

ЕЛИСТРАТОВА КСЕНИЯ НИКОЛАЕВНА

**РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ
КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ И ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫХ
ПОКРЫТИЙ СПЛАВОМ ЗОЛОТО-КОБАЛЬТ И РОДИЕМ**

05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук



Работа выполнена в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор
Харламов Валерий Игоревич

Официальные оппоненты:

д.т.н., профессор Попов Андрей Николаевич,
РХТУ им. Менделеева
к.т.н. Рогов Андрей Николаевич
ООО «РусХенк»

Ведущая организация – ОАО «МКБ «Искра» им. И.И. Картукова», г. Москва

Защита диссертации состоится «11» сентября 2008 г., в ____ час. в ауд. _____ на заседании диссертационного совета Д 212.204.06 в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева по адресу: 125047, А-47, Миусская пл., д.9

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева

Автореферат разослан «11» сентября 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Новиков В.Т.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Гальванические покрытия драгоценными металлами благодаря уникальности свойств находят широкое применение в различных отраслях промышленности, а также при изготовлении предметов декоративно-прикладного искусства. Особое место в этом ряду занимают покрытия сплавами золота и родием, потребление которых постоянно возрастает, несмотря на их высокую стоимость. Это обусловлено как высокими декоративными свойствами и коррозионной стойкостью этих покрытий, так и эффективной защитой металлов основы от коррозии.

В настоящее время в ювелирной промышленности чрезвычайно высок спрос на изделия из белого золота, которые изготавливаются металлургическим способом. Известны составы электролитов, позволяющих осаждать сплавы на основе золота белого цвета. Однако в зарубежной и отечественной промышленности они не нашли применения, т.к. сложны в эксплуатации и содержат высокую концентрацию цианидных солей калия (натрия), а в состав сплавов входят три и более металлов. Разработка электролита, не содержащего свободных цианид-ионов, и позволяющего осаждать покрытия сплавами золота белого цвета, легированные только одним металлом (например, Co) может значительно снизить себестоимость ювелирных изделий.

Родиевые покрытия применяются для придания ювелирным изделиям белого цвета, а также используются в высокотехнологичных отраслях производства. Однако составы электролитов, применяемые в отечественной промышленности, не позволяют осаждать покрытия, удовлетворяющие современным требованиям, предъявляемым к их отражательной способности, защитной способности и цветовым характеристикам.

Современная экономическая и экологическая ситуации и возрастающие требования к потребительским свойствам покрытий ставят перед исследователями при разработке электролитов новые задачи. Так, для осаждения золота и его сплавов отдается предпочтение бесцианидным электролитам с низкой концентрацией (до 2 г/л) драгоценного металла. При этом получаемые покрытия должны обладать заданными цветовыми характеристиками, в широком диапазоне плотностей тока и сохранять высокую степень блеска при толщинах не менее 2–3 мкм. Родиевые покрытия должны обладать высокой отражательной способностью и минимальным отклонением от белого цвета, количественно определяемые по международной методике CIELab. Снижение пористости покрытий позволит повысить защитную способность родиевых покрытий.

Таким образом, разработка новых электролитов для осаждения покрытий родием и сплавом Au-Co является актуальной задачей.

Цель работы. Разработка электролита для осаждения покрытий сплавом Au-Co белого цвета и электролита для осаждения родиевых покрытий с высокой защитной и отражательной способностью, а также с минимальным отклонением от белого цвета.

Научная новизна. Впервые установлено, что присутствие в цитратном электролите для осаждения сплава Au-Co азотсодержащего гетероциклического соединения приводит к значительному повышению скорости восстановления кобальта, содержание которого в

109

сплаве достигает 23–25 %. В присутствии этих веществ из электролита, содержащего 1,5 г/л золота (мет.), осаждаются блестящие покрытия белого цвета толщиной до 5 мкм.

Показано, что введение в сульфатный и фосфатный электролиты родирования ароматических сульфокислот и солей сульфозфиров алифатических спиртов преимущественно ингибируют процесс выделения водорода, в результате чего катодный выход по току металла увеличивается в 1,3–1,5 раза.

Установлено, что применение добавок в электролитах родирования позволяет повысить отражательную способность покрытий с 75 до 92%.

Практическая ценность работы. Разработан состав низкоконцентрированного (по Au) цитратного электролита для осаждения покрытий сплавом Au-Co (23–25%) с высокой степенью блеска при толщине до 5 мкм.

Разработаны составы сульфатных и фосфатных электролитов родирования, позволяющие получать покрытия белого цвета с высоким коэффициентом отражения и повышенной защитной способностью.

Все разработанные электролиты прошли испытания и внедрены в производство.

На защиту выносятся:

- экспериментальные данные о влиянии добавок на катодные процессы при электроосаждении родия и сплавов Au-Co; на состав сплава; на катодный выход по току металлов;
- результаты исследования цветовых характеристик и коэффициента отражательной способности осаждаемых покрытий;
- результаты исследования защитной способности покрытий сплавами Au-Co и Rh по отношению к металлу основы (серебру, никелю) в модельных коррозионных средах;
- экспериментальные данные исследования поведения изделий с покрытиями сплавом Au-Co и Rh в коррозионных средах в условиях анодной поляризации.

Апробация работы. Основные результаты доложены и обсуждены на Ежегодной Всероссийской Научно-практической конференции «Технологии и оборудование для нанесения износостойких, твердых и коррозионностойких покрытий». – Москва, РХТУ, 2004; Российской научно-практической конференции «Гальванотехника, обработка поверхности и экология в XXI веке». – Новосибирск, 2004; 3-ей Международной конференции «Покрытия и обработка поверхности. Качество, эффективность, конкурентоспособность». – Москва, ЦМТ, 2006; Научно-практической конференции «Гальванические и специальные покрытия в электронике и производстве печатных плат», Москва, 2006; 5-ой Международной конференции «Покрытия и обработка поверхности. Качество, эффективность, конкурентоспособность». – Москва, ЦМТ, 2008; научных коллоквиумах кафедры технологии электрохимических производств РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 7 печатных работ из них 2 статьи опубликованы в ведущем рецензируемом журнале, определенном ВАК.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, методик экспериментов, экспериментальной части, содержащей результаты эксперимента и их обсуждения, выводов, библиографии. Работа изложена на 123 страницах машинописного текста, содержит 3 таблиц, 43 рисунков. Список литературы включает 151 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Обзор литературы. Проведен обзор описанных в литературе электролитов для осаждения золота, сплавов золота, родия, рассмотрены их достоинства и недостатки. Рассмотрены вопросы применения блескообразующих и других специальных добавок, их влияния на структуру и свойства покрытий. На основании литературного обзора сделан вывод о целесообразности разработки низкоконцентрированного (по Au) цитратного электролита для осаждения сплавов Au-Co, который позволяет получать покрытия различных цветовых оттенков, блестящих при толщинах более 0,1 мкм, а также электролита родирования, позволяющего получать покрытия с высокой отражательной и защитной способностью.

Методика эксперимента. Для приготовления растворов и электролитов для осаждения сплавов Au-Co применялись химические реактивы марок “ч”, “хч” и дистиллированная вода. Для приготовления электролитов родирования использовался концентрат соли $Rh_2(SO_4)_3$.

Количественное определение содержания металлов в электролитах и в покрытиях проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Суммарные поляризационные кривые были получены в потенциодинамическом режиме при скорости развертки 4 мВ/с. В качестве вспомогательных электродов использовали титановые электроды с оксидно-рутениевым покрытием. Потенциалы измеряли относительно хлорид-серебряного или ртутно-сульфатного электродов сравнения с последующим пересчетом значений относительно стандартного водородного электрода. Парциальные скорости восстановления металлов рассчитывались на основании данных химического анализа покрытий, осажденных при фиксированном значении потенциала.

Цветовые характеристики и отражательную способность покрытий определяли фотометрическим методом по международной системе оценки цвета CIELab. Этот метод позволяет количественно определять отклонение цвета гальванических покрытий от абсолютного белого цвета и/или цвета выбранного эталона. Измеряемыми параметрами являются величина L (коэффициент отражения) и цветовые координаты a и b , характеризующие отклонения цвета образца. Величина отклонения определялась суммированием модулей цветовых координат ($|a| + |b|$). Для абсолютно белого цвета $|a| + |b| = 0$. В качестве эталона использовалась пластина из металлургического сплава Au-Ni-Zn (белое золото), который применяется в ювелирной промышленности.

Фотометрическим методом оценивалось изменение коэффициента отражения (потускнение) поверхности изделий с нанесенными покрытиями Rh и сплавами Au-Co после их выдержки в растворе, содержащим 4 г/л полисульфидов натрия.

Оценка защитной способности покрытий в 5%-ном растворе NaCl проводилась на основании поляризационных коррозионных диаграмм.

Блестящие никелевые покрытия толщиной 10 мкм осаждались из сульфатно-хлоридного электролита Уоттса, содержащего добавки ЦКН® (Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании анализа литературных данных и предварительных экспериментов для осаждения сплава Au-Co была разработана блескообразующая композиция (А-1), в состав которой входят вещество из класса азотсодержащих гетероциклических соединений и анионогенное ПАВ – СВ 1014.

Для электролита родирования блескообразующая композиция содержала в своем составе водный раствор соли сульфозфира алифатического спирта (Р-1) и вещество из класса ароматических сульфокислот (Р-2). Составы электролитов приведены в табл.1 и 2.

Таблица 1. Составы электролитов для осаждения сплавов Au-Co и условия электролиза

Компонент, г/л	Электролит № 1	Электролит № 2
$K[Au(CN)_2]$	2,0	2,0
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	0,5–1,0	0,5–1,0
KH_2Cit	25,0	25,0
А-1 (мл/л)		10,0
$t, ^\circ C$	18–25	
$i_k, A/dm^2$	0,5–3,0	
pH	4,5–5,5	

Таблица 2. Составы электролитов родирования и условия электролиза

Компонент, г/л	Электролит № 3	Электролит № 4	Электролит № 5	Электролит № 6	Электролит № 7*
$Rh_2(SO_4)_3$ (по мет.)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
H_2SO_4 (98%)	50,0	50,0			нет данных
H_3PO_4 (100%)			100	100	нет данных
Р-1 (мл/л)		5,0		5,0	
Р-2		1,0		1,0	
$t, ^\circ C$	18–25				
$i_k, A/dm^2$	0,5–1,5				

* Электролит № 7 производится фирмой «Pandora» (Италия)

1. Исследование процессов электроосаждения сплава золото-кобальт и родия

Эксперименты показали, что содержание кобальта в сплавах Au-Co, осаждаемых

из исследуемых электролитов увеличивается при повышении плотности тока от 0,25 до 1 А/дм² (рис.1а). При дальнейшем росте катодной плотности тока содержание этого компонента в сплаве практически не меняется. Повышение концентрации ионов кобальта в электролите 1 приводит к увеличению его содержания в сплаве до 9-10% (рис.1а, кр.1,2). Однако осадки, получаемые из этого электролита, имеют только желтый цвет, а блеск сохраняется при толщине покрытия не более 0,1 мкм.

Введение в электролит композиции А-1 приводит к значительному повышению содержания кобальта в сплаве до 9-10%, а при концентрации $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в электролите 1,0 г/л - до 23-25% (рис.1а, кр.2,4). При i_k 0,5-2 А/дм² осадки имеют белый цвет и сохраняют высокую степень блеска

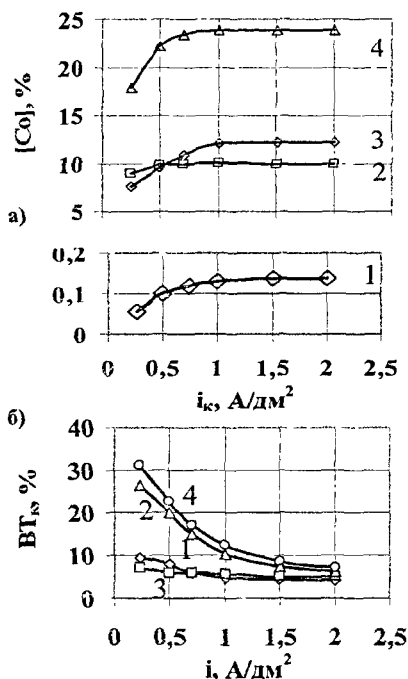


Рис.1. Зависимость состава сплава Au-Co (а) и ВТ_к (б) от плотности тока.

1, 2 – электролит 1 3, 4 – электролит 2
Концентрация $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (г/л):
1, 3 – 0,5; 2, 4 – 1,0

до толщины 4-5 мкм.

Выход по току сплава при повышении плотности снижается (рис.1б). Следует отметить, что присутствие добавки А-1 в электролите не оказывает сильного влияния на ВТ_к сплава. По-видимому, добавка А-1 незначительно изменяет соотношение парциальных скоростей выделения водорода и восстановления металлов в сплав, что подтверждается данными поляризационных исследований (рис.2).

Поляризационные измерения показали, что повышение концентрации кобальта в электролитах приводит к ингибированию процесса осаждения золота (рис.2, кр.Аu^{1,3}). При этом скорость осаждения кобальта возрастает, в результате чего его

содержания в сплаве увеличивается. Присутствие добавки в электролите облегчает протекание всех катодных процессов - суммарные поляризационные кривые смещаются в область менее отрицательных потенциалов на 400-500 мВ (рис.2, кр.3,4). В

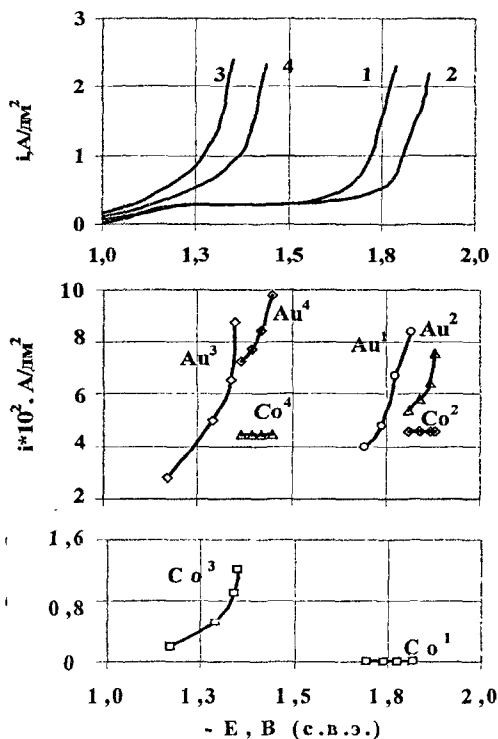


Рис. 2. Суммарные и парциальные поляризационные кривые осаждения сплавов Au-Co.

1, 2 – электролит 1; 3, 4 – электролит 2
Концентрация $[Co^{2+}]$ (г/л):
1, 3 – 0,1; 2, 4 – 0,2

большей степени деполяризующее действие добавка оказывает на процесс осаждения кобальта, что и приводит к увеличению его содержания в сплаве.

Наряду с покрытиями золотом и его сплавами в ювелирной и в ряде других отраслей промышленности широко используются родиевые покрытия. Покрытия, получаемые из применяемых в отечественной промышленности сульфатных и фосфатных электролитов, не отвечают современным требованиям: обладают недостаточной белизной и отражательной способностью, а также сравнительно высокой пористостью. Для улучшения функциональных свойств родиевых покрытий в электролиты вводили добавки Р-1 и Р-2.

Введение в сульфатный и фосфатный электролиты родирования композиции добавок Р-1 и Р-2 приводит к резкому смещению поляризационных кривых в область более отрицательных значений (рис. 3а). При этом добавки ингибируют в большей степени процесс восстановления водорода, что приводит к увеличению катодного ВТ_к родия в 1,3-1,5 раза (рис. 3б, кр.2, 4). Применение разработанной композиции добавок не расширяет интервала допустимых плотностей тока, однако качество (блеск и белизна) покрытий значительно улучшаются (рис. 4).

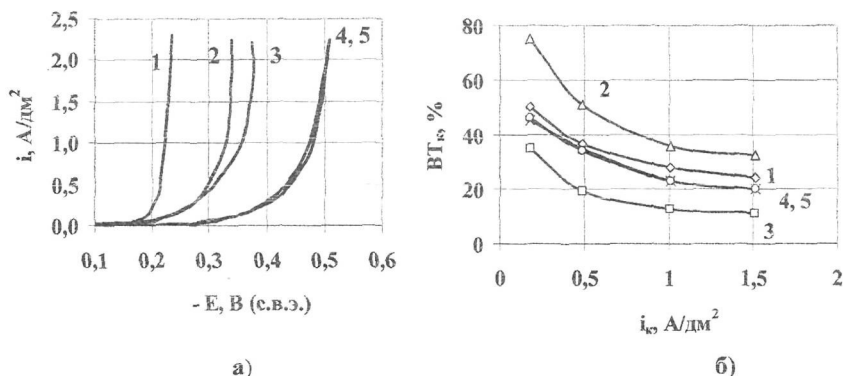


Рис. 3. Суммарные поляризационные кривые процесса электроосаждения родия (а) и зависимость $ВТ_k$ родия (б) от плотности тока.
1-5 - Электролит 3-7 соответственно

2. Цветовые характеристики покрытий сплавами золото-кобальт и родием

Фотометрическим методом было установлено, что введение комплекса добавок в электролиты родирования значительно улучшают качество покрытий. Так, отражательная способность покрытий возрастает с 75 до 92% (рис.4, электролиты 3,6). Белый цвет покрытий, полученных из указанных электролитов, значительно ближе к абсолютному значению, по сравнению с цветом покрытий, осаждаемых из стандартных сульфатного и фосфатного электролитов родирования, и не уступает по этому показателю лучшим зарубежным аналогам (рис.4, электролиты 6,7).

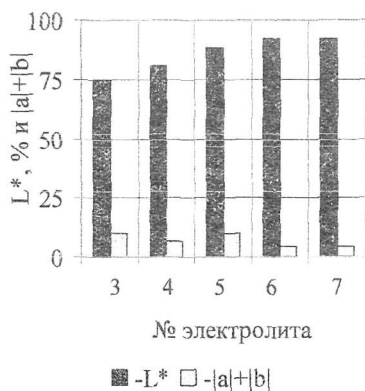


Рис.4. Цветовые характеристики и отражательная способность родиевых покрытий
 i_k - 1 A/dm²; δ - 0,1 мкм.

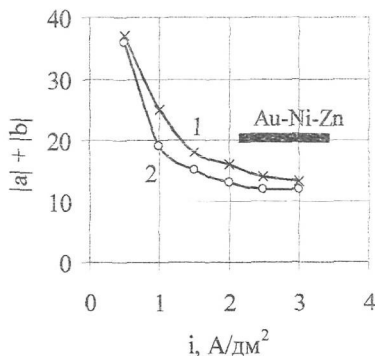


Рис.5. Зависимость цветности покрытия сплава Au-Co от плотности тока.
Электролит 2; $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (г/л):
1 - 0,5; 2 - 1,0; $\delta_{пл}$ - 0,5 мкм

При оценке цвета по системе CIELab было установлено, что выбранный в качестве эталона металлургический сплав Au-Ni-Zn (белое золото), традиционно используемый в ювелирной промышленности, имеет отклонение от абсолютно белого цвета ($|a|+|b|$) около 20 ед. (рис.5).

Эксперименты показали, что по мере повышения плотности тока цвет покрытий сплавом Au-Co, полученных из электролита 2, приближается к цвету эталона, а при i_k более 1 А/дм² превосходит его по степени белизны (рис.5, кр.1,2). Сопоставление полученных результатов, приведенных на рис.5 и рис.1а (кр.3,4), показывают, что цветовые оттенки белых покрытий зависят как от химического состава осаждаемого сплава (содержания кобальта), так и от условий осаждения (величины катодной плотности тока).

3. Исследование защитной способности покрытий

В ювелирной промышленности покрытия родием и сплавами золота широко используются для финишной отделки серебряных изделий, а родиевые покрытия применяют еще для защиты серебряных зеркал от потускнения. Поэтому, для исследования коррозионной стойкости изделий с предлагаемыми покрытиями, в качестве подложки было выбрано серебро.

Незащищенное серебро в присутствии серосодержащих соединений быстро тускнеет в результате образования на поверхности пленки черного цвета, состоящей в основном из сульфидов серебра. Защитную способность покрытий оценивали по изменению отражательной способности образцов после их выдержки в растворе полисульфидов натрия. Исследования показали, что серебро теряет отражательную способность в течение первых суток воздействия коррозионной среды (рис.6, кр.1). Применение хроматной пассивации, часто применяемой в промышленности для защиты серебра, несколько замедляет его коррозию, однако изначально снижает коэффициент отражения (рис.6, кр.2).

При нанесении родиевых покрытий на серебро отражательная способность образцов несколько снижается (до коэффициента отражения Rh). Однако эти покрытия эффективно защищают серебряную основу от коррозии, и коэффициент отражения мало изменяется в течение 50 суток испытаний. Следует отметить, что отражатель-

ная способность образцов при толщине 0,1 мкм (рис.6, кр.4,6) значительно выше, чем при толщине 0,01 мкм (рис.6, кр.3,5). Это связано с тем, что при увеличении толщины покрытия его пористость снижается и площадь поверхности образца, на которой происходит образование продуктов коррозии серебра, уменьшается.

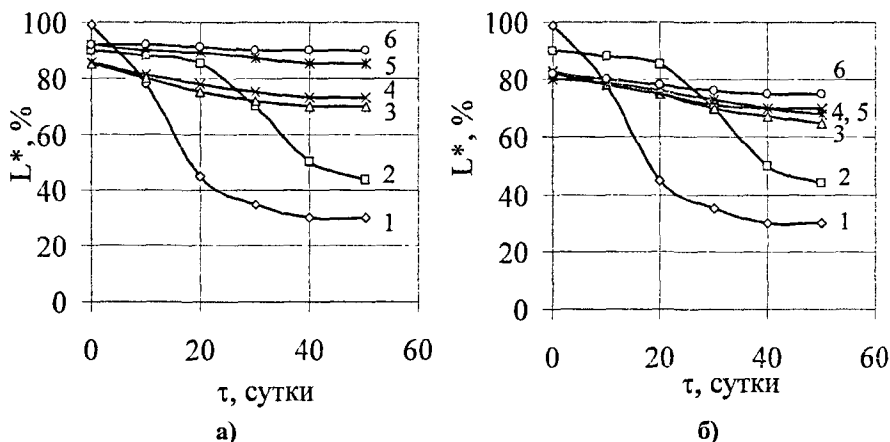


Рис.6. Зависимость коэффициента отражения серебра с Rh (а) и Au-Co (б) покрытиями от времени испытаний в растворе, содержащем 4 г/л полисульфидов натрия

1 – серебро; 2 – серебро с хроматной пассивацией.

а) 3, 5 – Rh (0,01 мкм); 4, 6 – Rh (0,1 мкм);

б) 3, 5 – Au-Co 0,05 мкм; 4, 6 – Au-Co 0,5 мкм;

3, 4 – Электролит 3; 5, 6 – Электролит 6

3, 4 – Электролит 1; 5, 6 – Электролит 2

Широко распространенные в ювелирной промышленности серебряные изделия с тонкими (до 0,1 мкм) покрытиями золотом и его сплавами также быстро теряют свои декоративные свойства в серосодержащих средах (рис.6б, кр.3,4). Введение в состав электролита для осаждения сплава Au-Co добавки А-1 позволяет повысить защитную способность покрытий (рис.6б, кр.5,6). При этом защитная способность покрытия толщиной 0,05 мкм, полученного из электролита с добавкой А-1, почти соответствует по величине покрытию толщиной 0,5 мкм, полученного из электролита без добавки (рис.6б, кр.4,5). Как и в случае с родием, повышение защиты серебра от коррозии связано с уменьшением пористости покрытий сплавом Au-Co. Снижение пористости происходит не только при увеличении толщины покрытия (рис.6б, кр.3,4), но и с осаждением более плотного мелкокристаллического осадка сплава из электролита с добавкой А-1.

В электронной и электротехнической промышленности покрытия родием и сплавами золота во многих случаях наносятся на подслои блестящих гальванических никелевых покрытий. При этом они должны эффективно защищать от коррозии никелевое покрытие и сохранять высокую электропроводность в различных коррозионных средах. Электропроводность многослойных гальванических покрытий в коррозионной среде может ухудшаться как вследствие разрушения самого финишного покрытия, так и в результате коррозии никелевого подслоя и металла основы, протекающей в порах покрытий.

Оценка коррозионного поведения изделий с многослойными гальваническими покрытиями основывалась на результатах поляризационных измерений в 5%-ном растворе NaCl. Наиболее характерные зависимости приведены на рис.7. Исследования показали, что при небольшой величине поляризации скорость коррозии никелевого покрытия определяется скоростью ионизации растворенного кислорода (рис.7а).

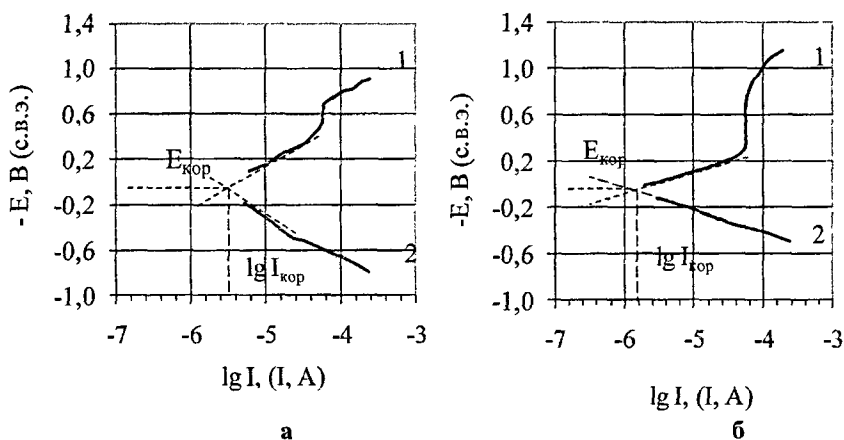


Рис. 7. Поляризационные коррозионные диаграммы образцов с гальваническими покрытиями в 5%-ном растворе NaCl.

Покрытие: а) Ni 10 мкм; б) Ni 10 мкм + Au-Co (0,1%) 0,5 мкм

Известно, что родий и сплавы Au-Co не корродируют в нейтральных хлоридсодержащих растворах. Поэтому и для двухслойных покрытий ток коррозии соответствует процессу растворения никелевого подслоя, локализирующемуся в порах Rh и

Au-Co покрытий. В этом случае снижение токов коррозии будет происходить за счет уменьшения пористости финишных покрытий.

Данные, свидетельствующие об эффективности применения электролитов с разработанными добавками, приведены в табл.3. При нанесении на никель покрытия сплавом Au-Co (0,1%) толщиной 0,5 мкм из электролита 1 (без добавок), ток коррозии никелевого подслоя уменьшается в 2 раза (рис. 76). Применение Au-Co покрытий, полученных при тех же условиях из электролита 2, в состав которого входит разработанная добавка, снижает ток коррозии в 17 раз.

Таблица 3. Параметры коррозии и условия осаждения покрытий

Тип покрытия	$\delta_{\text{пк}}$, мкм	Электролит	i , А/дм ²	$I_{\text{кор}}$, мкА	$E_{\text{кор}}$, В
Ni	10	*	4	2,4	0,02
Au-Co (0,1)	0,5	1	1,5	1,12	0,04
Au-Co (24)		2		0,17	0,06
Rh	0,1	3	1,0	0,08	0,09
Rh		6		0,05	0,09

* Состав электролита никелирования приведен в описании методики эксперимента

Введение в электролит родирования композиции добавок так же приводит к улучшению защитных свойств покрытий. Так, родиевое покрытие, нанесенное на никелевый подслоя из обычного сульфатного электролита, снижает ток коррозии в 32 раза, в то время как аналогичное покрытие, полученное из электролита 6 с добавками, приводит к уменьшению тока коррозии в 40 раз.

Полученные данные показывают, что введение специальных добавок в исследуемые электролиты для осаждения сплавов Au-Co(23-25%) белого цвета и родия позволяют повысить защитную способность получаемых покрытий в сульфидной и хлоридсодержащей среде по отношению к металлам основы (серебру и никелю), что позволяет значительно увеличить срок эксплуатации изделий.

4. Исследование коррозионного поведения покрытий при наложении анодной поляризации

Результаты исследования коррозионных свойств покрытий позволяют рекомендовать их к использованию в элементах радиотехнической аппаратуры, эксплуатируемых в жестких условиях. Одним из таких приборов является подводный акустический спасательный радиомаяк, корпусные элементы которого выполнены из титана. Важнейшим элементом прибора является кнопка-замыкатель, которая, при попа-

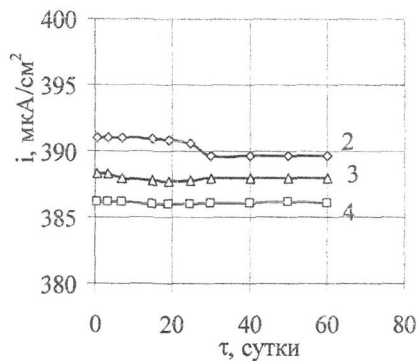
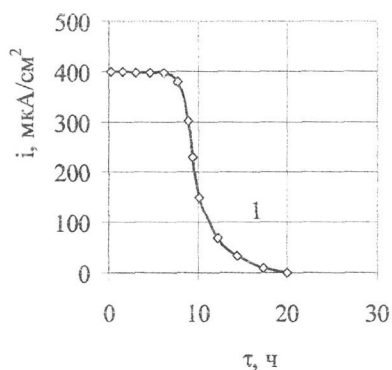
дании радиомаяка в водную среду, работает в системе анодом и обеспечивает прохождение тока в электрической схеме прибора (т.е. подачу радиосигнала). В условиях морской или пресной воды при протекании постоянного тока происходит «запирание» титана формирующейся на его поверхности оксидной пленки и прибор перестает работать. В связи с этим указанная деталь должна иметь покрытие, которое, наряду с высокой коррозионной стойкостью и защитной способностью по отношению к металлу основе, должно длительное время обеспечивать постоянство электрических характеристик изделия в целом.

По техническим характеристикам прибора покрытие, наносимое на рабочую поверхность кнопки-замыкателя должно обеспечивать протекание анодного тока не менее $7,5 \text{ мкА/см}^2$ при напряжении $0,5\text{В}$ на протяжении не менее 30 суток. При этом сборочные размеры прибора не позволяют наносить гальванические покрытия суммарной толщины более 15 мкм .

Электрические характеристики титановых кнопок-замыкателей с покрытиями исследовали в морской и пресной водах. В морской воде, обладающей высокой электропроводностью, величина тока в цепи, отнесенная к геометрическим размерам исследуемых образцов, составляет $350\text{--}420 \text{ мкА/см}^2$ (рис.8).

Несмотря на то, что величины токов для всех систем близки, они характеризуют скорости протекания разных реакций в зависимости от вида покрытия. В среде, содержащей высокую концентрацию хлоридов, при выбранных условиях происходит активное растворение никелевого покрытия. Следы коррозии этого покрытия заметны уже после 9 часов испытания (рис.9а). Примерно через 20 часов испытаний при средней плотности тока 400 мкА/см^2 на поверхности детали практически не остается никеля, открытая часть поверхности титана контактирует с коррозионной средой, в результате чего резко возрастает сопротивление системы (рис.8а).

На покрытиях родием и сплавами Au-Co основной анодной реакцией является реакция окисления Cl^- . Вместе с тем в порах покрытий сплавами золота в большей или в меньшей степени продолжает происходить растворение никеля, что подтверждается фотографиями поверхности деталей (рис.9б, в), а также согласуется с данными, приведенными в табл.3.



а

б

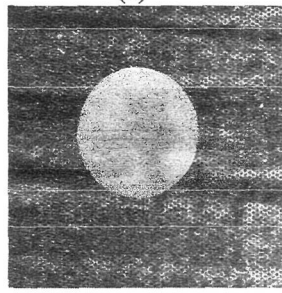
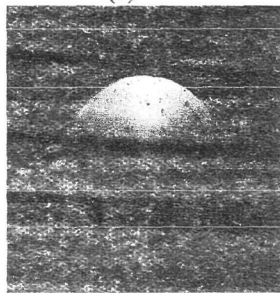
Рис. 8. Зависимость анодного тока от времени титановых образцов с гальваническими покрытиями в 5%-ном растворе NaCl.

а) Ni(10 мкм);

б) 1—Ni(10 мкм)+Au-Co 0,1(0,5 мкм); 2—Ni(10 мкм)+Au-Co 24(0,5 мкм); 3—Ni(10 мкм)+Rh(0,1 мкм).

(а)

(б)



(в)

(г)

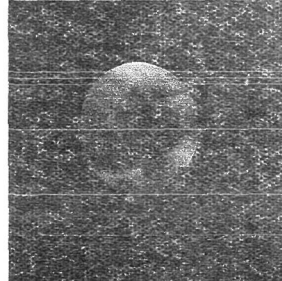
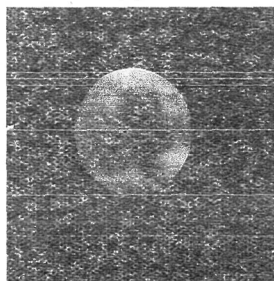


Рис 9. Фотографии поверхности титановых деталей с гальваническими покрытиями после испытаний в морской воде. $U = 0,5$ В

а) Ni (10 мкм), 9 часов испытаний;

б) Ni (10 мкм) и Au-Co (0,1 %Co, 0,5 мкм), 30 суток;

в) Ni (10 мкм) и Au-Co (24 % Co, 0,5 мкм), 60 суток;

г) Ni (10 мкм) и Rh (0,1 мкм, электролит 6), 60 суток.

В случае Rh покрытия скорость растворения никеля в порах очень мала и визуально следов коррозии на поверхности деталей не обнаружено (рис. 9г). Кроме того, на протяжении всего времени испытаний, в системе практически отсутствовали колебания тока (рис.8б, кр. 4).

В отличие от морской воды пресная имеет низкую электропроводность. Характер

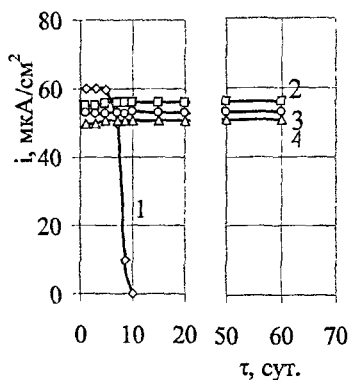


Рис. 10. Зависимость анодного тока от времени титановых образцов с гальваническими покрытиями в пресной воде.

1—Ni (10мкм); 2—Ni (10мкм)+Au-Co 0,1 (0,5мкм);

3—Ni (10мкм)+Au-Co 24 (0,5мкм);

4—Ni (10 мкм)+Rh (0,1 мкм).

зависимости плотности тока от времени аналогичен данным, полученным в морской воде. Однако токи в этом случае значительно ниже и составляют 40–60 мкА/см², что все же в 5–9 раз больше минимально допустимого техническими условиями значения. Несмотря на то, что скорость анодного растворения никеля в пресной воде ниже, чем в морской, его нельзя рекомендовать для применения, поскольку оно практически полностью растворяется примерно на десятые сутки испытаний, а ток в системе падает до 0 (рис.10,кр.1).

Таким образом, в качестве электропроводных коррозионно-стойких покрытий на титановые изделия, можно рекомендовать двухслойные гальванические покрытия никель (10 мкм) с финишным слоем сплавом Au-Co или Rh.

Рекомендуемые к применению электролиты приведены в табл. 4.

Таблица 4. Составы разработанных электролитов и условия электролиза

Компонент, г/л	Сплав Au-Co (23-25% Co)	Компонент, г/л	Родий (L* = 92 %)
K[Au(CN) ₂]	2,0	Rh ₂ (SO ₄) ₃ (мет.)	2,0
CoSO ₄ *7H ₂ O	1,0	H ₃ PO ₄ (100 %)	100
KH ₂ Cit	25,0	P-1, мл/л	5,0
A-1, мл/л	10	P-2	1,0
t, °C	18-25	t, °C	18-25
i _к , А/дм²	1,0-3,0	i _к , А/дм²	0,5-1,5
pH	3,5-5,5		

ВЫВОДЫ

1. Разработана композиция А-1, в состав которой входят вещество из класса азотсодержащих гетероциклических соединений и анионогенное ПАВ (СВ-1014), позволяющая осаждать блестящие (до 5 мкм) покрытия сплавом Au-Co (23-25%) белого цвета.
2. Показано, что высокое содержание кобальта в сплаве связано со значительным увеличением скорости его восстановления в присутствии азотсодержащего гетероциклического соединения.
3. Разработана композиция добавок Р-1 и Р-2 для электролитов родирования на основе ароматических сульфокислот и соли сульфозфира алифатических спиртов, позволяющая повысить отражательную способность осаждаемых покрытий с 75 до 92 %. Показано, что применение композиции приводит к увеличению ВТ_к в 1,3-1,5 раза.
4. Установлено, что из электролитов родирования, содержащих добавки Р-1 и Р-2, осаждаются более мелкокристаллические покрытия, степень белизны которых превосходит покрытия, полученные из стандартных сульфатных и фосфатных электролитов и соответствуют по этому показателю лучшим зарубежным аналогам.
5. Показано, что при введении в низкоконцентрированный (по Au) цитратный электролит добавки А-1, позволяет значительно повысить защитную способность покрытий сплавом Au-Co по отношению к металлу основы (серебру, никелю). Токи коррозии в системе металл основа - покрытие сплавом Au-Co (23-25%) снижаются в 7 раз по сравнению с покрытиями, полученными из электролитов без добавок.
6. Установлено, что присутствие в электролитах родирования композиции добавок Р-1 и Р-2 приводит к снижению пористости покрытий, в результате чего токи коррозии в системе металл основа-покрытие снижаются в 1,3 раза.
7. Разработаны составы электролитов и условия электролиза для осаждения покрытий сплавом Au-Co и Rh, которые прошли опытную проверку и внедрены в производство.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Смирнов К.Н., Харламов В.И., Григорян Н.С., **Сорокина К.Н.** Электроосаждение родиевых покрытий из сульфатного электролита с антипittingовой добавкой ЦКН-140// Тез. Докл. Ежегодной Всероссийской Научн.- практ. Конф «Технологии и оборудование для нанесения износостойких, твердых и коррозионностойких покрытий». – Москва, РХТУ, 2004. С.128
2. **Елистратова К.Н.**, Харламов В.И., Электролитические родиевые покрытия на серебре// Успехи химии и химической технологии: Сб. науч. тр.Том XIX, № 9 (57). У78 М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2005. С. 67.
3. Смирнов К.Н., Харламов В.И., Григорян Н.С., **Елистратова К.Н.**, Филатова Е.А., Василенко О.А. Гальванические родиевые покрытия. // Гальванотехника и обработка поверхности. – М., 2005 – Т. XIII, № 1, С.14-18.
4. **Елистратова К.Н.**, Харламов В.Н., Григорян Н.С., Смирнов К.Н., Ваграмян Т.А. Цитратный электролит для осаждения защитно-декоративных покрытий сплавом золото-кобальт// Тез. Докл. 3-ой Международной Конф «Покрытия и обработка поверхности. Качество, эффективность, конкурентоспособность». – Москва, ЦМТ, 2006. С.66
5. **Елистратова К.Н.**, Харламов В.Н., Григорян Н.С., Смирнов К.Н., Ваграмян Т.А. Электроосаждение сплавов золото-кобальт из разбавленного цитратного электролита.//Тез. докл. Научно-практическая конференция «Гальванические и специальные покрытия в электронике и производстве печатных плат», Москва, 2006. С. 15
6. **Елистратова К. Н.**, Демакова Е. Г., Смирнов К. Н., Григорян Н. С., Харламов В.И. Электропроводные коррозионно-стойкие покрытия на титане.// Тез. Докл. 5-ой Международной Конф. «Покрытия и обработка поверхности. Качество, эффективность, конкурентоспособность». – Москва, ЦМТ, 2008. С.45.
7. **Елистратова К.Н.**, Смирнов К.Н., Григорян Н.С., Харламов В.И. Коррозионностойкие гальванические покрытия на титане// Гальванотехника и обработка поверхности. – М., 2008 – Т. XVI, № 3, С.24-29.

Заказ № 52 Объём 1,0 п.л. Тираж 100 экз.

Издательский центр РХТУ им. Д.И.Менделеева