

Гальванические родиевые покрытия

**Смирнов К.Н., Харламов В.И., Григорян Н.С.,
Елистратова К.Н., Филатова Е.А., Василенко О.А.**

Rhodium Electroplating

**Smirnov K.N., Kharlamov V.I., Grigoryan N.S., Elistratova K.N.,
Filatova E.A., Vasilenko O.A.**

Rhodium plating bath No1 contains $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ 15, H_2O 2 g/l and H_2SO_4 50 g/l; bath No2 contains also TSKN 140 20 ml/l as a wetting agent. Current efficiency (CE) vs c.d. curve for the solution No1 at 25°C (Fig.1a, curve 1) is in agreement with published data.

Deposition of metal is accompanied by an intensive evolution of hydrogen gas which causes pitting. Addition of wetting agent enhances fast removal of hydrogen bubbles and also changes CE vs c.d. relationship (Curve 2, Fig.1a). At c.d. 0,2 A/dm² elevation of temperature from 18° to 45°C produced an increase in CE from 23% up to 71% (curve 1, Fig.1б), while at c.d. 1 A/dm² CE increases from 6% to 13% only over the temperature range 18° to 25° and is not changing at higher temperatures (Curve 2, Fig.1б). Fig.2 shows initial parts of polarization curves, which coincide with corresponding curves for similar solutions, however, without rhodium (Fig.2). Thus, rhodium, probably, is not reduced at low potentials. At potentials from +0,3 to -0,05V limiting current is observed which according to its value and the range of potentials corresponds to the reduction of dissolved oxygen. At more negative potentials corresponding to the discharge of hydrogen ions (-0,1+-0,3V) the traces of rhodium were found on the cathode which possibly appeared due to the chemical reduction by ad-

sorbed hydrogen atoms. Adsorption of wetting agent retards hydrogen discharge increasing its overvoltage by approximately 100 mV and may prevent reduction of rhodium by adsorbed hydrogen atoms. This results in lower coating porosity and better adhesion. At more negative potentials in both solutions hydrogen evolution rate is increasing faster than that of rhodium (Fig.3) and this difference explains lower CE at higher c.d. (Curve 2, Fig.1a). Corrosion behaviour of silver metal with and without rhodium coating (0,01; 0,1 and 2,5 μm) as well as that of rhodium metal in different media (NaCl, sodium polysulfide solutions and nutrition media) was studied (Fig.4). All cathodic curves show dissolved oxygen or polysulfide reduction area. Rhodium coating dismisses steady-state potential in NaCl in the positive direction (Fig.5), especially if the coating is 2,5 μm thick, whereas specimens with 0,01 and 0,1 μm in the absence of the additive have more negative values. Thin coatings obtained from bath No2 have steady-state potentials approaching those of rhodium metal. Corrosion currents were not found for rhodium coatings ($\geq 0,1\mu\text{m}$) deposited from bath No2 (for all three corrosion media) and this fact confirms better quality of coatings deposited from solution No2 (Figs. 6 and 7).

Введение

Родиевые покрытия характеризуются высокой износостойкостью, химической стойкостью в агрессивных коррозионных средах, высокими твердостью и отражательной способностью. Коэффициент отражения родия в видимой части спектра несколько ниже, чем серебра, но отражательная способность родия почти не изменяется при действии на металлы сернистых соединений при повышенной влажности, в то время как серебро в этих

условиях тускнеет и корродирует. Механические свойства родия – твердость и износостойкость – выше, чем у других металлов платиновой группы, что также существенно как для повышения надежности коммутационных элементов микросхем, так и для улучшения качества декоративно-прикладных и ювелирных изделий. Твердость электролитического родия в 8 – 10 раз выше, чем полученного металлургическим путем, что связано с его мелкокристаллической структурой и с включением в

осадок водорода. Эти же причины, по-видимому, обуславливают возникновение в осадках больших внутренних напряжений, которые приводят к появлению сетки трещин. Последнее обстоятельство долгое время ограничивало область применения родиевых покрытий.

Удельное сопротивление родия почти втрое ниже, чем платины, что имеет большое значение при использовании его для покрытия контактов. Он не окисляется при нагреве до 500 °C, благодаря чему переходное сопротивление остается довольно стабильным.

Все эти свойства родиевых покрытий в сочетании с красивым внешним видом определили достаточно широкое применение его в приборостроительной, оптической, радиоэлектронной и ювелирной отраслях промышленности. Так, например, гальванические родиевые покрытия применяются для токосъемных колец прецизионных потенциометров, контактов переключателей, элементов аппаратуры связи. Тонкий слой родия может использоваться в качестве барьера, предотвращающего диффузию между золотом и медью, серебром и сплавом пермаллой [1]. Тонкие родиевые покрытия успешно применяются для защиты серебряных зеркал от преждевременного потускнения. Защитно-декоративные родиевые покрытия наносят на ювелирные изделия из меди, латуни, мельхиора, никеля, сплавов серебра, золота, платины, палладия для защиты от коррозии и сохранения красивого декоративного вида в течение длительного времени. Особенно широкое распространение получило родирование украшений из белого золота, платины и серебра [2]. По внешнему виду и стойкости родиевые покрытия не только не уступают платиновым, но они оказываются более выгодными благодаря значительно меньшей плотности. Для нанесения слоя одной и той же толщины родия расходуется на 42 % меньше, чем платины [3].

Выбор толщины родиевых покрытий определяется их назначением. В зарубежной практике [4] для декоративных целей используют покрытия толщиной 0,025 - 0,127 мкм, для защиты отражателей от потускнения - 0,127 - 0,25 мкм, для малонагруженных скользящих контактов - 0,5 - 0,73 мкм, сильно нагруженных контактов - 2,5 мкм, контактов, работающих на износ - 6,2 мкм и более, в тяжелых коррозионных условиях - более 0,5 мкм.

В отечественной промышленности приняты следующие толщины родиевых покрытий: для повышенной стойкости трущихся контактов - 1 - 3 мкм, для покрытий отражателей - 0,1 - 0,2 мкм, для защиты от потускнения - до 1 мкм, для покрытия художественных и ювелирных изделий 0,10 - 0,12 мкм.

Несмотря на близость стандартных потенци-

алов родия ($E^{\circ}_{\text{Rh}^{3+}/\text{Rh}} 0,80 \text{ В}$) и серебра ($E^{\circ}_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} 0,790 \text{ В}$), в большинстве коррозионных сред потенциал родия положительнее потенциала серебра и его сплавов, поэтому родиевые покрытия являются катодными по отношению к ним. Следовательно, при наличии сквозных пор в покрытии или непрокрытых участков поверхности возможно возникновение микрогальванопар серебро-родиевое покрытие, ускоряющих коррозию металла основы.

Таким образом, важнейшим из требований, предъявляемых к защитно-декоративным родиевым покрытиям на серебре является их сплошность и минимальная пористость.

В литературе описаны сульфатные, фосфатные, сульфатно-сульфаматные, аминохлоридные, фторборатные, аминонитритные и др. электролиты для электроосаждения родиевых покрытий [5 - 12]. Однако практическое применение в настоящее время находят сульфатные и в меньшей степени фосфатные электролиты. Преимущественное распространение сульфатных электролитов связано с относительно большей их стабильностью и возможностью получать покрытия значительной толщины.

Основными компонентами сульфатного электролита являются соль родия и серная кислота. Исходным продуктом для приготовления сульфатного электролита родирования служит выпускаемая промышленностью соль - хлористый родий $\text{RhCl}_3 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$. При отсутствии ее электролит можно приготовить из металлического родия, что значительно более сложно и трудоемко.*

*Для получения растворимых соединений из металлического родия рекомендован ряд способов, но наиболее простым является электрохимический способ растворения родия. При анодной поляризации родия в серной кислоте на его поверхности сразу же образуется окисная пленка, предотвращающая переход металла в раствор. Поляризация постоянным током переменной полярности приводит к некоторой ионизации родия [13], но не настолько большой, чтобы этот процесс приобрел практическое значение. Он становится эффективным при использовании переменного тока. Используя ток частотой 50 Гц, можно растворить родий в разбавленных серной и фосфорной кислотах с выходом по току 0,15 - 0,5 % при $i = 15 - 25 \text{ A/dm}^2$ [14, 15]. Изменение частоты и плотности переменного тока оказывается на выходе по току, величина которого при оптимальных условиях может достигать 1,5 - 2 %. При концентрации родия в растворе выше 1 г/л скорость его электрохимического растворения уменьшается.

Следствием низкого выхода по току является довольно большая продолжительность процесса приготовления раствора родия нужной концентрации. Однако простота этого метода делает его перспективным для производства, в частности для корректирования электролита [5].

Для приготовления сульфатного электролита необходимое количество хлористого родия растворяют в небольшом объеме подогретой до 70 - 80 °C воды. К полученному раствору постепенно, небольшими порциями, при интенсивном перемешивании добавляют 30 - 40 %-ный раствор KOH. При этом осаждается желтый гидроксид родия, а раствор обесцвечивается. Осадок промывают декантацией горячим 5 %-ным раствором K_2SO_4 до полного исчезновения следов хлора. После этого осадок несколько раз промывают горячей водой для удаления K_2SO_4 . Отмытый гидроксид родия растворяют при нагревании и перемешивании в необходимом количестве серной кислоты (1:1).

Родий в сернокислом растворе образует комплексные соединения различного состава: желтый сульфат $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ и красный сульфат $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$. В зависимости от условий приготовления электролита в нем могут преобладать те или иные комплексные соединения родия, что проявляется в различной окраске раствора. Возможно, что желтая модификация в растворе диссоциирует с образованием гидроксоаквакатионов состава $Rh_n(H_2O)_{6n-m}(OH)_m^{3n-m}$ и аниона SO_4^{2-} [16]. Исследования методом электродиализа родиевых электролитов подтвердили предположение о присутствии в растворах желтой формы гидроксоаквакатионов родия. В растворах красной формы предполагается наличие координированных сульфатогрупп типа $Rh_n(OH^-)_m(H_2O)_q(SO_4^{2-})_2$, не содержащих свободных групп SO_4^{2-} [17 - 18]. Состав комплексного соединения родия в свою очередь влияет на структуру и свойства получаемых осадков и на выход металла по току. Из сульфатных растворов, имеющих красную окраску, родий выделяется в основном в виде темного порошка. Из растворов желтого цвета можно получить плотные блестящие осадки [19].

Кроме того, в процессе образования гидроксида родия при приготовлении электролита из хлористого родия могут образовываться полимеризованные комплексы, присутствие которых в электролите приводит к повышению внутренних напряжений и растрескиванию покрытия.

Для того, чтобы избежать образования полимеризованных комплексов родия, предложен способ приготовления электролита, включающий химическое восстановление хлорида родия формиатом натрия до родиевой черни, спекание последней с пероксидом бария и растворение размельченного спека в серной кислоте в присутствии восстановителя с последующим отделением сульфата бария и обработкой раствора активированным углем [20, 21]. Из электролита, приготовленного таким образом, в интервале плотностей тока 1 - 8 A/dm^2 получались беспористые мелкокристаллические

блестящие осадки без трещин толщиной до 10 мкм. Однако указанный способ также не гарантирует достаточной надежности, поскольку даже небольшие отклонения в режиме приготовления приводили к различию в составе комплексов и, в конечном счете, в качестве покрытия [22].

Качество родиевых покрытий в значительной мере зависит также от чистоты продуктов, из которых готовится электролит. Ионы хлора способствуют переходу желтой модификации соединений родия в красную, что приводит к получению темных, хрупких крупнокристаллических осадков. Родиевые электролиты чувствительны не только к хлору, но и к примесям многих посторонних металлов и анионов. Вследствие большой агрессивности электролита в процессе родирования может происходить подтравливание покрываемых изделий, в результате чего в растворе могут накапливаться ионы меди, цинка, никеля, железа, серебра и др. Согласно [23], примеси перечисленных металлов, кроме никеля, являются вредными, если их содержание в электролите превышает 2 - 3 мг/л. По другим сведениям [24] присутствие в электролите примесей никеля, железа, меди, бериллия в количестве до 1 г/л не влияет на свойства родиевого покрытия.

Сульфатные электролиты родирования содержат от 2 до 60 г/л родия и 50 - 300 г/л H_2SO_4 . Для получения покрытий толщиной до 1 мкм используют растворы с малой концентрацией родия, содержащие от 2 до 5 г/л родия и 40-80 г/л серной кислоты, при катодной плотности тока 0,2 - 0,5, A/dm^2 и температуре 18 - 25 °C.

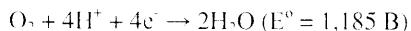
Повышение концентрации родия, а также увеличение температуры электролита и его перемешивание приводят к повышению выхода металла по току [24]. Однако при повышенных температурах происходит более энергичное растворение основного металла в порах покрытия, что приводит к уменьшению прочности сцепления и отслаиванию покрытия от основы.

Увеличение содержания родия в электролите оказывает благоприятное влияние на качество покрытий - уменьшается их склонность к растрескиванию. Однако эта тенденция не имеет ярко выраженного характера и проявляется только при толщине покрытий, не превышающих нескольких микрон [5].

Изменение содержания серной кислоты оказывает меньшее влияние на процесс родирования. Увеличение ее концентрации приводит к некоторому снижению выхода по току, значительно менее заметному по сравнению с влиянием концентрации родия [25]. Качество покрытий при этом несколько ухудшается.

Наиболее заметное влияние на свойства родиевого покрытия оказывает плотность тока. При очень низких плотностях тока до 0,2 А/дм² формируются несплошные, пористые осадки. Чрезмерно высокие плотности тока вызывают шелушение, подгар и растрескивание покрытий даже при малой толщине [3]. Предельно допустимая плотность тока возрастает с повышением концентрации родия в электролите [19].

При малых катодных плотностях тока, которые соответствуют положительным значениям потенциала, происходит восстановление кислорода по реакции [26]:



После достижения предельного тока восстановления кислорода начинается восстановление ионов родия. По мере смещения потенциала в область более отрицательных значений скорость разряда родия возрастает при неизменной скорости восстановления кислорода, в связи с чем возрастают выход по току (ВТ) родия. При достижении потенциала разряда водорода и далее при более отрицательных значениях потенциала ВТ родия начинает снижаться. Таким образом, с ростом плотности тока выход родия по току увеличивается, проходит через максимум и далее уменьшается.

Чем выше концентрация родия, тем отрицательнее потенциалы выделения водорода, тем выше выход по току родия.

Получение компактных родиевых покрытий толщиной 10 мкм и более затруднено вследствие растрескивания осадков под влиянием возникающих в них больших внутренних напряжений. Для снижения внутренних напряжений, улучшения качества осадков предложены различные органические и неорганические добавки, в том числе сульфаты алюминия и магния в количестве 10 - 100 г/л, селеновая кислота или ее натриевая или калиевая соли, сульфамат натрия и др. [6, 18].

Проведенные в России и США исследования показали, что введение в электролит сульфата магния или алюминия несколько увеличивает внутренние напряжения покрытий, но приводит к уменьшению количества трещин [24]. Резко изменяет характер внутренних напряжений введение в электролит селеновой кислоты. По мере роста толщины осадка до 0,5 - 1,0 мкм они быстро возрастают и в осадке возникает сетка тончайших трещин. При последующем росте толщины осадка внутренние напряжения уменьшаются, трещины затягиваются и исчезают. Но, с другой стороны, введение селеновой кислоты существенно снижает выход по току. Электролит с добавкой селеновой кислоты

получил распространение в США. Из него осаждаются блестящие покрытия толщиной 25 мкм. Возможность осаждения толстых родиевых покрытий в электролитах с добавкой селеновой кислоты подтверждена отечественными исследователями, однако, установлено, что селен включается в родиевый осадок (до 10 %), что приводит к существенному снижению износстойкости и повышению контактного сопротивления [24, 27].

В связи с высокой стоимостью родия всестороннее изучение процесса его электроосаждения затруднено, а имеющиеся литературные данные являются неполными и зачастую противоречивыми. Практически отсутствуют данные по изучению коррозионных процессов, происходящих на изделиях из различных материалов с родиевыми покрытиями. Однако существенно возросший интерес к процессу родиривания в ювелирном деле и декоративно-прикладном искусстве делает изучение процесса осаждения родия и коррозионного поведения изделий, покрытых родием, весьма актуальным и перспективным.

Задачей настоящей работы являлось исследование процесса электроосаждения родия из сернокислого электролита, применяющегося для получения тонких защитно-декоративных покрытий в ювелирной промышленности, приготовленного из концентрата сульфата родия, изготовленного отечественной промышленностью и являющегося альтернативой импортным электролитам родирования. Кроме того, изучалось коррозионное поведение серебряных изделий с родиевым покрытием.

Методика эксперимента

Объектом исследования был сульфатный электролит родирования (электролит N1), содержащий 2 г/л сульфата родия $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15 \text{ H}_2\text{O}$ и 50 г/л серной кислоты. Для приготовления электролита сливали необходимое количество жидкого концентрата сульфата родия и серной кислоты и доводили объем дистиллированной водой). В ряде экспериментов помимо перечисленных компонентов в электролит вводилось 20 мл/л смачивающей добавки ЦКН-140 (электролит N2), которую производит НПП "СЭММ".

В качестве катодов использовали пластины из серебряной фольги. Подготовка поверхности серебряных образцов перед нанесением покрытий проводилась по следующей схеме: механическая обработка, шлифование на шкурке (№ 0) и тщательное полирование на фетровом материале, промывка холодной водой в течение 1-2 мин, протирка венской известью, промывка в горячей и холодной проточной воде, активирование в 10% растворе серной кислоты в течение 0,5-1 мин, про-

Гальванотехника и обработка поверхности

мывка в холодной воде; промывка в дистиллированной воде, сушка.

Покрытия наносились в гальваностатическом или потенциостатическом режиме с помощью стабилизированного источника питания Б5-47 или потенциостата П-5848. При электроосаждении в потенциостатическом режиме использовали самопищущий прибор, которой фиксировал изменение тока в процессе электролиза. Суммарное количество электричества, прошедшего через ячейку, определяли как площадь под кривой $I = f(\delta)$. Поляризационные кривые снимали в электрохимической ячейке объемом 200мл в потенциостатическом режиме с помощью потенциостата П-5848, программатора, самопищущего прибора. В качестве вспомогательного электрода использовали ОРТА, в качестве электродов сравнения - хлоридсеребряный или ртутно-сульфатный.

Токи коррозии определяли по известной методике с использованием поляризационных диаграмм коррозии, построенных на основе суммарных поляризационных кривых для системы однослойное металлическое покрытие-защищаемый металл [28]. Согласно этой методике, для количественного определения контактного тока, необходимо иметь значения стационарного (бестокового) потенциала исследуемой системы и поляризационную кривую катодного процесса в исследуемом растворе. Токи растворения защищаемого металла определяются графически проецированием на катодную кривую значения стационарного потенциала изучаемой системы.

Коррозионное поведение исследовалось в трех модельных средах: 5%-ный раствор хлорида натрия; пищевая коррозионная среда (портвейн "Кавказ"); раствор полисульфидов натрия 4г/л. Хлористый натрий и сернокислый натрий имитирует воздействие на изделия из серебра морской и промышленной атмосферы, а также человеческого пота, приводящие к потускнению серебра. В портвейне "Кавказ" содержатся органические и неорганические кислоты, приводящие к коррозии серебра и его сплавов.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Характер экспериментально полученной зависимости BT_k от плотности тока для сульфатного электролита, не содержащего смачивающей добавки, при $t=25^\circ\text{C}$ соответствует литературным данным (рис.1а, кр.1): в области весьма низких плотностей тока ($0,1 - 0,2 \text{ A/dm}^2$) BT_k возрастает от 50 до 64 % и далее плавно снижается до 35 % при $i_k = 1,5 \text{ A/dm}^2$. Процесс характеризуется интенсивным выделением водорода (особенно в области оптимальных рабочих плотностей тока – $0,8 - 1,2 \text{ A/dm}^2$), причем пузырьки водорода удерживаются на поверхности электрода и отрываются лишь при очень интенсивном

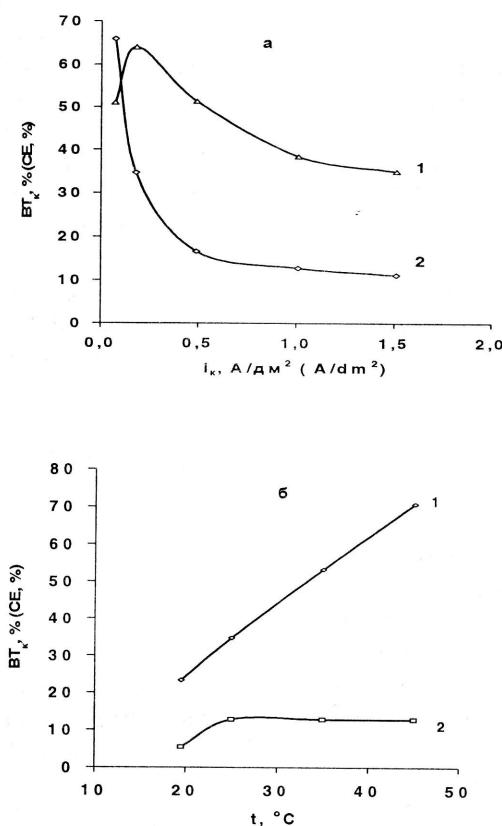


Рис. 1. Зависимость BT_k от катодной плотности тока (а) и от температуры (б)

- а). 1. - электролит № 1; 2. - электролит № 2
б). Электролит № 2 1. - $i_k = 0,2 \text{ A/dm}^2$, 2. - $i_k = 1,0 \text{ A/dm}^2$

Fig. 1 Dependence of C.E. on c.d.(a) and $t^\circ\text{C}$ (б)

- a). 1 - solution № 1; 2 - solution № 2
б). solution № 2; 1. - $i_k = 0,2 \text{ A/dm}^2$, 2. - $i_k = 1,0 \text{ A/dm}^2$

встряхивании образца, что связано с высокой гидрофобностью блестящих родиевых покрытий. В этих условиях на формирующемся покрытии происходит сильное питтингообразование.

Иностранные производители, в частности фирма "Umicore Galvanotechnik" (бывшая "Дегусса"), предлагают на рынке сульфатный электролит родирования, содержащий смачивающее поверхность активное вещество, способствующее легкому отрыву пузырьков водорода даже без принудительного перемешивания и получению более сплошных и беспористых покрытий родием.

В настоящей работе было установлено, что введение в сульфатный электролит родирования 20 мл/л добавки ЦКН-140 значительно уменьшает размер пузырьков водорода, способствует их быстрому отрыву от поверхности покрытия и исключает необходимость принудительного перемешивания. Введение этой добавки меняет также харак-

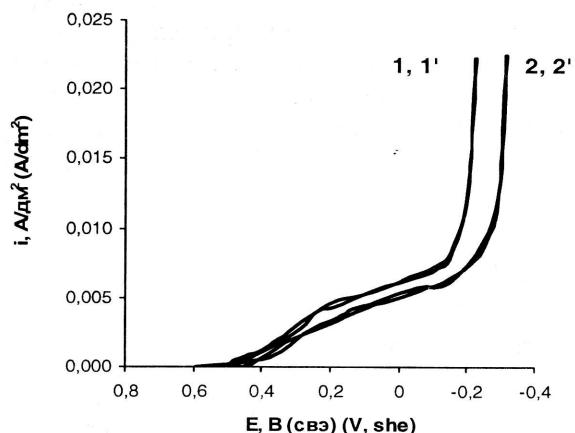
тер зависимости BT_k от плотности тока (рис.1а, кр.2). При низких i_k на кривой не наблюдается максимума, а выход по току резко снижается в области $i_k 0,1 - 0,5 \text{ A/dm}^2$ с 66 до 15 % и далее до $1,5 \text{ A/dm}^2$ практически не зависит от плотности тока. Судя характеру зависимости BT_k от i_k в присутствии смачивателя рассеивающая способность электролита по металлу должна быть существенно выше, чем без него.

К негативным последствиям введения в раствор смачивателя можно отнести снижение скорости осаждения покрытия, связанное с низким BT_k родия при рабочих плотностях тока. Однако время формирования покрытия толщиной 0,1 мкм составляет 4-6 мин, что вполне приемлемо с технологической точки зрения.

Характер влияния температуры на BT_k рода для низких и высоких значений i_k существенно различается. Так, при $i_k 0,2 \text{ A/dm}^2$ повышение температуры от 18 до 45 °C приводит к линейному возрастанию BT_k от 23 до 71 % (рис.1б, кр1). При $i_k 1 \text{ A/dm}^2$ BT_k растет лишь с повышением температуры от 18 до 25 °C с 6 до 13 % и при дальнейшем повышении температуры практически не меняется (рис.1б, кр.2). С точки зрения скорости осаждения металла и равномерности его распределения при таком характере влияния температуры выгодно вести электролиз при повышенных температурах. Однако при выборе температурного режима следует учитывать, что с повышением температуры выше 35 °C существенно повышается агрессивность электролита по отношению к материалу основы, о чем свидетельствуют литературные данные.

На рис. 2 приведены начальные участки катодных поляризационных катодных кривых. При малых плотностях тока катодные поляризационные кривые электролитов 1 и 2 совпадают с кривыми соответствующих фоновых электролитов (рис.2, кр.1 и 1', 2 и 2'). Можно предположить, что при малых токах родий практически не восстанавливается электрохимически. В области потенциалов $\approx 0,3 - 0,05 \text{ В}$ на кривых наблюдается предельный ток, который, судя по его величине и значениям потенциалов, является предельным током восстановления кислорода. При достижении потенциала $\approx -0,1 \text{ В}$ для электролита 1 и $\approx -0,3 \text{ В}$ для электролита 2, судя по графику, начинается процесс восстановления водорода.

В области предельного тока восстановления кислорода родий на поверхности электрода не был обнаружен. При потенциалах, соответствующих началу реакции восстановления водорода на подложке обнаружены следовые количества родия, что, вероятно, объясняется возможностью его восстановления



**Рис. 2. Катодные поляризационные кривые
Подложка Ag + 2,5 мкм Ru**

1. - фоновый раствор: 50 г/л H_2SO_4 ; $E_{ct} 0,60 \text{ В}$
- 1'. - электролит № 1; $E_{ct} 0,56 \text{ В}$
2. - фоновый раствор + 20 мл/л ЦКН - 140; $E_{ct} 0,47 \text{ В}$
- 2'. - электролит № 2; $E_{ct} 0,50 \text{ В}$

Fig. 2. Cathodic polarization curves; base Ag + 2,5 μm Rh

1. - supporting solution: 50 g/l H_2SO_4 ; $E_{st} 0,60 \text{ V}$
- 1'. - solution № 1; $E_{st} 0,56 \text{ V}$
2. - supporting solution + 20 ml/l, TSKN - 140; $E_{st} 0,47 \text{ V}$
- 2'. - solution № 2; $E_{st} 0,50 \text{ V}$

ад-атомами водорода. Из литературы известно, что при очень низких плотностях тока родий может восстанавливаться адсортированными атомами водорода, что и приводит к формированию не сплошных, пористых покрытий, плохо сцепленных с подложкой. Введение в электролит ПАВ незначительно влияет на величину предельного тока восстановления кислорода. Вместе с тем, добавка сильно затрудняет процесс выделения водорода, повышая перенапряжение его выделения примерно на 100 мВ. Адсорбция ПАВ на поверхности катода, затрудняя выделения водорода, может препятствовать восстановлению родия ад-атомами водорода, способствуя уменьшению пористости и улучшению адгезии покрытия.

Поляризационные измерения показали, что восстановление родия из сернокислых растворов проходит с большой поляризацией. Величина стационарного потенциала родия в электролитах 1 и 2 составляет $+0,5 \text{ В}$. Осаждение же родия происходит при $E \approx -0,1 \text{ В}$ в электролите без добавок и $E \approx -0,3 \text{ В}$ в присутствии ПАВ.

Гальванотехника и обработка поверхности

Парциальные поляризационные кривые (рис.3) показывают, что в обоих электролитах по мере смещения потенциала в отрицательную область скорость восстановления водорода и родия возрастают, однако скорость восстановления водорода в присутствии ПАВ увеличивается более существенно (кр 2'), что и объясняет снижение ВТ родия с ростом катодной плотности тока (рис.1а, кр.2).

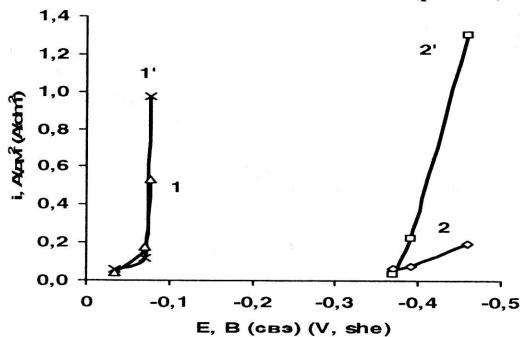


Рис. 3 Парциальные катодные поляризационные кривые восстановления родия (1,2) и восстановления водорода (1', 2') в электролите № 1 (1, 1') и электролите № 2 (2, 2')

Fig. 3. Partial polarization curves

1,2. - Rh electroreduction; 1', 2' - hydrogen electroreduction
1, 1' . - solution № 1; 2, 2' . - solution № 2

Поскольку родий применяется как защитно-декоративное покрытие для изделий из серебра, исследовано коррозионное поведение металлургического серебра без покрытия и покрытого родием толщиной 0,01 и 0,1 мкм из электролитов без добавок и в присутствии ЦКН - 140, образца из серебра с родиевым покрытием 2,5 мкм из электролита без добавки, а также образца из чистого родия в трех выбранных модельных средах. Кроме того, в соответствии с выбранной методикой [29] для определения контактных токов были сняты поляризационные кривые катодного процесса в этих средах на подложке из чистого родия (рис. 4). На кривых катодного процесса в растворе хлористого натрия (кр.1) и в пищевой среде (кр.2) в области потенциалов +0,3÷ -0,1В и +0,3÷ -0,4В соответственно наблюдаются предельные токи величиной 0,002 - 0,008 А/дм², которые согласно литературным данным [29] соответствуют токам восстановления растворенного кислорода. Исходя из этого, можно предположить, что коррозия серебра с родиевым покрытием в растворе NaCl и в пищевой среде протекает с кислородной деполяризацией.

Поляризационная кривая катодного процесса в растворе полисульфидов натрия (рис.4, кр.3) расположена в области более отрицательных потенциалов -0,4÷-0,8В и не имеет площадок предельного тока. В растворе полисульфидов содержит

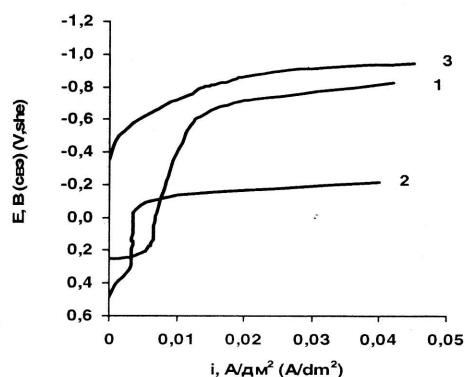
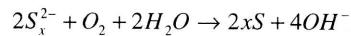


Рис. 4. Катодные поляризационные кривые в растворах 5 % NaCl (1); пищевой коррозионной среды (2); раствор 4 г/л полисульфида натрия pH 11(3).

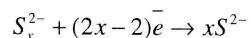
Fig. 4. Catodic polarization curves

1. - 5 % solution NaCl
2. - food corrozion media
3. - 4 g/l polysulphyde solution

жание растворенного кислорода очень мало, поскольку, являясь сильными восстановителями, полисульфиды восстанавливают молекулярный кислород по реакции:



По этой причине на поляризационной кривой катодного процесса в среде полисульфида натрия отсутствует область восстановления кислорода. По всей видимости, сопряженной катодной реакцией процесса коррозии серебра в этой среде являются реакции восстановления на катоде полисульфидов:



что термодинамически возможно, поскольку стандартные потенциалы этих реакций равны -0,4÷-0,5В [30].

Стационарный потенциал серебряного образца без покрытия в растворе хлорида натрия в первые 3 минуты резко смещается в положительную область и затем стабилизируется в области значений +0,2 В (рис.5а,б, кр.1). Потенциалы образцов с родиевыми покрытиями во всех случаях более положительны (рис.5а,б, кр.2-4), чем потенциал серебряного электрода, причем потенциалы чистого родия и серебра с родиевым покрытием толщиной 2,5 мкм совпадают в обоих электролитах (рис.5а,б, кр.4). Потенциалы образцов с родиевыми покрытиями толщиной 0,01 и 0,1 мкм, полученными из электролита без добавок (рис.5а, кр.2,3), в первые 3 минуты также смещаются в положительную область, затем стабилизируются, и при этом не достигают потенциала родия и родиевого

Гальванотехника и обработка поверхности

покрытия толщиной 2,5 мкм (рис. 5а, кр.4). Потенциалы образцов, осажденных в присутствии ПАВ- (рис.5б, кр.2 и 3), достаточно быстро достигают значения потенциала родиевого образца(рис.5б,кр.4). Таким образом, скорость изменения потенциала во времени и его стационарное значение, косвенно

характеризующие интенсивность коррозионного процесса, и, следовательно, такие качества, как сплошность, пористость или трещиноватость, могут зависеть не только от толщины покрытия, но и от состава электролита.

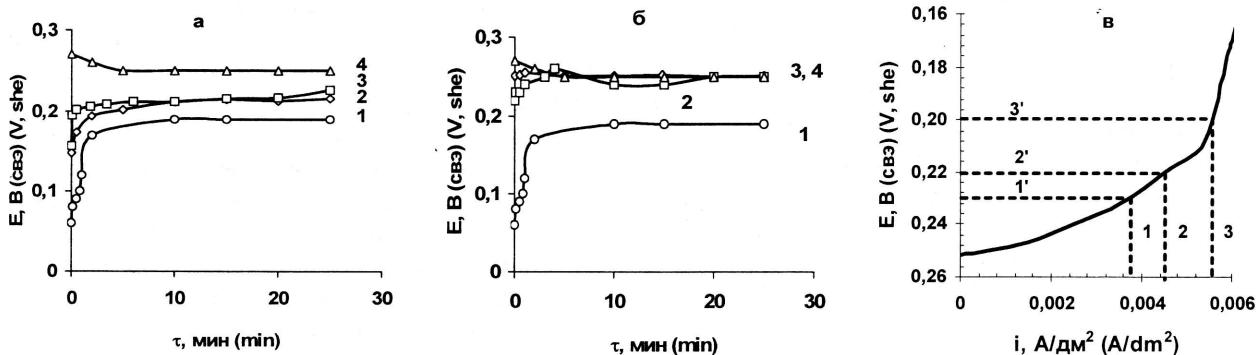


Рис. 5 Зависимость бестокового потенциала от времени для покрытий, осажденных из электролита № 1 (а), № 2 (б) и катодная поляризационная кривая (в) в 5 % растворе NaCl, $t = 25^\circ C$

а) 1. - Ag, E_{st} 0,19 В; 2. - Ag + 0,01 мкм Rh, E_{st} 0,22 В; 3. - Ag + 0,1 мкм Rh, E_{st} 0,23 В; 4. - Rh и Ag + 2,5 мкм Rh, E_{st} 0,25 В;
б) 1. - Ag, E_{st} 0,19 В; 2. - Ag + 0,01 мкм Rh, E_{st} 0,25 В; 3. - Ag + 0,1 мкм Rh, E_{st} 0,25 В; 4. - Rh и Ag + 2,5 мкм Rh, E_{st} 0,25 В;
в) отрезки 1, 2, 3 равны установленным значениям потенциалов, а отрезки 1', 2', 3' соответствующим токам коррозии для:
1, 1' - Ag + 0,1 мкм Rh (эл-т 1); 2, 2' - Ag + 0,01 мкм Rh (эл-т 1); 3, 3' - Ag

Fig. 5. Dependence of stationary potential on time for coatings deposited from solutions № 1(a), № 2 (б) and (в) cathodic polarization curve of 5 % solution NaCl; $t = 25^\circ C$

а) 1. - Ag, E_{st} 0,19 V; 2. - Ag + 0,01 mm Rh, E_{st} 0,22 V; 3. - Ag + 0,1 mm Rh, E_{st} 0,23 V; 4. - Rh and Ag + 2,5 mm Rh, E_{st} 0,25 V;
б) 1. - Ag, E_{st} 0,19 V; 2. - Ag + 0,01 mm Rh, E_{st} 0,25 V; 3. - Ag + 0,1 mm Rh, E_{st} 0,25 V; 4. - Rh and Ag + 2,5 mm Rh, E_{st} 0,25 V;
в) segments 1, 2, 3 are equal of stationary potentials, segment 1', 2', 3' are equal of corrosion currents for:
1, 1' - Ag + 0,1 mm Rh (solution 1), 2, 2' - Ag + 0,01 mm Rh (solution 1), 3, 3' - Ag

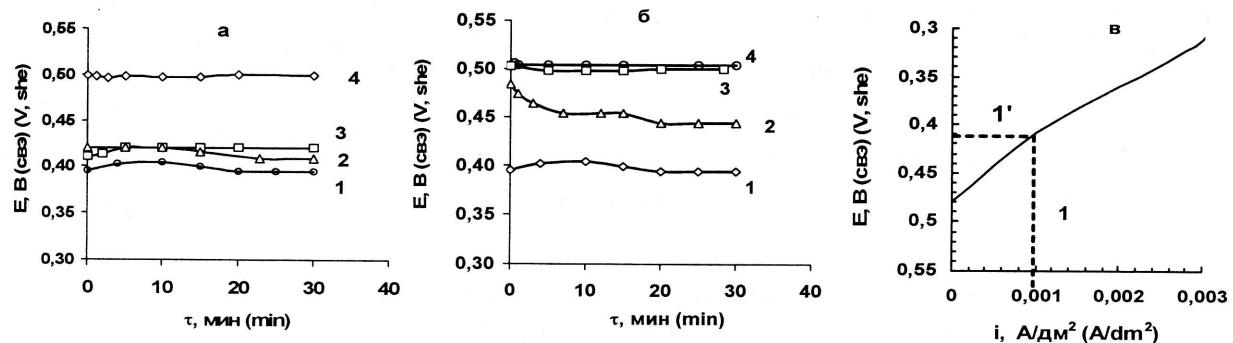


Рис. 6 Зависимость бестокового потенциала от времени для покрытий, осажденных из электролита № 1 (а), № 2 (б) и катодная поляризационная кривая (в) в пищевой коррозионной среде pH 3,2; $t = 25^\circ C$

а) 1. - Ag, E_{st} 0,40 В; 2. - Ag + 0,01 мкм Rh, E_{st} 0,41 В; 3. - Ag + 0,1 мкм Rh, E_{st} 0,42 В; 4. - Rh и Ag + 2,5 мкм Rh, E_{st} 0,50 В;
б) 1. - Ag, E_{st} 0,40 В; 2. - Ag + 0,01 мкм Rh, E_{st} 0,44 В; 3. - Ag + 0,1 мкм Rh, E_{st} 0,50 В; 4. - Rh и Ag + 2,5 мкм Rh, E_{st} 0,50 В;
в) Отрезок 1 равен установленным значениям потенциалов, отрезок 1' соответствующий ток коррозии для:
Ag + 0,01 мкм Rh (эл-т 1) и Ag + 0,1 мкм Rh (эл-т 1), и Ag + 0,01 мкм Rh (эл-т 2)

Fig. 6. Dependence of stationary potential on time for coatings deposited from solutions № 1(a), № 2 (б) and (в) cathodic polarization curve of food corrosion media pH 3,2; $t = 25^\circ C$

а) 1. - Ag, E_{st} 0,40 V; 2. - Ag + 0,01mm Rh, E_{st} 0,41 V; 3. - Ag + 0,1mm Rh, E_{st} 0,42 V; 4. - Rh and Ag + 2,5 mm Rh, E_{st} 0,50 V;
б) 1. - Ag, E_{st} 0,40 V; 2. - Ag + 0,01mm Rh, E_{st} 0,44 V; 3. - Ag + 0,1mm Rh, E_{st} 0,50 V; 4. - Rh and Ag + 2,5 mm Rh, E_{st} 0,50 V;
в) segment 1 is equal of stationary potential, segment 1' is equal of corrosion current for: Ag + 0,01 Rh (solution 1), Ag + 0,1 Rh (solution 1), Ag + 0,01 Rh (solution 2)

Гальванотехника и обработка поверхности

С уменьшением толщины родиевого покрытия для электролита без ПАВ от 0,1 мкм (Ест 0,22В) до 0,01 мкм (Ест 0,23В) токи коррозии серебра увеличиваются от $0,0035 \text{ A/cm}^2$ (рис.5в, 1) до $0,0045 \text{ A/cm}^2$ (рис.5в, 2), а по значениям немногим ниже, чем для чистого серебра (рис.5в, 3). Токи коррозии образцов, покрытых из электролита с ПАВ, практически отсутствуют (рис.5 в; $E_{cr} 0,25 \text{ В}$; $i=0$), что подтверждает высказанное предположение о более высоком качестве покрытий в этом случае. Можно предположить, что покрытия, полученные из электролита с добавкой, обладают значительно меньшим количеством или размером пор, а отсутствие коррозионного тока на диаграмме связано с быстрым закрытием мелких пор продуктами коррозии (хлоридом серебра).

На основании полученных данных можно заключить, что родиевое покрытие, полученное из сульфатного электролита с добавкой ЦКН - 140, даже при толщине 0,01 мкм достаточно эффективно защищает серебро от коррозии в хлорсодержащей среде.

Похожее коррозионное поведение проявляют все образцы и в пищевой коррозионной среде, однако, ее агрессивное воздействие более ярко выражено.

В растворе сульфида натрия в отличие от раствора хлорида натрия и пищевой среды потенциалы родия и родиевого покрытия толщиной 2,5 мкм имеют сильно отрицательное значение -0,40 В (рис.7а, б, кр.4) Возможно, это объясняется протекающими на границе раздела фаз реакциями с участием полисульфидов натрия. Но характерные тенденции коррозионного поведения родированных серебряных образцов сохраняются и в этой среде (рис.7а, б, в). Потенциалы покрытых родием образцов (рис.7а, б, кр.2, 3) во всех случаях смещаются к потенциальну чистого родия (рис.7а, б, кр.4), причем ближе всего к нему приближается потенциал образца с покрытием толщиной 0,1 мкм, осажденным из электролита с добавкой ПАВ (рис.7б, кр.3)

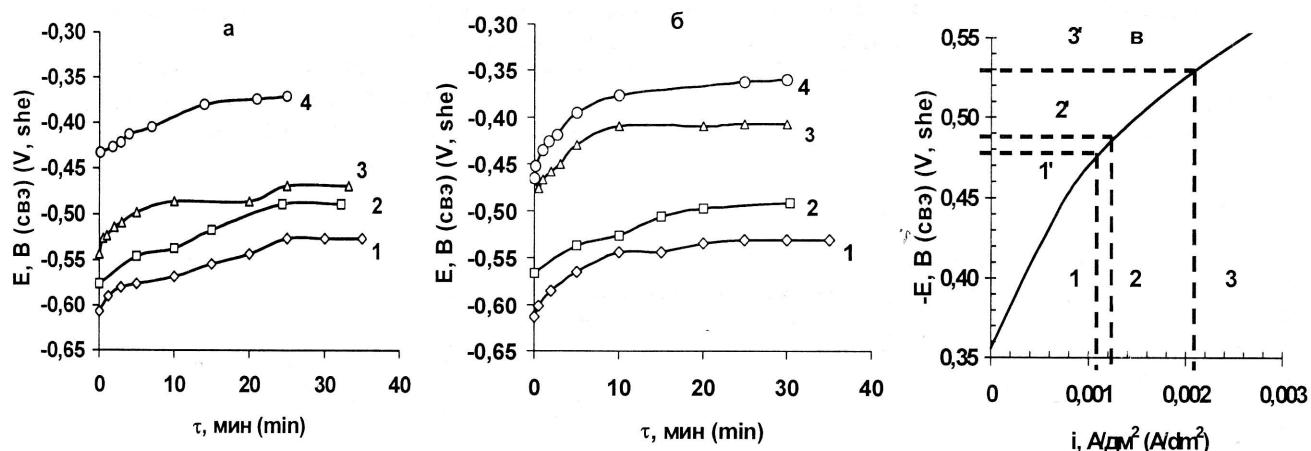


Рис. 7 Зависимость бестокового потенциала от времени для покрытий, осажденных из электролита № 1 (а), № 2 (б) и катодная поляризационная кривая (в) в растворе 4 г/л полисульфида натрия pH 11; t = 25 °C

а) 1. - Ag, $E_{cr} 0,53 \text{ В}$; 2. - Ag + 0,01 мкм Rh, $E_{cr} 0,49 \text{ В}$; 3. - Ag + 0,1 мкм Rh, $E_{cr} 0,48 \text{ В}$; 4. - Rh и Ag + 2,5 мкм Rh, $E_{cr} 0,36 \text{ В}$;
 б) 1. - Ag, $E_{cr} 0,53 \text{ В}$; 2. - Ag + 0,01 мкм Rh, $E_{cr} 0,49 \text{ В}$; 3. - Ag + 0,1 мкм Rh, $E_{cr} 0,41 \text{ В}$; 4. - Rh и Ag + 2,5 мкм Rh, $E_{cr} 0,36 \text{ В}$;
 в) отрезки 1, 2, 3 равны установившимся значениям потенциалов, а отрезки 1', 2', 3' соответствующим значениям токов коррозии для: 1, 1'. - Ag + 0,1 мкм Rh (эл 1); 2, 2'. - Ag + 0,01 мкм Rh (эл 1); 3, 3'. - Ag

Fig. 7. Dependence of stationary potential on time for coatings deposited from solutions № 1(a), № 2 (b) and (в) cathodic polarization curve in the sodium polysulphydes solution 4 g/l; pH 11; t = 25 °C

а) 1. - Ag, $E_{cr} 0,53 \text{ V}$; 2. - Ag + 0,01mm Rh, $E_{cr} 0,49 \text{ V}$; 3. - Ag + 0,1 mmRh, $E_{cr} 0,48 \text{ V}$; 4. - Rh and Ag + 2,5 mm Rh, $E_{cr} 0,36 \text{ V}$;
 б) 1. - Ag, $E_{cr} 0,53 \text{ V}$; 2. - Ag + 0,01mm Rh, $E_{cr} 0,49 \text{ V}$; 3. - Ag + 0,1 mm Rh, $E_{cr} 0,41 \text{ V}$; 4. - Rh and Ag + 2,5 mm Rh, $E_{cr} 0,36 \text{ V}$;
 в) segments 1, 2, 3 are equal to stationary potentials, segment 1', 2', 3' are equal to corrosion currents for:

1, 1'. - Ag + 0,1mm Rh (solution 1), 2, 2'. - Ag + 0,01mm Rh (solution 1), 3, 3'. - Ag

Гальванотехника и обработка поверхности

На основании полученных результатов можно сделать заключение, что родиевое покрытие толщиной 0,1 мкм, полученное из электролита с добавкой ЦКН - 140, является достаточно эффективной защитой для серебра от коррозии и в пищевых средах.

В растворе сульфида натрия в отличие от раствора хлорида натрия и пищевой среды потенциалы родия и родиевого покрытия толщиной 2,5 мкм имеют сильно отрицательное значение - 0,40 В (рис.7а,б, кр.4). Возможно, это объясняется протекающими на границе раздела фаз реакциями с участием полисульфидов натрия. Но характерные тенденции коррозионного поведения родированных серебряных образцов сохраняются и в этой среде (рис.7а,б,в). Потенциалы покрытых родием образцов (рис.7а,б, кр.2,3) во всех случаях смещаются к потенциальному чистого родия (рис.7а,б, кр.4), причем ближе всего к нему приближается потенциал образца с покрытием толщиной 0,1 мкм, осажденного из электролита с добавкой ПАВ (рис.7б, кр.3) отличаются от потенциала серебра (рис.6а, кр.1) всего лишь на 10-20 мВ и весьма далеки от потенциала родия (рис.6а, кр.4). Что касается образцов, покрытых из электролита с ПАВ, то в отличие от хлоридной среды, коррозия серебра в данном случае в большей степени зависит от толщины родиевого покрытия: при толщине покрытия 0,01 мкм потенциал сдвигается относительно серебра (кр.1) уже на 40 мВ (рис.6б, кр.2), а при толщине 0,1 мкм (рис.6б, кр.3) совпадает с потенциалом родия (рис.6б, кр.4). Анодный ток серебра для образцов, полученных из электролита с ПАВ, отсутствует только при толщине родиевого покрытия не менее 0,1 мкм (рис.6б, Ест 0,5В).

Такое различие в коррозионном поведении образцов в пищевой среде по сравнению с раствором хлористого натрия может быть объяснено тем, что содержащиеся в вине органические кислоты (уксусная, муравьиная и винная) образуют с серебром растворимые комплексные соединения, сохраняя длительное время поверхность металла в активном состоянии. С другой стороны, токи растворения серебра в пищевой среде меньше (рис.4в), чем в растворе NaCl (рис.5в). Это связано, вероятно, с меньшей концентрацией растворенного кислорода, что подтверждается меньшей величиной предельного диффузионного тока на катодной поляризационной кривой (рис.4, кр.2).

Таким образом, на основании проведенных экспериментов для практического применения может быть рекомендован электролит родиривания следующего состава и условий электролиза:

Сульфат родия (III) $Rh_2(SO_4)_3$ в пересчете на металл - 2 г/л

Серная кислота H₂SO₄ 98% - 50 г/л

Добавка ЦКН - 140	- 20 мл/л
Температура	- 25 °C
Катодная плотность тока	- 0,8 - 1,2 А/дм ²

Применение сернокислого электролита родиривания со смачивающей добавкой ЦКН - 140 для получения тонких защитно-декоративных родиевых покрытий имеет ряд технологических преимуществ, в числе которых более высокая РС по металлу по сравнению со стандартным электролитом; лучшие защитные свойства покрытий, связанные с большей сплошностью и, соответственно возможность нанесения меньших толщин покрытия, а также отсутствие необходимости принудительного перемешивания электролита.

К недостаткам можно отнести более низкую скорость осаждения покрытия в связи с низким BT_k родия при рабочих плотностях тока, однако время для получения покрытия толщиной 0,1 мкм составляет 4 - 6 минут, что вполне приемлемо, поэтому данный недостаток можно считать несущественным.

Литература

1. Reid F.N. "Metall finish". 1993, v 9, № 107, -P.57.
2. Новиков В.П., Павлов В.С. Ручное изготовление ювелирных украшений. Л.: Политехника. 1991. -208с.
3. Каданер Л.И., Слюсарская Т.В., Чумак Е.В. Итоги науки, сер. Электрохимия. М.: ВИНТИ АН СССР. 1984. Т. 21. - С. 176.
4. Гинзбург С.И., Чалисова И.И., Евстафьев О.Н. - ЖНХ. - 1965. - 11, №. 4. - С. 795
5. Вячеславов П.М., Грилихес С.Я., Буркат Г.К., Круглова Е.Г. Гальванотехника благородных металлов. Л.: Машиностроение. 1970. -240с.
6. Каданер Л.И. Электроосаждение благородных и редких металлов. М.: ГОСИНТИ. 1962. - 185с.
7. Хотянович С.И. Электроосаждение металлов платиновой группы. Вильнюс: Мокслас. 1976. -148с.
8. Каданер Л.И. Электроосаждение благородных и редких металлов. Киев.: Техника. 1968. -192с.
9. Круzenштерн А. Гальванотехника драгоценных металлов. М.: Металлургия. 1974. -176с.
10. Ямпольский А.М. Электролитическое осаждение благородных и редких металлов. Л.: Машиностроение. 1977. -96с.
11. Электроосаждение благородных и редких металлов. /Под ред. Л.И. Каданера. -Киев.: Техника. 1974. -162с.
12. Сулковская Ю.С., Терещенко С.В., Базилевич Т.С. Электрохимическое осаждение и применение покрытий драгоценными и редкими металлами Тез. докл. всесоюзн. научно - техн. конф. Харьков. 1972. - С. 155.
13. Красиков Б.С., Миленин А.М. Защитные

Гальванотехника и обработка поверхности

металлические и оксидные покрытия, коррозия металлов и исследования в области электрохимии. М.-Л.: Наука. 1965.- 197с.

14. Каданер Л.И., Дик Т.А. ЖНХ. - 1962. - 35, №. 1. - С. 311.

15. Каданер Л.И. и др. Процессы электролитического растворения и электроосаждения металлов платиновой группы. - Исследования в области гальванотехники. Новочеркасский политехнический институт. 1965. -109с.

16. Гинзбург С.И., Чалисова И.И. ЖНХ. - 1965. - 10, № 4. - С. 815.

17. Нечаева Н.Е., Харькова Л.Б., Лукашевич М.А. Электродные процессы при электроосаждении и электрорасщорении металлов. Киев.: Наукова думка. 1973. - С. 25.

18. Нечаева Н.Е., Харькова Л.Б. Электродные процессы и методы их изучения», Киев.: Наукова думка. 1978. - С. 113.

19. Самарцев А.Г., Акимова Н.Н., Квят А.И. Электроосаждение родия и платины. Л.: ЛДНТП. 1968.-64с.

20. Кроткене Э.М., Хотянович С.И. Исследования в области осаждения металлов. Вильнюс.: 1979. - С. 129.

21. Кунце Р.А., Хотянович С.И. Тр. АН ЛитССР. - 1981. - 26, № 5. - С. 55.

22. Кроткене Э.М., Хотянович С.И. Исследования в области электроосаждения металлов. Вильнюс.: 1977. -С. 68.

23. Bacouicas G. "Galvano". -1963. -. 32. N 318. - P. 115.

24. Angus H.K. «Trans. Inst. Metall Finish.», 1965. -. 43, №4. - P.133.

25. Лайннер В.И., Величко Ю.А. Электролитическое осаждение родия. М.: ГОСИНТИ. 1962.-208с.

26. Хомутов Н.Е. Итоги науки, сер. Электрохимия. Т 1. М.: ВИНИТИ АН СССР. 1966.-С. 7.

27. Технология электроосаждения родия./ Под ред. Л.И. Каданера. Киев.: Укр.НИИ науч. техн. Инф. 1968. - 44 с.

28. Розенфельд И.Л., Фролова Л.В. Защита металлов. 1968. - 4. №6. -С. 680.

29. Лабораторный практикум по коррозии и защите металлов. Под редакцией Щупак Т.Е. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2003. -172с.

30. Справочник по электрохимии Под ред. А.М. Сухотина. - Л.:Химия. 1981. - 488 с.

**Российский химико - технологический
университет им. Д.И. Менделеева, Москва.
Россия**

**D.I. Mendeleev University of Chemical
Technology of Russia, Moscow, Russia.**

Центр довузовской подготовки Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

К вузу школьнику нужно готовить не в выпускном классе, а гораздо раньше.

**Подготовка к сдаче вступительных экзаменов по вечерней и заочной формам
обучения для учащихся 10-х и 11-х классов.**

Центр довузовской подготовки это:

- **подготовка по химии, русскому языку; рисунок - для поступающих на специальность "Технический дизайн"**
- **подготовка по математике, заочные курсы по химии и математике**
- **знание требований и программ вступительных экзаменов**
- **адаптация к условиям университета**
- **учебные пособия для абитуриентов**
- **занятия с квалифицированными преподавателями университета**

Адрес: 125047 Москва, Миусская пл.9

Телефон: (095) 973-91-54