

**Е.Б. МИШИНА**, НТУ "ХПИ", г. Харьков, Украина

**О.Л. СМИРНОВА**, канд. техн. наук, НТУ "ХПИ", г. Харьков, Украина

**С.Г. ДЕРИБО**, канд. техн. наук, НТУ "ХПИ", г. Харьков, Украина

## **ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ СТРУКТУР ЗОЛОТА НА ПОВЕРХНОСТЬ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ**

Робота присвячена розробці безціаністого електроліту для осадження золотих покриттів на поверхню нержавіючої сталі й вивченню закономірностей процесу електрокристалізації золотого осаду. Об'єктом дослідження обрано сталь марки X18H10T, яка широко застосовується в різних областях вітчизняної промисловості.

Работа посвящена разработке безцианистого электролита для осаждения золотых покрытий на поверхность нержавеющей стали и изучению закономерностей процесса электрокристаллизации золотого осадка. Объектом исследования выбрана сталь марки X18H10T, которая широко применяется в разных областях отечественной промышленности.

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 electrodeposition of the sediment. Studied object are stainless steel grade X18H10T, widely applied in various fields of domestic industry.

### **Введение.**

При осаждении золота на нержавеющую сталь особое внимание уделяют предварительной подготовке поверхности в связи с тем, что поверхностная пленка в виде оксидов легирующих металлов препятствует получению покрытий с надежной адгезией к основе.

В этом случае существует необходимость активации стали с использованием растворов, в которых поверхность активировалась бы его компонентами или в процессе проведения электролиза.

Таковыми растворами являются хлоридные, в которых  $Cl^-$ -ионы оказывают активирующее действие, а использование плотностей тока выше предельной при совместном выделении водорода способствуют электрохимическому восстановлению кислорода и механическому удалению оксидной пленки с поверхности изделий.

Целью данной работы являются исследование закономерностей осаждения тонких структур золота на нержавеющую сталь.

### **Методика проведения эксперимента.**

Электродные процессы изучали в стандартной ячейке типа ЯСЭ-2.

Катодное и анодное пространство при этом разделяли мембраной, а электродом сравнения служил хлорид-сереб-рянный электрод.

Полученные значения электродных потенциалов пересчитывали относительно нормального водородного электрода (н.в.э.).

Рабочими электродами были пластинчатые электроды с поверхностью  $1 \text{ см}^2$ , изготовленные из золота марки Зл 999,9 и нержавеющей стали марки Х18Н10Т, прошедшие специальную предварительную подготовку.

Вспомогательным электродом был плоский платиновый электрод марки Пл 99,9.

Поляризационные измерения осуществляли с помощью импульсного потенциостата ПИ 50-1.1 с программатором ПР-8.

Изменения тока и напряжения фиксировали самопишущим прибором ЛКД-4.

### **Результаты экспериментов и их обсуждение.**

Для получения золотого покрытия на поверхности нержавеющей стали предложен кислый хлоридно-сульфатно-цитратный (КХСЦ) электролит следующего состава: 2 М КСl, 0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,125 М  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 0,0025 М Au (мет.), 0,1 М  $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})_3$ ; pH = 2.

Восстановление золота в этом электролите протекает по реакции



При достижении плотностей тока, значения которых выше предельной ( $0,0005 - 0,001 \text{ А/см}^2$ ), реакция разряда ионов золота протекает совместно с разрядом ионов водорода и выделением газа на поверхности катода:



На рис. 1 представлены хронопотенциограммы, снятые на стали марки Х18Н10Т.

Из них следует, что при заданных постоянных плотностях тока ( $0,015 - 0,025 \text{ А/см}^2$ ) потенциал катода сначала устанавливается при значениях отрицательнее  $-0,5 \text{ В}$ , а затем постепенно сдвигается в область электроположительных значений.

Это указывает на формирование фазы металла с более электроположительным потенциалом, т.е. золота.

На протяжении указанного периода осаждение золота протекает стабильно.

Проведение электролиза в гальваностатическом режиме способствует получению хорошо сцепленных с основой золотых покрытий, которые отличаются мелкозернистой структурой и блеском.

На морфологию получаемых слоев золота оказывает влияние режим проведения электролиза: рабочая плотность тока, продолжительность осаждения, "толчок тока" и др.

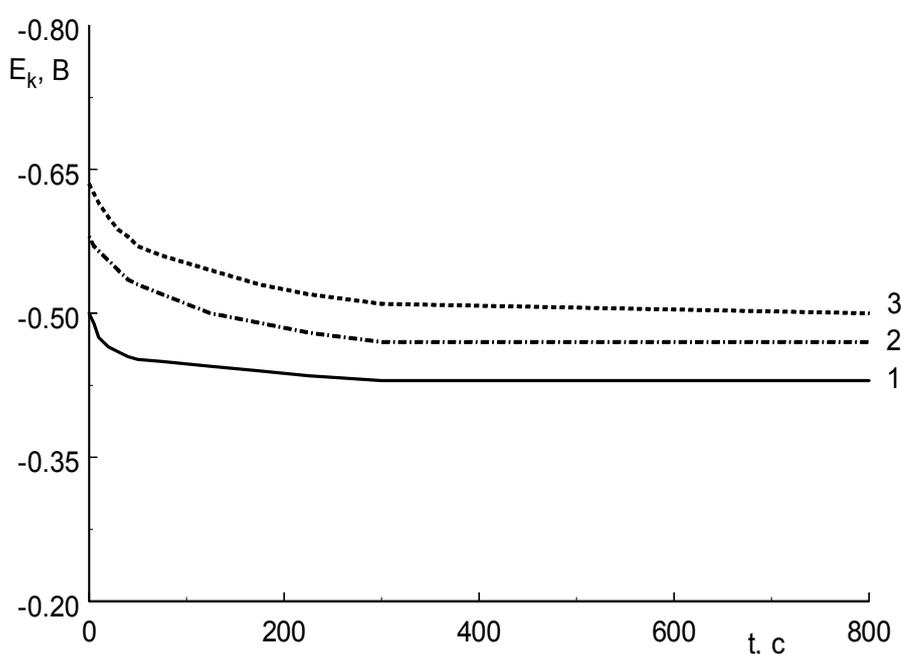


Рис. 1. Хронопотенциограммы, снятые на стали X18H10T в КХСЦ – электролите:  
1 – 0,015 А/см<sup>2</sup>; 2 – 0,020 А/см<sup>2</sup>; 3 – 0,025 А/см<sup>2</sup>.

На рис. 2 приведены микрофотографии, полученные для поверхности нержавеющей стали.

Оптимальной рабочей плотностью тока для осаждения золота является плотность тока 0,02 А/см<sup>2</sup>.

Стальные образцы загружались в ячейку под током, “толчка тока” при этом не требовалось.

Как видно из фотографий, с увеличением времени электролиза и соответственно толщины осадка блеск ослабевает, но плотность покрытия увеличивается. Прочность сцепления слоев золота с поверхностью стали отмечалась хорошего качества.

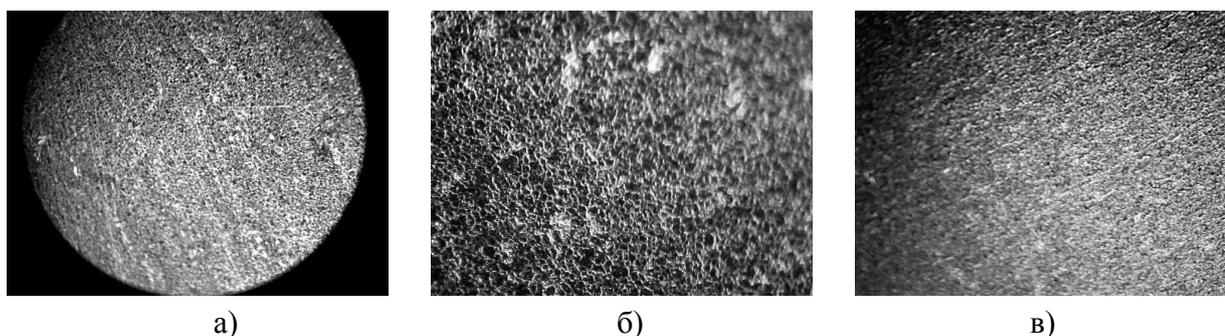


Рис. 2. Морфология микроповерхности нержавеющей стали при осаждении золота из КХСЦ – электролита при  $j_{\text{раб}} = 0,02 \text{ A/cm}^2$ , увеличение съемки  $\times 160$ : а) без слоя золота; б) слой золота – 0,25 мкм; в) слой золота – 0,5 мкм.

С помощью гравиметрических измерений определены скорость осаждения золота и катодный выход по току (таблица).

Таблица

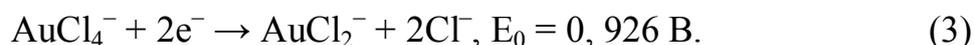
Технологические параметры осаждения золотого покрытия на нержавеющую сталь марки X18H10T в КХСЦ – электролите

Катодная плотность тока, $\text{A/cm}^2$	Скорость осаждения, мкм/мин	Выход по току для золота, %
0,015	0,025	8,20
0,020	0,025	6,15
0,025	0,020	2,95

На основании графоаналитической обработки полученных поляризационных зависимостей сделаны выводы о природе лимитирующей стадии электрохимической реакции при осаждении золота.

Данная реакция протекает с электрохимическим контролем.

При малых отклонениях от стационарного потенциала золото разряжается с участием двух электронов по реакции:



С ростом поляризации преимущественно протекают реакции (1) и (2) с построением кристаллической решетки золотого слоя выделением водорода.

### Выводы.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что в предложенном КХСЦ – электролите золочения на изделиях из нержавеющей

стали можно получить качественные мелкокристаллические полублестящие покрытия с надежной адгезией к основе.

К преимуществам данного электролита в сравнении с известными электролитами золочения для коррозионностойких материалов относятся безвредность раствора при его эксплуатации, а также значительно лучшее качество получаемого золотого покрытия.

**Список литературы:** 1. Мишина Е.Б. Электроосаждение золота на поверхность нержавеющей стали / Е.Б. Мишина, О.Л. Смирнова, С.Г. Дерибо // Современные проблемы физической химии и электрохимии растворов: Международная научная конференция, посвященная 80-летию научно-исследовательского института химии Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина и 100-летию со дня рождения профессора Д.Н. Грицана. Тезисы докладов. – Х.: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2009. – С.111. 2. Смирнова О.Л. Закономірності електролітичного нанесення золота на поверхню нержавіючої сталі / О.Л. Смирнова, О.Б. Мішина // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". Збірник наукових праць. Тематичний випуск "Хімія, хімічна технологія та екологія". – Харків: НТУ "ХПИ". – 2009. – № 40. – С.155–161.

*Поступила в редколлегию 10.07.10*

УДК 621.357.12

**А.Г. ТУЛЬСКАЯ**, магистрант,

**Б.И. БАЙРАЧНЫЙ**, докт. техн. наук, проф.,

**А.Ю. БРОВИН**, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина.

## **ПОИСКОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ АНОДНОГО ПРОЦЕССА В СЕРНОКИСЛОТНОМ ЦИКЛЕ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА**

Найбільш перспективним напрямком зниження енергоспоживання у виробництві водню електролізом води є електроліз із деполяризацією анодного процесу  $\text{SO}_2$ . Для цього процесу розроблені газодифузійні аноди на основі пористого графіту, активованого Pt,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ . При електролізі  $5,5 \dots 6,0$  моль·дм<sup>-1</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , при густині струму  $1500 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$  напруга на лабораторному електролізері складає  $0,82 \text{ В}$ , що відповідає питомій витраті електроенергії  $2 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$  на  $1 \text{ м}^3$  водню.

Наиболее перспективным направлением снижения энергопотребления при производстве водорода электролизом воды является электролиз с деполяризацией анодного процесса  $\text{SO}_2$ . Для этого про-