

РАЗРАБОТКА НОВЫХ МЕТОДИК АНАЛИЗОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ПРОИЗВОДСТВЕ ГЕРКОНОВ

О. П. Иванова

390027, ул. Новая, 51В, Рязань, Россия, ОАО «РЗМКП»

Электролиты для осаждения контактных покрытий имеют сложный многокомпонентный состав. В процессе эксплуатации этих электролитов происходит изменение концентраций этих компонентов; накопление продуктов реакций, происходящих на аноде, катоде и в объеме растворов.

Для поддержания постоянства качества, единообразия внешнего вида, сохранения состава, структуры и свойств покрытий необходимо выдерживание в заданных пределах всех компонентов электролитов.

Electrolytes for contact coatings deposition have a complex multi-component composition. During the use of electrolytes there is a change of concentrations of these components; accumulation of the products of reaction that occurs on the anode, cathode and in bulk solution.

For the quality maintenance, uniformity of appearance, conservation of composition, structure and properties of coatings the maintenance of the prescribed limits of all electrolytes components is necessary.

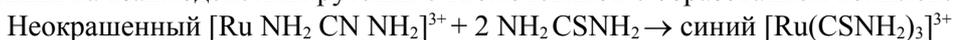
Основными видами гальванопокрытий, применяемых в магнитоуправляемых контактах, является золото и рутений. Электролиты для их осаждения имеют сложный многокомпонентный состав. Для поддержания постоянства качества, единообразия внешнего вида, сохранения состава, структуры и свойств покрытий необходимо выдерживание в определенных пределах всех компонентов электролита.

В процессе эксплуатации электролитов происходит изменение концентраций этих компонентов, накопление продуктов реакций, происходящих на аноде, катоде и в объеме растворов.

Нанесение рутениевого покрытия происходит из электролита, который готовится из биядерного комплекса рутения аммоний μ -нитридо-бис [тетрахлороакварутенат (IV)] $(\text{NH}_4)_3[\text{Ru}_2\text{N}(\text{H}_2\text{O})_2\text{C}_{12}]$ с добавкой сульфата аммония. В растворах рутений способен проявлять различные степени валентности (до VIII) и при соответствующих условиях легко переходит из одного валентного состояния в другое.

На ОАО «РЗМКП» использовался весовой метод определения рутения. Данным способом определяется рутений только в III и IV валентном состоянии.

В настоящее время разработан и внедрен метод фотометрического определения рутения, основанный на взаимодействии рутения с тиомочевинной с образованием комплекса синего цвета.



Фотометрический метод более точный, так как позволяет перевести рутений всех валентностей, содержащийся в электролите, в фотометрируемую форму.

Электролиты рутенирования не анализировались на сульфаты и хлориды, которые накапливаются в растворе электролита и по достижении определенных концентраций приводят к ухудшению качества покрытий.

В электролите накапливается очень много сульфатов, которые выпадают в осадок при охлаждении электролита и растворяются при его нагревании.

Анализ на определение содержания сульфатов необходим, чтобы предотвратить выпадение осадков при охлаждении.

Нами разработаны и внедрены методы определения сульфатов и хлоридов.

Сульфаты определяются весовым методом – выделяются из раствора в виде нерастворимого осадка сернокислого бария, осадок прокаливается при температуре 700°C.

Определение хлоридов в электролите рутенирования ведется методом обратного титрования. Сначала хлорид-ион осаждается определенным объемом стандартного раствора 0,1н нитрата серебра, взятого в избытке, затем роданидом калия оттитровывается не вступивший в реакцию с хлоридом избыток нитрата серебра в присутствии железозаммонийных квасцов в качестве индикатора.

При работе электролитов предзолочения и золочения, в состав которых входит цитратный комплекс, происходит анодное окисление цитратов. Ранее осуществлялся анализ на содержание лимонной кислоты в электролитах золочения титрованием иона водорода (H^+ -ион) и производился пересчет на лимонную кислоту. В процессе электролиза важную роль играет именно цитрат-ион, так как он является комплексообразователем, ответственным за устойчивость электролитов и

предотвращает помутнение раствора. К тому же цитраты положительно влияют на скорость осаждения золота.

По достижении нижнего предела концентраций цитратов снижается прочность комплексов золота, в результате чего они разрушаются, электролит мутнеет, в осадок выпадают золотосодержащие компоненты.

Метод определения цитратов основан на взаимодействии кальция хлористого с цитрат-ионом и дальнейшем определении кальция комплексометрическим методом с индикатором эриохром черный.

В электролитах золочения фосфаты используются в качестве буферных добавок для поддержания рН прикатодного слоя. Изменение концентрации фосфатов влияет на качество покрытия и устойчивость электролита.

Определение фосфатов в электролитах золочения основано на выделении их в виде фосфомолибдата аммония с последующим растворением в гидроокиси натрия (избыток гидроокиси оттитровывают азотной кислотой в присутствии индикатора фенолфталеина).

Разработка методик анализа на содержание цитратов и фосфатов позволила найти интервалы концентраций их в электролите, поддерживать их в заданных пределах и предотвратить разрушение и порчу электролитов, тем самым, продлив их срок службы.

Аналогично электролиту фосфатного золочения был разработан и внедрен метод определения цитратов в электролите лимоннокислого золочения.

В настоящее время осваиваются покрытия кобальт-вольфрам и медь-никель.

Сплав кобальт-вольфрам тугоплавкий, обладает высокими механическими и антикоррозионными свойствами.

Электролит для осаждения сплава кобальт-вольфрам имеет сложный состав. В него входят соли кобальта и вольфрама, калий-натрий виннокислый и др.

Определение вольфрама основано на кислотном гидролизе вольфрамовой кислоты с последующим прокаливанием ее до окиси вольфрама.

Кобальт определяется трилометрическим методом с индикатором мурексидом. Определение калия-натрия виннокислого основано на окислении марганцовокислым калием в слабокислой среде в присутствии сернокислого марганца.

Разработана методика анализа сплава кобальт-вольфрам.

Сплавы медь-никель применяются как защитные покрытия, имеют высокую стойкость против коррозии. Сплав медь-никель осаждается из электролита, в состав которого входят соли меди и никеля, калий-натрий виннокислый и калий пиррофосфорнокислый. В настоящее время разработаны и внедрены методики анализа меди, никеля, калия-натрия виннокислого, калия пиррофосфорнокислого.

Определение меди основано на восстановлении меди (II) в медь (I) йодистым калием в кислой среде. Выделившийся йод титруют тиосульфатом натрия в присутствии индикатора крахмала.

Никель определяется трилометрически с индикатором мурексидом.

Разработан титрометрический метод анализа калия пиррофосфорнокислого, основанный на титровании его соляной кислотой в присутствии смешанного индикатора.

Сплав медь-никель может быть получен различного состава: высоконикелевые сплавы типа «Монель» и низконикелевые типа «Мельхиор».

Разработана методика анализа сплава медь-никель с различным содержанием меди и никеля.

Все выше перечисленные разработанные методы анализа – сульфат-иона, хлорид-иона, цитратов, фосфатов, рутения, электролитов кобальт-вольфрам и медь-никель с анализом их сплавов – в настоящее время освоены и используются в производстве герконов.