

О.Л. СМІРНОВА, канд. техн. наук,
О.Б. МІШИНА, студентка, НТУ “ХПІ”

ЗАКОНОМІРНОСТІ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО НАНЕСЕННЯ ЗОЛОТА НА ПОВЕРХНЮ НЕРЖАВІЮЧОЇ СТАЛІ

Робота присвячена розробці неціанідного електроліту для осадження покриття золотом на поверхню нержавіючої сталі та вивченню закономірностей процесу електрокристалізації осаду. Об'єктом дослідження є нержавіючі сталі марок X18H9T та X20H14C2, які широко застосовуються у різних галузях вітчизняної промисловості.

The work is devoted to the development of cyanideless electrolyte for deposition of gold coating onto the surface of stainless steel and to the study of regularities of the processes occurring at electrodepositing of the sediment. Studied objects are stainless steel grades X18H9T and X20H14C2, widely applied in various fields of domestic industry.

Вступ.

Гальванічну обробку нержавіючих сталей проводять не для підвищення корозійної стійкості, а для надання їй специфічних якостей або властивостей, якими сама сталь не володіє. Золоті покриття, що осаджують на сталь, має переважливо декоративне значення. На практиці золотіння використовують для нержавіючих столових приборів, пишучого пір'я та інших канцелярських приладів, деталей годинників, медичного обладнання.

Для електроосадження золота найчастіше використовують комплексні ціанідні електроліти. При осадженні золота на нержавіючу сталь особливу увагу приділяють попередній підготовці поверхні через те, що зовнішня плівка, яка являє собою оксиди металів, перешкоджає отриманню покриття з міцним зчепленням з основою. Тобто виникає необхідність активування сталі або використання розчинів, у яких поверхня активувалася б його компонентами або в процесі проведення електролізу. Такими розчинами є хлориди, в яких іони Cl^- мають активуючу дію, а використання густин струму вище граничної при сумісному виділенню водню сприяє електрохімічному відновленню кисню та механічному видаленню плівки з поверхні сталевих виробів.

Метою даної роботи є дослідження закономірностей катодного процесу, що перебігає в неціанідному електроліті, призначеному для осадження золотого покриття на нержавіючу сталь.

Методика проведення експерименту.

Електродні процеси вивчали в стандартній комірці типу ЯСЭ-2. Катодний і анодний простір при цьому розділяли мембраною, а електродом порівняння служив хлорид – срібний електрод. Отримані значення електродних потенціалів перераховували щодо нормального водневого електрода (н.в.е.). Робочими електродами були пластинчаті електроди з поверхнею 1 см², виготовлені зі золота марки Зл 999,9 та нержавіючих сталей марок Х18Н9Т і Х20Н14С2, що пройшли спеціальну попередню підготовку (хімічне та електрохімічне знежирення, хімічну активацію в розчині хлоридної кислоти). Як допоміжний електрод використовували плоский платиновий електрод марки Пл 99.9.

Поляризаційні виміри здійснювали за допомогою імпульсного потенціостата ПІ 50-1.1 із програматором ПР-8. Зміни струму і напруги фіксували самописним приладом ЛКД-4. Електричний струм відносили до геометричної поверхні зразка. Катодний вихід за струмом визначали при постійній густині струму гравіметричним методом.

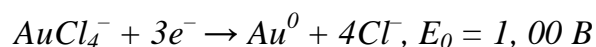
Результати експериментів та їх обговорення.

Для встановлення можливості одержання золотого покриття на нержавіючу сталь був обраний кислий хлоридно – сульфатно – цитратний електроліт (скорочено: КХСЦ – електроліт) наступного складу: 2 М КСl, 0,1 М Н₂SO₄, 0,125 М К₂SO₄, 0,0025 М Au (мет.), 0,1 М C₃H₄(OH)(CO₂H)₃; рН = 2.

Кристалізація золотих осадів на нержавіючій сталі під електричним струмом перебігає в умовах контактного виділення золота на поверхні виробів.

Для ослаблення цього явища склад електроліту обрано таким чином, що концентрація золота є низькою, а концентрація хлориду калію – високою. Це сприяє підвищенню стійкості комплексних аніонів золота типу AuCl₄⁻ та збільшенню перенапруги перебігання катодної реакції відновлення золота.

Відновлення золота з цього електроліту перебігає за реакцією:



при густині струму вище граничної в умовах сумісного виділення водню.

Кінетика перебігання реакції відновлення золота на нержавіючих сталях найпоширеніших марок вивчалася шляхом проведення поляризаційних вимірів у динамічному та статичному режимах.

На рис. 1. видно, що стаціонарний потенціал сталевих електродів залежить від складу електроліту золотіння. Додавання цитратної кислоти сприяє зсуву E_{cm} в бік позитивних значень.

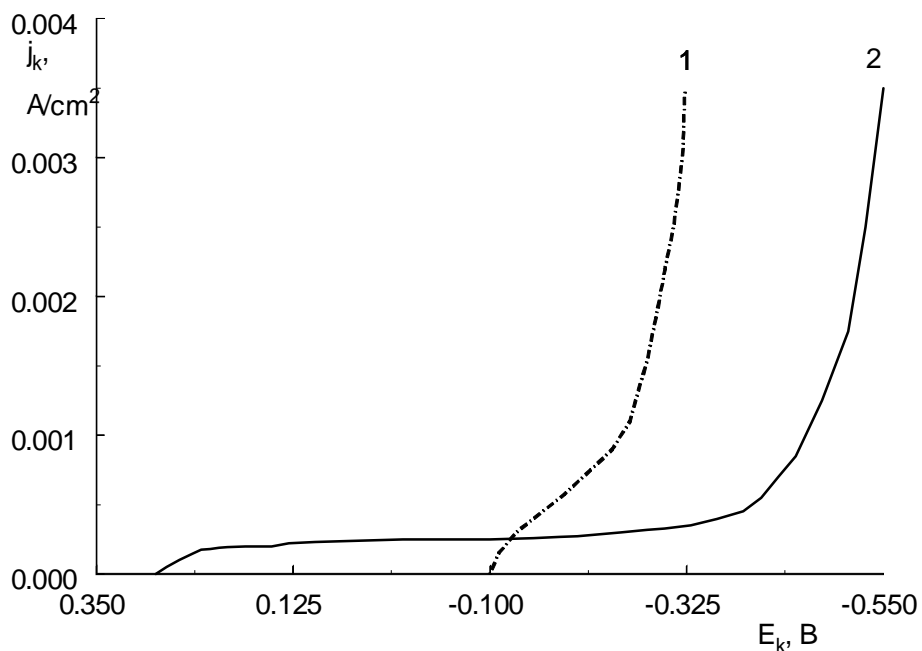


Рис. 1. Катодні поляризаційні потенціодинамічні залежності, $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $v_p = 10^{-2}\text{ V/c}$:
 1 – сталь X20H14C2, електроліт (2 М КСl, 0,25 М H₂SO₄, 0,0025 М Au (мет.));
 2 – сталь X18H9T, КХСЦ – електроліт.

На поверхні знеструмленого електрода паралельно перебігає декілька процесів: хімічна адсорбція іонів і контактне витиснення золота з розчину. При подачі струму відбувається розряд іонів золота, а потенціал сталі зсувається в бік електронегативних значень. Гранична густина струму невелика, тому що в розчині підтримується мала концентрація золота. У цьому випадку вона становить 0,0005 – 0,001 А/см². При досягненні густин струму, значення яких вище граничної, реакція розряду іонів золота перебігає сумісно з розрядом іонів водню й виділенням на поверхні катода газоподібного водню.

Поляризація сталевих електродів густинами струму нижче граничної не дозволяє одержати покриття, міцно зчеплене з основою. Якщо робочі густини струму значно перевищують граничну, то водень, що виділяється і руйнує оксидну плівку, сприяє зчепленню покриття зі сталеву основою.

Кристалізація осаду на сталі відбувається при потенціалах більш негативних 0,00 В, тобто нижче значення потенціалу виділення водню.

Проведення осадження золота в гальваностатичному режимі дозволило визначити діапазон робочих густин струму. Для сталі марки X20H14C2 вона дорівнює $0,002 - 0,003 \text{ A/cm}^2$.

На рис. 2 представлені хронопотенціограми, отримані на сталі X18H9T, які показують, що при заданих постійних густинах струму ($0,015 - 0,025 \text{ A/cm}^2$) потенціал катода поступово зсувається в область електропозитивних значень. Це вказує на формування фази з більш електропозитивним потенціалом металу, тобто золота. Протягом зазначеного періоду процес осадження золота на поверхні нержавіючої сталі здійснюється досить стабільно.

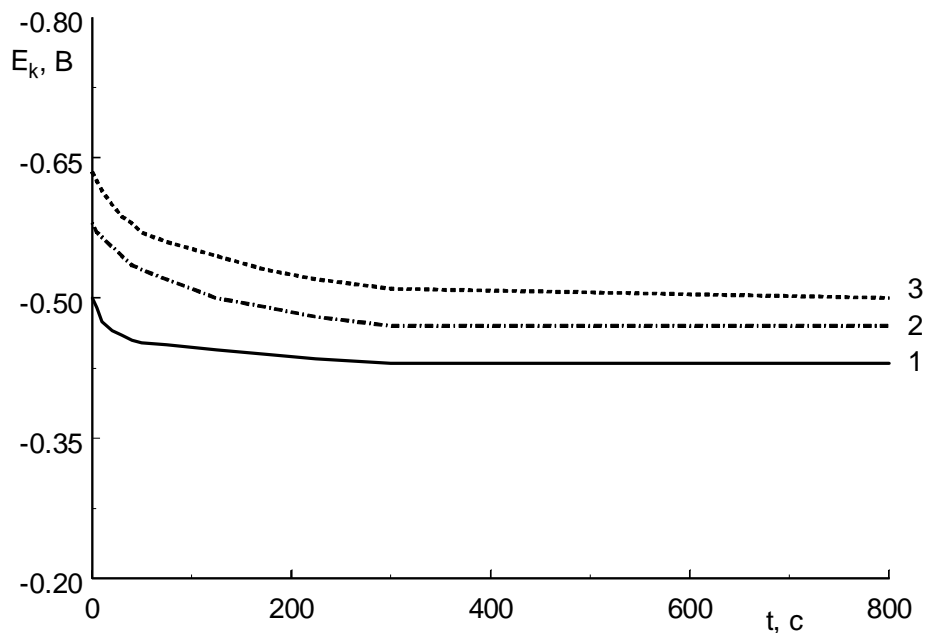


Рис. 2. Хронопотенціограми, одержані при золотінні сталі X18H9T
В КХСЦ – електроліті:
1 – $0,015 \text{ A/cm}^2$; 2 – $0,020 \text{ A/cm}^2$; 3 – $0,025 \text{ A/cm}^2$.

За допомогою гравіметричних вимірів визначено товщину золотого покриття і катодний вихід за струмом (табл. 1).

Таке значення BC_k приблизно відповідає BC_k відомого з літературних джерел солянокислого електроліту.

Проведення електролізу в режимі підтримки постійної густини струму дозволяє одержувати на сталях обох марок міцно зчеплене з основою золоте покриття, що відрізняється дрібнозернистою структурою й блиском.

Солянокислий електроліт (25 % (V) HCl , $0,4 \text{ г/дм}^3 \text{ HAuCl}_4$) був розроблений для золотіння пишучого пір'я з нержавіючої сталі [1]. Пізніше анало-

гічний електроліт був запропонований для застосування в ортопедичній стоматології для конструкцій з корозійностійкого матеріалу (сплав КХС) [2, 3].

Таблиця 1

Технологічні параметри осадження золотого покриття на нержавіючу сталь марки Х18Н9Т в КХСЦ – електроліті

Катодна густина струму, А/см ²	Час осадження, хвилини	Товщина покриття, мкм	Катодний вихід за струмом, %
0,015	10	0,25	8,20
0,020	10	0,25	6,15
0,025	10	0,20	2,95

Однак доведено, що в ньому важко одержати покриття золотом з гарною адгезією без спеціальної попередньої підготовки. Крім того, з даного електроліту виходять матові крупнокристалічні осади.

Одержані в ньому поляризаційні залежності (рис. 3) аналогічні залежностям, представленим на рис. 1.

Однак для них характерне виділення золота при більш електронегативних катодних потенціалах і виділення водню з меншою перенапругою.

Одержання золотого осаду у цьому електроліті досягається також при

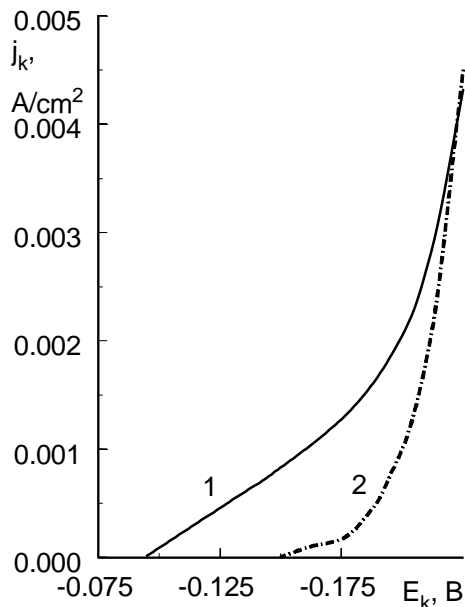


Рис. 3. Катодні вольтамперограми, одержані в солянокислому електроліті, $t = 20$ °С, $v_p = 10^{-2}$ В/с: 1 – ст. Х20Н14С2; 2 – ст. Х18Н9Т.

густинах струму вище граничної густини в 2 – 3 рази, що приблизно дорівнює 0,002 – 0,003 А/см². Даний електроліт поступається запропонованому нами КХСЦ – електроліту золотіння за ступенем агресивності та по якості покриття.

Для встановлення природи лімітуючої стадії реакції розряду аніонів $AuCl_4^-$ одержані поляризаційні потенціодинамічні залежності на золотому електроді у відомому електроліті й у запропонованому КХСЦ – електроліті золотіння.

Вони вказують на те, що в КХСЦ – електроліті рівноважний потенціал відновлення золота збільшується, а потенціал виділення водню зменшується.

Цей факт є сприятливим для процесу

золотіння.

Початкові ділянки залежностей до досягнення граничної густини струму оброблені в координатах $\eta - \lg j_k$, які відповідають законам електрохімічної кінетики.

Результати обробки (рис. 4 (кр. 2)), показують, що розряд іонів золота в КХСЦ – електроліті перебігає при зміні механізму.

Це підтверджується двома лінійними ділянками кривої з різним кутом нахилу до осі абсцис.

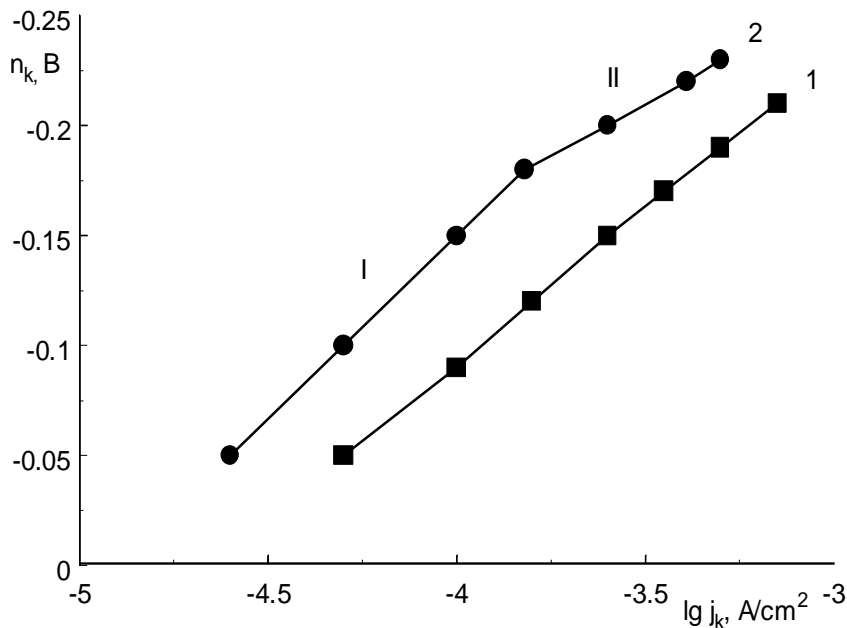


Рис. 4. Напівлогарифмічні катодні залежності, одержані на золоті: 1 – солянокислий електроліт; 2 – КХСЦ – електроліт.

Графоаналітичним методом було розраховано кінетичні характеристики електрохімічної стадії (табл. 2).

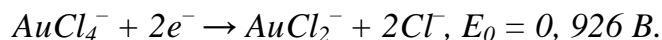
Таблиця 2

Кінетичні характеристики електродної реакції відновлення аніонів $AuCl_4^-$ до металу

Електроліти золотіння	$j_0, A/cm^2$	α	$-b_{k1}, V$	z_1	$-b_{k2}, V$	z_2
Солянокислий електроліт	$4,79 \cdot 10^{-7}$	0,14	0,139	3		
КХСЦ – електроліт	$2,17 \cdot 10^{-7}$	0,15	0,166	2	0,096	3

Дані результати вказують на те, що у відомому солянокислому електроліті розряд аніонів $AuCl_4^-$ перебігає в одну стадію ($z = 3$), але з меншою перенапругою.

В КХСЦ – електроліті при поляризації катоду малими густинами струму розряд аніонів $AuCl_4^-$ відбувається не до металу, а до утворення аніонів з меншим ступенем окиснення золота – $AuCl_2^-$ по реакції:



Потім, при збільшенні густини струму і подальшій поляризації, розряд аніонів $AuCl_4^-$ на катоді відбувається до металу, з побудовою кристалічної решітки осаду. Збільшення перенапруги катодної реакції призводить до зменшення кристалічності зерен осаду та одержання напівблискучих золотих покриттів.

Висновки:

Таким чином, отримані результати свідчать про те, що в запропонованому для використання на практиці КХСЦ – електроліті золотіння на виробках з нержавіючої сталі можна одержувати якісні дрібнокристалічні, напівблискучі покриття з гарними адгезійними властивостями.

Перевагою даного електроліту, в порівнянні з відомим солянокислим електролітом золотіння, є менша агресивність, токсичність розчину, а також краща якість золотого покриття.

Список літератури: 1. Справочное руководство по гальванотехнике / пер. с нем. – М.: Металлургия, 1969. – 418 с. **2.** А.с. 814352 СССР, МКл³ А 61 С 13/02. Способ подготовки металлической поверхности стоматологических изделий перед электролитическим осаждением золота / *Каламкаров Х.А., Полуев В.И., Анорова Г.А.* (СССР). – № 2665401/28-13; заявл. 04.10.78; опубл. 23.03.81, Бюл. № 11. **3.** А.с. 701637 СССР, МКл² А 61 С 13/02. Способ изготовления бюгельных зубных протезов / *Каламкаров Х.А., Полуев В.И., Анорова Г.А.* (СССР). – № 2665402/28-13; заявл. 04.10.78; опубл. 05.12.79, Бюл. № 45.

Надійшла до редколегії 28.10.09