до этого предела и тогда происходит разряд серебра из AgCN :



При концентрации свободного цианида выше 13,5 г/л разряд серебра будет происходить по схеме:



т. е. идет разряд серебра непосредственно из комплексного иона.

К этому мнению приходят многие исследователи. Об этом же говорят данные рис. 1.1, где стационарный потенциал серебра изменяется в зависимости от содержания свободного цианистого калия, причем в области низких концентраций изменяется значительно сильнее. Это еще раз подтверждает, что при зна-

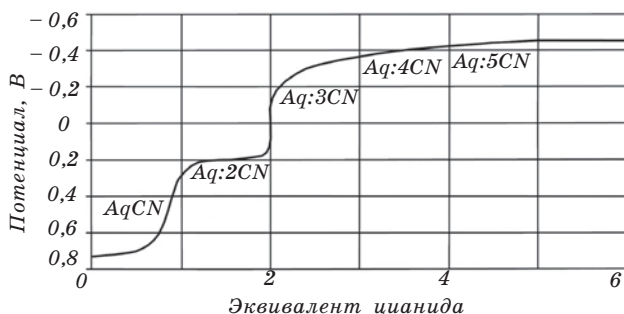


Рис. 1.1. Зависимость стационарного потенциала серебра от концентрации свободного цианистого калия

чительном содержании свободного цианида разряд серебра идет непосредственно из комплексного иона.

Цианистый электролит серебрения состоит в основном из трех компонентов различных содержаний (табл. 1.3).

Основные компоненты электролита — соль серебра и цианистый калий. На основании вышеприведенных данных можно судить о том, какое большое влияние на качество покрытия и стабильность электролита имеет содержание свободного цианида. Концентрация его в электролите серебрения может колебаться в довольно широких пределах и зависит от содержания серебра в электролите. Наиболее благоприятное соотношение серебра и свободного цианида 1 : 1 или 1 : 1,5. В настоящее время при работе с электролитами, содержащими поверхностно-актив-

Т а б л и ц а 1.3

Составы электролитов серебрения на основе цианистых комплексов, г/л

| Компонент электролитов и режим электролиза | Номера электролитов | | | | |
|--|---------------------|---------|--|-------|---------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Серебро (в пересчете на металл) | 10 | 25 | 30–45 | 30–35 | 45–50 |
| Цианид калия (натрия) свободный | 8–10 | 15–20 | 45–60 | 40–45 | 10–35 |
| Карбонат калия (натрия) | 30 | 30 | 30–50 | 45–50 | 55–70 |
| Гидроксид калия | – | 10 | 10 | 8–15 | – |
| Температура электролита, °С | 18–20 | 18–20 | 15–20 | 40–45 | 18–20 |
| Плотность тока, А/дм ² | 0,2–0,5 | 0,2–0,6 | 0,8–1,2 | До 10 | До 2 |
| Перемешивание | Без перемешивания | | Перемешивание, реверсирование, отношение времени катодного периода к анодному 20/5 | | Перемешивание |