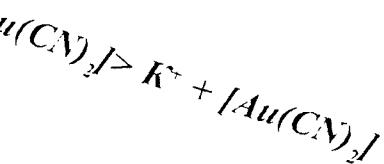
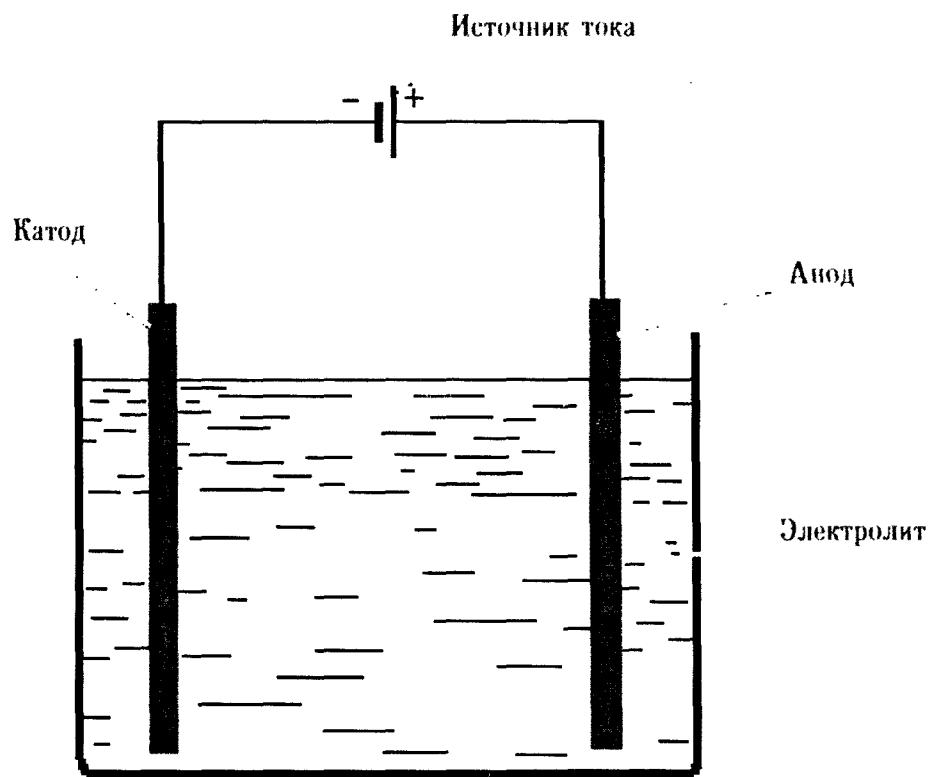
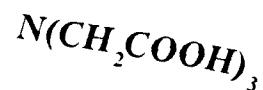


И.Х. Халилов

Гальванотехника для ювелиров



И. Х. Халилов

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА ДЛЯ ЮВЕЛИРОВ

Практическое пособие

Издательство Саратовского университета
2003

УДК [621.357.7:669.21+.23] (35)

ББК 34.663я2

X17

Халилов И. Х.

X17 Гальванотехника для ювелиров: Практ. пособие. – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2003.
60 с.: ил.

ISBN 5-292-03067-8

В книге приведены сведения о химических и электрохимических способах полирования металлов, составах электролитов и их параметрах, а также составах электролитов золочения, серебрения, палладирования, платинирования, родирования, особое внимание удалено методике приготовления этих составов, эксплуатации и регенерации отработанных электролитов.

Для начинающих ювелиров-гальваников, а также специалистов в области гальванотехники. Книга может быть полезна мастерам народных промыслов и художникам, работающим в области декоративно-прикладного искусства.

Рецензенты:

Доктор химических наук, профессор С.И. Штыков

Доктор физико-математических наук, профессор А.А. Абдурахманов

УДК [621.357.7:669.21+.23] (35)

ББК 34.663я2

ISBN 5-292-03067-8

© Халилов И.Х., 2003

Автор выражает благодарность
Доронину Виталию Константиновичу
за помощь в написании книги

Предисловие

Электрохимические, химические, химико-механические, ультразвуковые и гальванические методы обработки материалов получили за последнее годы широкое распространение в ювелирной промышленности.

Применение этих методов для изменения технических свойств поверхности металлических изделий повышает износостойкость изделий, улучшает оптические свойства, чистоту поверхности, коррозийную устойчивость и т. л.

В современных условиях вышеперечисленные методы обработки уже не являются необычными и переходят в категории доступных каждому предприятию, фирме, выпускающим ювелирные изделия. Этому способствуют начавшиеся в последнее время рыночные преобразования в России. Тем не менее, недостаточное знакомство некоторых ювелиров с возможностями и особенностями этих методов препятствует их применению. Объясняется это тем, что хотя эти вопросы довольно полно освещены в технической литературе, но для ювелиров-производственников отсутствуют пособия, охватывающие весь комплекс операций, выполняемых при помощи указанных методов. Ювелирам, занимающимся массовым производством ювелирных изделий, необходимы разносторонние сведения о гальванических методах обработки материалов, о составах и технологии электролитов, о свойствах и эксплуатационных характеристиках гальванических ванн, о современном оборудовании и новых технологических процессах получения покрытия.

Настоящая книга посвящена описанию способов электрохимического и химического полирования металлов и сплавов, нанесения покрытий из благородных металлов гальваническим методом, а также механической и ультразвуковой обработке ювелирных изделий в условиях мелких предприятий и фирм. В книге собран практический материал по гальванотехнике, даны советы и рекомендации по отдельным вопросам химического и электрохимического полирования, по электрохимическим методам нанесения покрытия и отдельным технологическим операциям. Все приведенные справочные данные в книге основаны на публикациях зарубежных и российских авторов. Материал в книге изложен так, чтобы им могли пользоваться мастера, технологии и ювелиры с многолетней практикой, умеющие самостоятельно готовить растворы для гальванических ванн. Предполагается, что читатели знакомы с основами физики, химии, электрохимии.

В первой главе рассматриваются общие вопросы гальванотехники, необходимые для технологической оценки применимости того или иного метода, а также важнейшие параметры электроосаждения.

Во второй изложены основные механизмы процесса гальванического покрытия, подготовки поверхности изделий под покрытия, приведены справочные данные для выбора метода электроосаждения.

В третьей приведены данные, помогающие выбору метода (электрохимического или химического) обработки поверхности ювелирных изделий, а также подробно описаны типы электролитов и оптимальные режимы полирования, особенности эксплуатации электролитов.

В четвертой главе рассматриваются составы ванн и технологии их приготовления, способы нанесения покрытий из благородных металлов гальваническим методом.

В пятой главе изложены методы извлечения золота и серебра из отработанных электролитов и методы очистки их от примесей.

Книга знакомит ювелиров с последними достижениями в области гальванотехники, в ней также приводятся справочные данные для самостоятельного приготовления гальванических ванн, режимов электролиза.

«Гальванотехника для ювелиров» является первой попыткой создания справочного пособия по гальванотехнике для мастеров ювелиров. Автор будет признателен за указанные недостатки и неточности, а также за новые предложения, способствующие развитию этого направления ювелирного дела.

ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ГАЛЬВАНОТЕХНИКИ

Придание ювелирным изделиям декоративной отделки, защита изделий от коррозии осуществляется обычно с помощью покрытия их благородными металлами. Защитные покрытия из благородных металлов существенно улучшают декоративные достоинства изделий из сплавов драгоценных металлов, например, при родировании изделий из бриллиантовых вставок, золочении серебряных изделий, оксидировании и других.

Защитные гальванические покрытия получают посредством осаждения металлов из растворов солей под действием электрического тока.

1.1. Законы Фарадея

В начале XIX века свой вклад в электрохимию вносит М. Фарадей. Он впервые вводит понятия электролит, электролиз, электрод, анод, катод, ион, анион, катион, ставшие затем основными научными терминами гальванотехники. Гальванотехника основана на законах Фарадея.

1-й закон. Весовое количество вещества, выделившегося на катоде или растворившегося на аноде, прямо пропорционально количеству прошедшего через раствор электричества.

2-й закон. При пропускании одинакового количества электричества через растворы различных электролитов количество каждого из выделившихся веществ пропорционально их химическим эквивалентам.

Количество электричества равно произведению силы тока на время и выражается числом кулона (1 кулон = 1 ампер * 1 секунд) или ампер-часов.

Законы Фарадея выражаются формулой

$$m = k \cdot I \cdot t,$$

где m - масса вещества, осажденного на катоде; I - сила тока, А; t - время, ч; k - электрохимический эквивалент.

Количество вещества, которое выделяется на электроде при прохождении через электролит одного кулона или одного ампер-часа электричества, называется **электрохимическим эквивалентом**.

В табл. 1.1 приведены электрохимические эквиваленты для некоторых металлов.

Таблица 1.1

Химический элемент	k , г/(А.мин)	k , г/(А.ч)
Zn	0,0203	1,2195
Cu	0,0198	1,18558
Ni	0,0182	1,0947
Ag	0,0671	4,0245
Au	0,1226	7,3567

1.2. Основные параметры электролиза

Основными параметрами, характеризующими процесс электролиза, являются сила тока, плотность тока, выход по току, напряжение на ванне (табл. 1.2).

Сила тока представляет собой отношение приложенного напряжения к сопротивлению ванны и выражается в амперах (А). $1\text{A} = 1\text{вольт}/1\text{Ом} = 1\text{В}/1\text{Ом}$:

$$I = U/R.$$

Плотность тока представляет собой отношение силы тока к площади электрода, находящегося в электролите, выражается в А/дм² или А/см². Электролиты – химические вещества, водные растворы которых проводят электрический ток.

Если покрываемое изделие имеет суммарную поверхность, равную 40 дм², а через ванну проходит ток в 120А, то плотность тока составляет 3А/дм². Сила тока в гальванической ванне равна плотности тока (I_k), умноженной на суммарную поверхность деталей (S), одновременно загруженных в ванну:

$$I = I_k S.$$

Для расчета силы тока в ванне необходимо знать площадь покрываемых изделий и плотности тока, требуемой для получения покрытия

Наибольшая возможная площадь покрываемого изделия определяется по формуле

$$S = I / I_k,$$

Например, плотность катодного тока в ванне для золочения $I_k = 0,8\text{А}/\text{дм}^2$, возможная сила тока выпрямителя $I = 2\text{А}$. Наибольшая площадь покрываемого изделия будет равна

$$S = I / I_k = 2 / 0,8 = 2,5\text{дм}^2.$$

По площади покрываемого изделия вычисляют плотность тока. Если при гальваническом покрытии применить высокие плотности тока (выше рассчитанного), то процесс ускоряется. Но при этом на покрытии будут образовываться большие кристаллы, оно будет рыхлым и пористым. Такое покрытие имеет плохое сцепление с металлом и может отслаиваться.

Выход по току. В гальванотехнике значение выхода по току определяется отношением количества металла, осажденного на катоде (катодный выход по току) или растворившегося на аноде (анодный выход по току), к количеству металла, рассчитанному по закону Фарадея:

$$\eta = (q_t / q_n) \cdot 100 = (m_\phi / m_t) \cdot 100,$$

где q_t – количество электричества, теоретически рассчитанное (по закону Фарадея); q_n – количество электричества практически расходуемые на единицу продукта; m_ϕ – количество вещества, фактически выделившееся на электроде; m_t – количество вещества теоретически рассчитанное.

Отметим, что масса (в граммах) 1мкм металлического покрытия, нанесенного на поверхность 1 м², численно равна плотности данного металла, г/см³. Например, для покрытия 1 м² поверхности 1мкм слоем золота, плотностью 19,3г/см³ требуется 19,3г золота.

Напряжение в ванне вычисляется по формуле

$$U = (1+\beta) [\varphi_a + \varphi_k + (1+\alpha) IR],$$

где β – коэффициент, учитывающий потери на контактах покрываемых деталей: φ_a , φ_k – потенциалы анода и катода соответственно, В; α – коэффициент, учитывающий потери напряжения в ванне за счет газонаполнения; I – сила тока в ванне, А; R – сопротивление электролита, Ом.

Таблица 1.2

Электролит	Плотность тока А/дм ²		Потенциал, В		R,Ом	Коэффициенты	
	I_k	I_a	φ_a	φ_k		α	β
Серебрение: цианистый радонисто- синеродистый	0,5	0,5	-0,7	+0,1	0,05	0,01	0,2
	0,5	0,5	-0,6	-0,8	0,17	0,01	0,02
Золочение: цианистый лимоннокис- лый	0,3	0,3	-1,4	+0,08	0,06	0,10	0,05
	0,2	0,3	-0,9	+1,00	-	-	-

1.3. Определения площади поверхностей изделий

Вычисления площади поверхности изделий проводят определением размеров деталей изделия с помощью линейки и штангенциркуля.

Площади поверхности изделий, имеющие простые формы геометрических тел (цилиндр, конус пирамида и. т. д.) определяются по известным из математики формулам.

Например, для определения площади поверхности рюмки (рис. 1.1), условно разбиваем ее на простые геометрические фигуры. После подсчетов площадей поверхности фигур полученные величины складываем: $S=S_1+S_2+S_3+S_4+S_5$.

Поверхностями малых участков изделия пренебрегаем. Участки изделий, имеющие неправильные формы (рис. 1.2; 1.3), приближенно приравниваем к более простым фигурам – прямоугольнику, конусу призме и т.д.

Полученную величину площади поверхности изделия в мм^2 надо разделить на 10000, чтобы получить площадь в дм^2 .

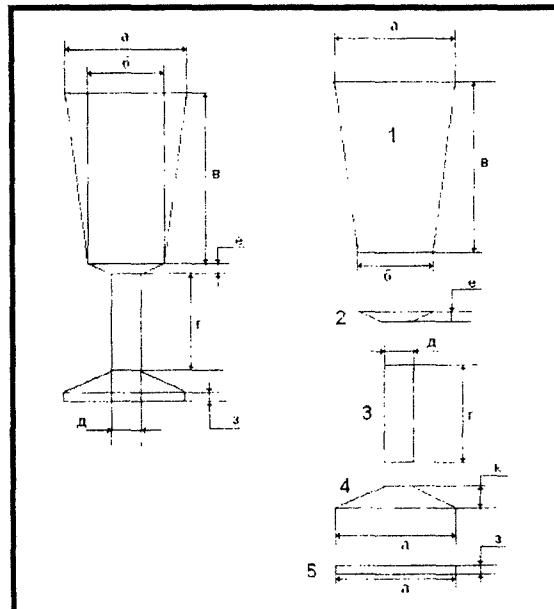


Рис.1.1. Схема рюмки и детали рюмки

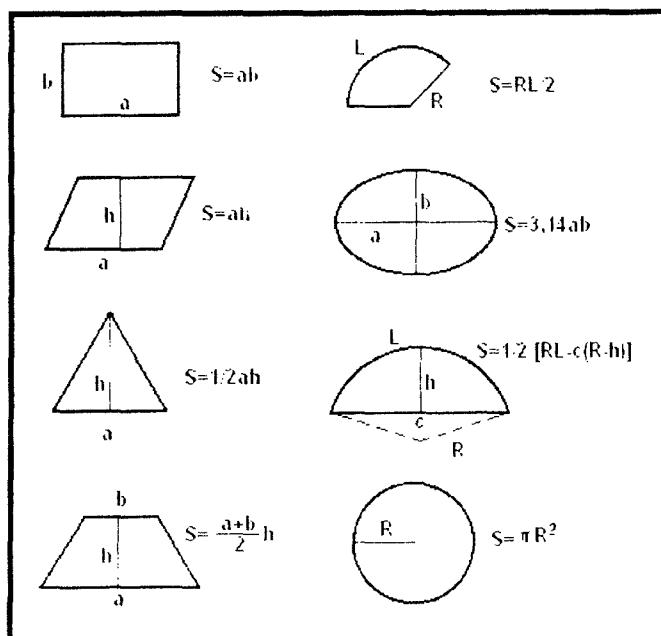


Рис. 1.2. Площади плоских фигур

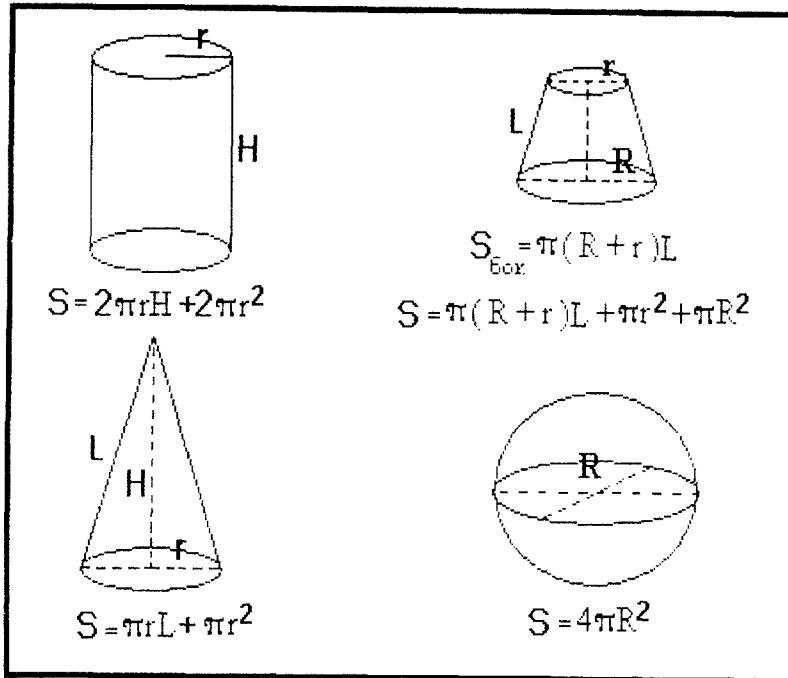


Рис. 1.3. Площади объемных фигур

1.4. Приготовление растворов для гальванических ванн

В рецептуре гальванических ванн приводится содержание их компонентов в граммах на литр. Например, 150 г/л хромового ангидрида обозначает, что в 1 л раствора содержится 150 г ангидрида. Но это не означает, что в 1 л воды добавляют 150 г хромового ангидрида, так как полученный раствор по объему будет больше, чем 1 л. Чтобы получить раствор 150 г/л хромового ангидрида, надо в 700 мл воды растворить 150 г хромового ангидрида, затем объем довести до 1 л.

Для получения 500 л ванны, содержащей 280 г/л хромового ангидрида, вливают около 300 л воды и добавляют 140 кг хромового ангидрида. После тщательного перемешивания (для растворения введенного вещества) в ванну доливают воды до объема 500 л.

Иногда состав электролита задается в виде объемных отношений. Например, объемное отношение одной жидкости к другой задано как 1:3. Это означает, что на 1 л первой жидкости необходимо взять 3 л другой жидкости.

Часто состав электролита выражают в массовых или объемных процентах: например, 2%-ный раствор борной кислоты означает, что в 100 г раствора содержится 2 г борной кислоты – это массовая концентрация.

Пересчет концентрации P , выраженной в %, на количество граммов в литре $C_{\text{г/л}}$ производится по формуле

$$C_{\text{г/л}} = P d \cdot 10,$$

где d – плотность, $\text{г}/\text{см}^3$.

Для приготовления растворов кислот с заданным процентным содержанием удобно воспользоваться данными табл. 1.3.

Пример 1. Имеем азотную кислоту плотностью 1,16 $\text{г}/\text{см}^3$, надо приготовить 10%-ный раствор азотной кислоты. В табл. 1.3, для азотной кислоты находим, что при процентном содержании 9,26 плотность раствора будет 1,05 $\text{г}/\text{см}^3$. Разбавляем кислоту водой до плотности 1,05 $\text{г}/\text{см}^3$.

Пример 2. Имеем 20%-ный раствор фосфорной кислоты, надо приготовить 30%-ный раствор фосфорной кислоты. Для этого добавляем концентрированную фосфорную кислоту, например, 40%-ную с плотностью 1,25 $\text{г}/\text{см}^3$ до получения 30%-ной. С помощью ареометра доводим до отсчета 1.18.

Таблица 1.3

d, г/см ³	Концентрация кислот, %						
	соляной	азотной	серной	фосфор-ной	плавико-вой	уксус-ной	хромовой
1,00	0,36	1,33	0,26	0,30	0,35	1,20	0,45
1,01	2,36	2,16	1,73	2,15	3,0	8,14	1,9
1,02	4,39	3,98	3,24	4,00	5,2	15,40	2,3
1,03	6,43	5,78	4,75	5,84	8,0	23,10	4,0
1,04	8,49	7,53	6,24	7,64	10,1	31,00	6,5
1,05	10,52	9,26	7,70	9,43	14,8	40,20	7,4
1,06	12,51	10,97	9,13	11,19	17,6	53,40	8,0
1,07	14,50	12,65	10,56	12,92	20,0	80,00	9,5
1,08	16,47	14,31	12,00	14,60	22,9	-	11,2
1,09	18,43	15,95	13,36	16,26	25,0	-	12,0
1,10	20,40	17,60	14,70	17,87	30,0	-	12,6
1,11	22,33	17,19	16,08	29,46	33,2	-	14,0
1,12	24,25	20,80	17,43	21,03	36,0	-	15,8
1,14	28,18	23,94	20,13	24,07	43,0	-	18,4
1,16	32,14	27,00	22,60	27,05	-	-	19,6
1,17	34,20	28,50	24,00	28,51	-	-	22,3
1,18	36,23	30,00	25,20	30,00	-	-	23,1
1,19	38,32	31,47	26,50	31,35	-	-	23,8
1,20	-	32,94	27,70	32,75	-	-	24,0
1,25	-	40,58	33,82	39,40	-	-	30,0
1,30	-	48,42	39,70	45,88	-	-	34,5
1,40	-	67,00	50,50	57,54	-	-	44,0
1,45	-	79,43	55,45	62,98	-	-	46,2
1,50	-	96,73	60,17	68,10	-	-	50,0
1,60	-	-	69,09	77,60	-	-	64,5
1,70	-	-	77,63	86,38	-	-	65,2
1,80	-	-	87,70	94,57	-	-	-

1.5. Ванны для гальванических операций

Для гальванического покрытия применяют различные ванны в зависимости от состава электролита. Ванны для гальванического покрытия в основном изготавливают из нержавеющей стали, а в случае необходимости их выкладывают различными изоляционными материалами (рис.1.4). Для кислых электролитов ванны выкладывают изнутри винилластом. Для золочения, серебрения применяют эмалированные или стеклянные ванны.

На крупных ювелирных предприятиях (фирмах) применяют универсальные гальванические установки с несколькими встроенным в стол ваннами, которые могут использоваться как для гальванического покрытия, так и для обезжиривания и промывания.

При гальваническом покрытии большое значение имеет подогрев ванны (электролита). Обогрев ванны проводят с помощью электрообогревателя, установленного на дне ванны, или с помощью горячей воды (ванна с водяной рубашкой). Для этого ванны делают с двойными стенками, между которыми циркулирует горячая вода.

Для покрытия небольших изделий применяют ванны из кварцевого стекла, которые можно нагревать газовым пламенем (Рис. 1.5).

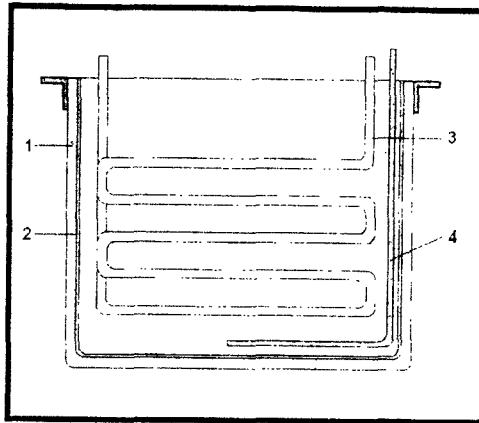


Рис. 1.4 Схема гальванической ванны с нагревателем:
1-корпус ванны; 2-футеровка; 3-змесив для горячей воды;
4- барботер для перемешивания электролита сжатым воздухом

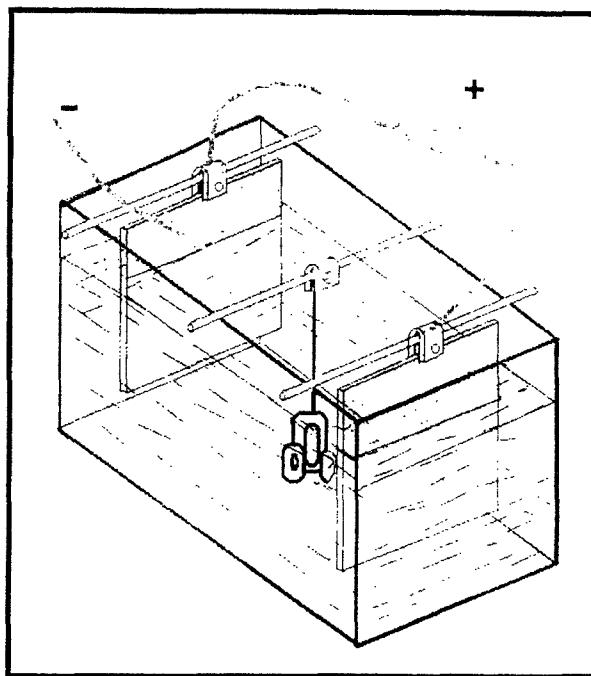


Рис. 1.5. Схема ванны из кварцевого стекла для гальванического покрытия

1.6. Промывка

После гальванического покрытия изделия промывают в холодной воде. Промывка изделий является основной операцией, хотя во многих мастерских считают второстепенной, не влияющей существенно на ход технологического процесса.

Недостаточная промывка изделий после покрытия может привести к образованию на поверхности готовых изделий сыпи, пятен, значительно ухудшающих вид изделия. Часто время промывки уменьшают из-за желания работников мастерских повысить производительность. Иногда время полирования длится меньше секунды. Кратковременная промывка не убирает весь электролит с поверхности и из глубоких щелей изделий, в особенности на изделиях сложной формы. Поэтому предпочтительно промывку проводить, по крайней мере, несколько десятков секунд при непрерывном перемешивании в промывочной ванне.

На рисунке 1.6 представлена схема каскадной промывки в сдвоенных ваннах. Вода подается противотоком к движению промываемых изделий.

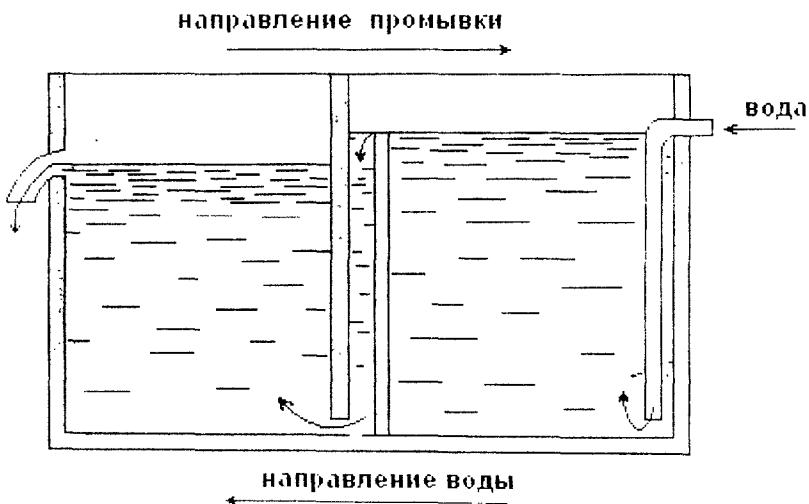


Рис.1.6. Схема каскадной моечной ванны

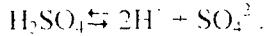
1.7. Плотность растворов

В гальванотехнике плотность растворов является одним из параметров, характеризующих состав электролита. Для определения плотности растворов используются ареометры. Например, если плотность И. Гавличинской шкалы 1.22 г/см³, это означает, что масса одного литра этого раствора 1.22 кг.

Результаты измерения плотности растворов зависят от температуры раствора. Для замеров плотности отбирают в цилиндр пробу раствора и выдерживают ее до комнатной температуры (20 °C). После этого ареометр опускают в цилиндр и фиксируют его показания.

1.8. Кислотность растворов

В водных растворах соли, кислоты и щелочи распадаются (диссоциируют) на заряженные частицы-ионы. Ионы, идущие под влиянием молекул растворителя (воды) к отрицательному электроду (катоду), называются катионами, к положительному электроду (аноду) - анионами. Так, молекулы серной кислоты в водном растворе распадаются на положительно заряженные ионы водорода (катионы) и отрицательно заряженные ионы кислотного остатка (анионы)

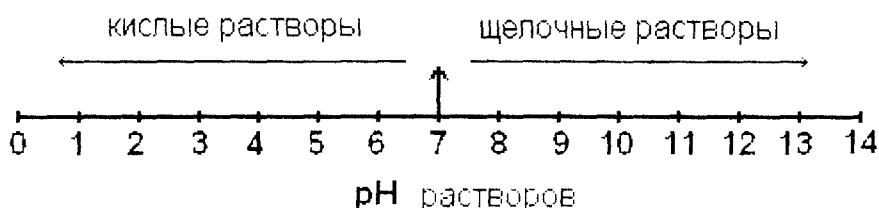


Степень кислотности раствора определяется концентрацией в нем водородных ионов, которую обычно выражают количеством грамм-ионов на 1 л. Для удобства кислотность растворов принято выражать так называемой величиной pH. Чистая дистиллированная вода имеет нейтральную среду и концентрация водородных ионов в ней, равна 10⁻⁷ г ион/л, и соответственно pH = 7. Таким образом, величина pH раствора рассчитывается по формуле

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+],$$

где [H⁺] - концентрация в воде ионов водорода (моль/л). Во всех случаях при понижении кислотности раствора величина pH возрастает более 7 и, наоборот, с повышением кислотности величина pH уменьшается и становится менее 7.

Определение величины pH растворов наиболее просто осуществляется при помощи индикаторных бумажек, которые представляют собой фильтровальную бумагу, пропитанную специальными веществами, способными изменять свою окраску в зависимости от степени кислотности раствора. На рис 1.7. показаны значения pH для кислых и щелочных растворов.



Для определения кислотности электролитов гальванических ванн удобно пользоваться каторной бумагой. В табл. 1.4 представлены данные по изменению окраски некоторых индикаторов в зависимости от pH растворов.

Таблица 1.4

Индикатор	Область изменения pH	Изменение цвета	
		в кислой среде	в щелочной среде
α-динитрофенол (0,05-процентный водный раствор)	2,0—4,7	Бесцветный	Желтый
Бромфеноловый синий (0,04-процентный водный раствор)	3,0—4,6	Желтый	Синий
Метилоранж (0,1-процентный водный раствор)	3,1—4,4	Красный	Желтый
Метиловый красный (0,02-процентный спиртовой раствор)	4,2—6,3	Красный	Желтый
п-нитрофенол (0,01 - процентный водный раствор)	5,0—7,0	Бесцветный	Желтый
Феноловый красный (0,02-процентный спиртовой раствор)	6,8—8,4	Желтый	Красный
Тропеолин (0,01-процентный водный раствор)	7,6—8,9	Коричневый	Желтый
Тимоловый синий (0,04-процентный водный раствор)	8,0—9,6	Желтый	Синий
Фенолфталеин (1-процентный спиртовой раствор)	8,3—10,5	Бесцветный	Красный

ГЛАВА 2. ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА ПЕРЕД НАНЕСЕНИЕМ ПОКРЫТИЯ

Гальваническое покрытие – это процесс покрытия одного металла другим при помощи осаждения его из водных растворов солей под действием электрического тока. Покрываемые изделия служат катодами, анодом – вспомогательный электрод, подключенный к положительному полюсу источника тока.

Гальваническая ванна состоит из электролита и погруженных в нее электродов, через которые проходит электрический ток от металлического проводника к электролиту (рис.2.1). Если через раствор (электролит) пропустить ток, то положительно заряженные ионы металла будут двигаться к катоду (отрицательно заряженному электроду) и осаждаться на нем. Отрицательно заряженные ионы к аноду (положительно заряженному электроду). В гальванической ванне обычно катодом служат изделия, а анодом – металл, которым необходимо покрыть изделия.

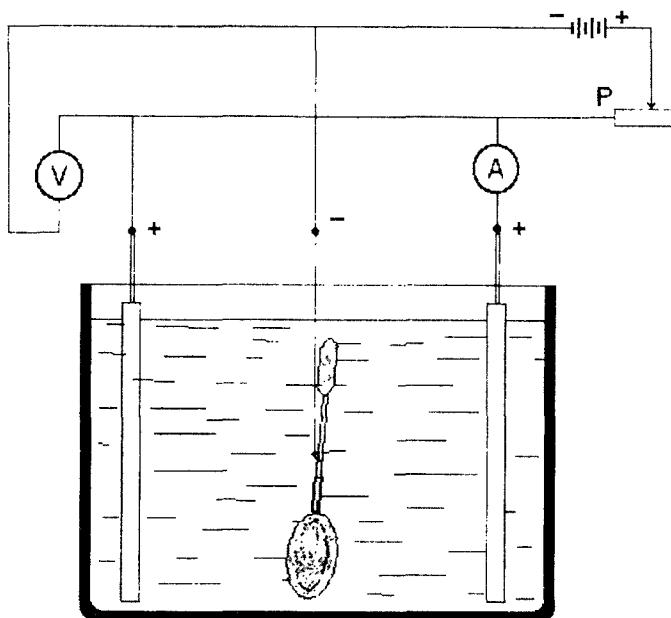


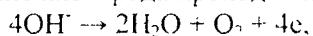
Рис.2.1. Схема гальванической ванны:
Р – реостат; А – амперметр; В – вольтметр; + – анод; - – катод (изделие)

2.1. Процесс осаждения металла из электролитов

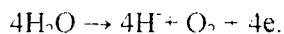
Принцип работы гальванической ванны с растворимыми анодами заключается в отдаче ионов металла (анода) в раствор по уравнению



Нерастворимый анод не передает в электролит никаких ионов, т. е. при анодной реакции окисления анод не растворяется. На нерастворимых анодах происходит анодное выделение кислорода. В щелочных электролитах выделение кислорода проходит по уравнению



в кислых электролитах – по уравнению:



Анодные реакции окисления на нерастворимых анодах могут привести к изменению состава электролита, которое имеет большое значение для работы ванн.

2.2. Выбор материала анода

Материал анода выбирают, исходя из состава электролита и материала покрытия. Аноды изготавливают из различных материалов. Например, аноды для осаждения металлов платиновой группы из платины, палладия, родия и иридия. Аноды для осаждения золота из золота 999,9 пробы, платины или графитовых пластин. Аноды бывают растворимые и нерастворимые. При золочении используются растворимые золотые аноды в щелочных цианистых ваннах, содержащих свободные цианиды. В случае нанесения тонких золотых покрытий в кислых и нейтральных электролитах используются нерастворимые аноды из нержавеющей стали.

Для золочения также можно использовать графитовые аноды. Недостаток этих анодов заключается в том, что они со временем разрушаются, образуя графитовый порошок. Идеальным материалом для анода является платина, однако из-за высокой стоимости ее применяют очень редко. Поэтому удобно и дешево использовать в качестве анода титановую пластину, покрытую платиной.

Аноды для серебрения имеют вид пластины из серебра 999,9 пробы толщиной 5-8 мм, шириной 150-300 мм и длиной 300-500 мм.

Глубина погружения анодов должна соответствовать глубине погружения изделий. При чрезмерно большой глубине погружения анодов, по сравнению с изделиями, их растворение происходит неравномерно. Количество анодов, взвешиваемых на анодной штанге, должно быть большим, чтобы исключить пассивирование их поверхности вследствие высокой анодной плотности тока. Расположение анодов в ванне должно быть таким, чтобы обеспечить равномерность покрытия изделий со всех сторон (рис. 2.2).

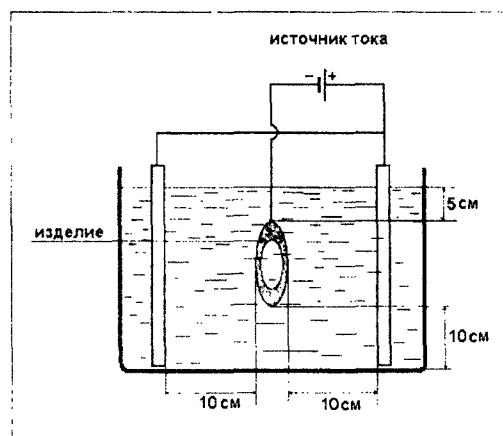


Рис. 2.2. Схема расположения анода и изделия в гальванической ванне

2.3. Формы электродов

Покрытие, полученное гальваническим осаждением, распределяется на поверхности покрываемых изделий неравномерно. Местные различия в толщине покрытия зависят от многих факторов. Их тем больше, чем сложнее профиль изделия.

На рис. 2.3 показано распределение тока в прямоугольном сосуде, в который погружены электроды различных форм.

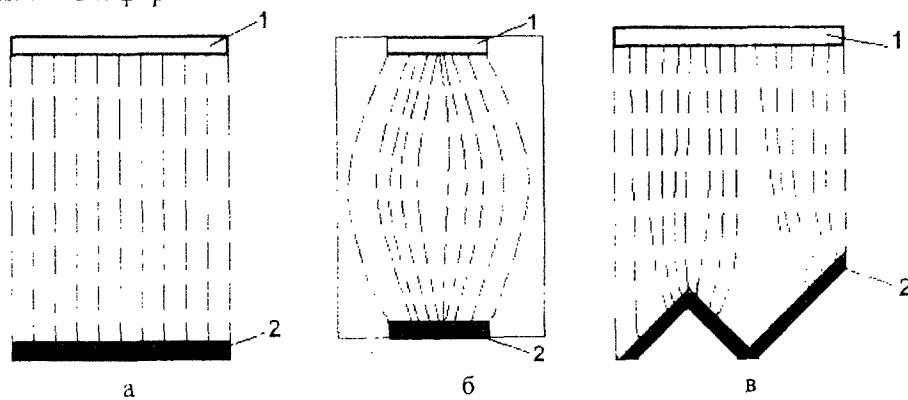


Рис. 2.3. Распределение тока при различной форме электродов:
1 – анод; 2 – катод

В случае (а) электроды полностью закрывают две противоположные стороны прямоугольной ванны, тогда преобладает равномерное распределение тока. Линии электрического поля проходят параллельно. Покрытие, полученное в подобной системе, имеет по всей поверхности катода равномерную толщину. В случае (б) происходит искажение распределения силовых линий поля.

На профилированном катоде (рис. 2.3, в) еще яснее выражено различие плотности тока: она на выступах больше, чем в углублениях. Одна из причин неравномерного осаждения металлического покрытия – геометрическая форма катода (рис. 2.4).

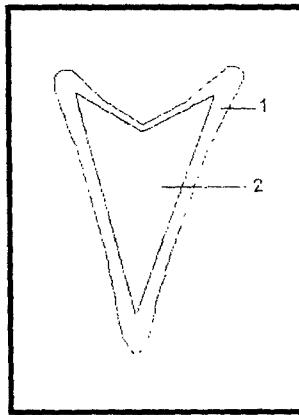


Рис. 2.4. Распределение покрытия на деталях сложной формы:
1 – покрытие, 2 – катод

На ребрах и выпуклых местах (рис. 2.4) толщина покрытия больше, чем в углублениях. Для достижения более равномерного распределения металла на поверхности катода применяют аноды, форма которых приближается к форме покрываемой детали (рис. 2.5).

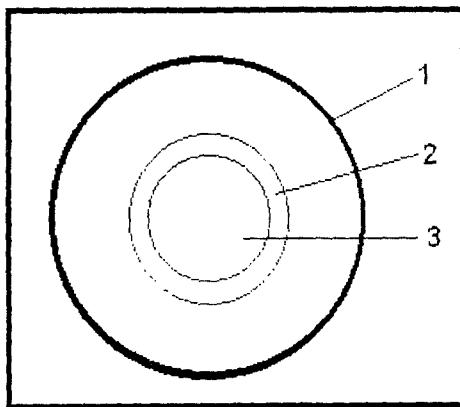


Рис. 2.5. Влияние формы катода на равномерное распределение металла на катоде.
1 – анод, 2 – покрытие, 3 – катод

2.4. Гальванические покрытия изделий методом натирания

Покрытие изделий методом натирания позволяет обойтись без гальванических ванн (рис. 2.6.). Для этого используют ручку (рис. 2.7), которая соединена к положительному клемму, а обрабатываемое изделие – к отрицательному клемму источника тока (рис. 2.8).



Рис. 2.6.

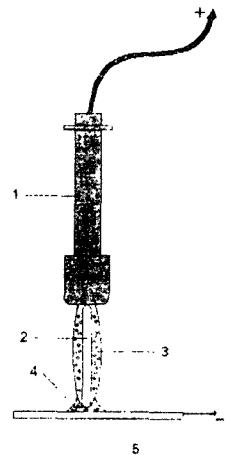


Рис. 2.7. Схема устройства ручки для электронатирания:

- 1 - держатель;
- 2 - графитовый анод;
- 3 - губчатый чехол;
- 4 - электролит;
- 5 - металл для покрытия

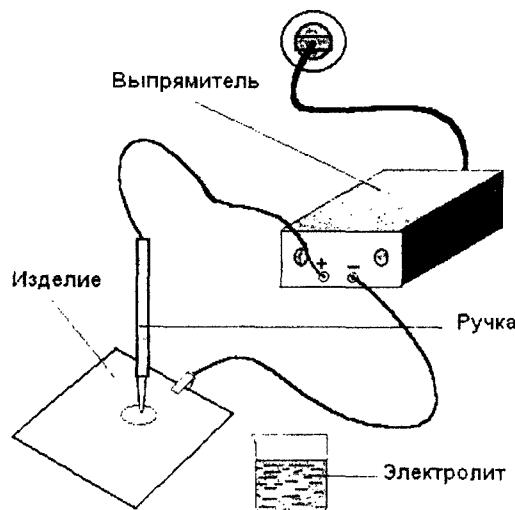


Рис. 2.8. Схема устройства для нанесения гальванических покрытий натиранием

Вместо пера в ручке используется губчатый материал, который при помощи провода соединяется с положительным полюсом источника тока. Смачивая перо ручки электролитом, натирают обезжиренную поверхность изделия, которая соединена с отрицательным полюсом источника тока. При этом анод из губчатого материала, пропитанного электролитом, быстро движется по поверхности покрываемого металла и осаждает металл непосредственно на изделие.

Ручки для электронатирания состоят из кабеля, пластмассовой рукоятки (держатель) и анода, обвернутого в губчатой чехол (рис. 2.9).



Рис. 2.9.

С помощью метода натирания легко проводить покрытие определенных мест поверхности изделий, а также покрытие изделий с закрепленными драгоценными камнями, когда есть опасность растрескивания камней при погружении их в горячий электролит.

Для нанесения покрытия методом натирания используют специальные электролиты с минимальным содержанием цианидов. Концентрация металла в этих электролитах гораздо выше, чем в обычных. Скорость осаждения в 5-10 раз выше, чем при использовании обычных электролитов.

2.5. Подготовка поверхности изделий под покрытия

Процесс подготовки поверхности под покрытия заключается в удалении с поверхности окалины, жировых загрязнений, а также в устранении царапин и шероховатостей и придании поверхности блеска. Подготовку поверхности обычно проводят механическим, химическим и электрохимическим способами. К механическим способам относятся голтовка, крацевание, механическая полировка. К химическим способам относятся очистка изделий от различных жировых загрязнений с применением различных химикатов и электрохимический способ – обезжиривание изделий в электролите при пропускании тока. Для химического и электрохимического обезжиривания применяют стальные ванны с подогревом.

2.5.1. Голтование

Голтование – это полирование изделий во вращающихся или вибрирующих барабанах с помощью различных наполнителей (рис. 2.10).

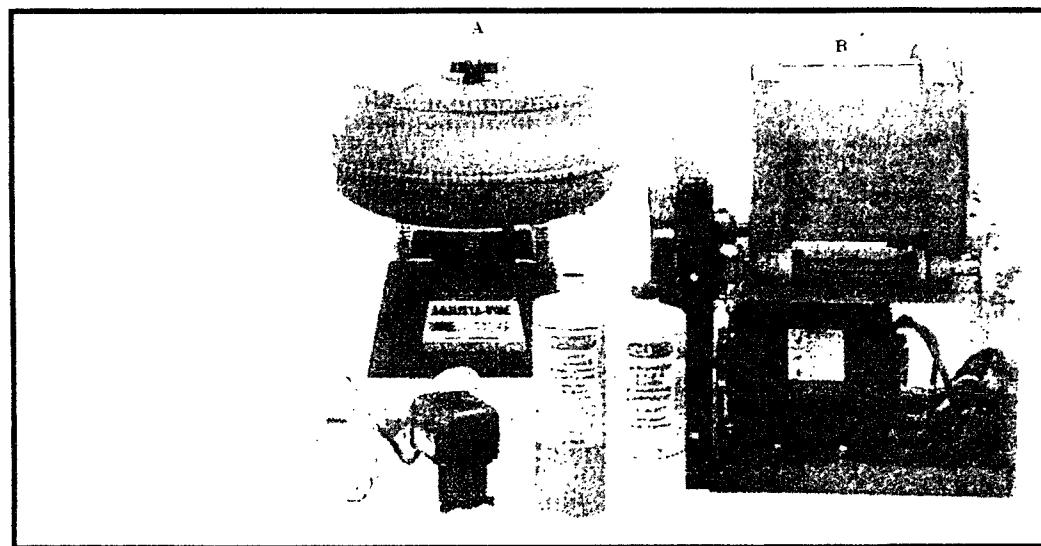


Рис. 2.10. Установки для голтования:
А - Виброголтовка; В – Роторная голтовка

Скорость вращения барабана 60-80 об/мин. Продолжительность процесса голтовки 2-10 часов. При вращении барабана отливка и наполнитель непрерывно перемешиваются в растворе с моющими средствами. Моющие составы удаляют грязь с поверхности и ускоряют процесс полирования. Голтование может устранять такие дефекты литья, как облои, некоторые виды пористости и др.

Наполнителями могут быть стальные шарики, иглы, керамические частицы различных форм, ракушки и т. д. (рис. 2.10 – 2.11). Обычное соотношение объемов изделий/наполнителя 1/8.



Рис. 2.11. Наполнители из нержавеющей стали

В состав моющих средств могут входить мыльная стружка, моющие порошки, раствор соды, аммиак, хлорная известь, гидроокись натрия и хлористый натрий. Барабан загружают на 50-80%. Моющего раствора должно быть столько, чтобы наполнитель полностью скрылся в нем. Моющие растворы выполняют три функции:

- 1) увеличивают абразивную способность наполнителя;
- 2) смазывают изделия и наполнитель, чтобы они не царапали друг друга;
- 3) очищают изделия и наполнитель.

Виброголтовка оснащена массивным барабаном на пружинной подвеске (рис. 2.10, А). Для того чтобы провести полную полировку с помощью виброголтовки надо сначала использовать наполнитель, который быстро удалит излишки металла и царапины с поверхности металла, затем более мелкие наполнители для шлифовки и полировки.

Все шлифовальные и полировочные наполнители используются только с моющими растворами.



Рис. 2.12. Наполнители из керамики

2.5.2. Крацевание

Крацевание – обработка изделий при помощи металлических щеток (рис. 2.13). Щетки изготавливают из стальных или из бронзовых проволок с сечением $0,08\text{--}0,15 \text{ mm}^2$.

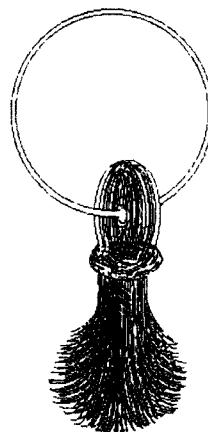


Рис. 2.13. Щетка для крацевания изделий

Цель крацевания – очистка поверхности отливок от окалины, снятие заусенцев, придание поверхности блеска и т. д. При обработке отливок жесткими щетками они приобретают законченный вид с характерной матовой поверхностью. При обработке мягкими щетками поверхность отливки приобретает блеск.

Для крацевания изделия все время смачивают старым пивом или квасом.

2.5.3. Механическое полирование изделий

Процесс полирования ювелирных изделий заключается в снятии мельчающих шероховатостей с поверхности изделия и создании гладкой зеркальной поверхности. Хорошую полированную поверхность можно получить только после предварительной шлифовки. Ее проводят на шлифовальных станках. Для шлифования ювелирных изделий могут быть также использованы бормашины. Для шлифования изделий применяют абразивные материалы. К шлифовым материалам относятся наждак, карборунд, пемза, кварц и др.

Шлифовальный станок состоит из электродвигателя удлиненным по обоим сторонам валом для закрепления шлифовочных и полировочных кругов из различных материалов. Полирование изделий производят на тех же станках, что и шлифование при помощи эластичных кругов, щеток и полировальников. Для полирования ювелирных изделий скорость вращения вала должна быть в пределах 2000-3000 об/мин. Полировальные станки оснащены вытяжными устройствами со сборниками отходов для последующего извлечения драгоценных металлов. Для тонких работ используются более мелкие полировальные инструменты, которые крепятся к валу бормашины.

2.6. Ультразвуковая очистка

Ультразвуковая очистка применяется для удаления загрязнений из труднодоступных полостей, углублений и каналов небольших размеров, удаления загрязнений в местах закрепления камней и самих камней, а также ускоренного удаления загрязнений, от которых трудно очистить поверхность обычным растворителем.

Принципиальная схема установки ультразвуковой очистки изделий показана на рис. 2.14. Для проведения ультразвуковой очистки изделий колебания соответствующей частоты подводятся к поверхности очищаемого изделия, погруженного в ванну. Оборудование, применяемое при ультразвуковой очистке, состоит из следующих основных частей: ванны с растворителем для основной очистки (табл. 2.1); источника ультразвука с устройством для подвода колебаний в рабочую зону; ванны или душевого устройства для сполоски изделия (табл. 2.2), прошедших ультразвуковую очистку.

Таблица 2.1

Составы растворов для отмыки пасты с петролатумом

Наименование компонентов	Номера растворов						
	1	2	3	4	5	6	7
Содержание компонентов, г/л							
Триэтаноламин $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$	10	10	10	10	-	-	-
	2	2	2	2	-	-	-
Нитрат натрия	-	2	4	10	-	3	3
OII-10	-	-	-	-	20	20	-
Мыло олеиновонатриевое	-	-	-	-	-	-	30
Тринатрийfosфат (Na_3PO_4)							

Ультразвуковые колебания в объеме ванны формируют при помощи преобразователя, встроенному в ее дно. Для очистки ювелирных изделий преимущественно применяются частоты 40-80 кГц. Энергия ультразвука приводит к кавитации очищающей жидкости – образованию в жидкости пустот, заполненных паром, газом или их смесью (кавитационных пузырьков). При этом возникают тысячи мельчайших кавитационных пузырьков, при разрушении которых высвобождается механическая энергия достаточная для удаления частиц грязи.

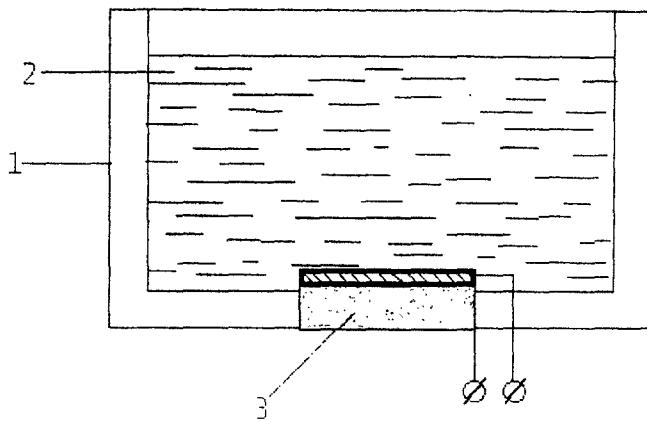


Рис. 2.14. Принципиальная схема ультразвуковой очистки:
1 – ванна; 2 – очищающий раствор; 3 – излучатель

Длительность ультразвуковой очистки зависит от характера загрязнений, природы растворителя, мощности и частоты подводимых колебаний, температуры среды и ряда других факторов. В большинстве случаев длительность процесса колеблется от 10-15 с до нескольких минут.

Таблица 2.2

Составы моющих растворов

Наименование компонентов	Номера растворов						
	1	2	3	4	5	6	7
	Содержание компонентов, г/л						
Едкий натр (Na OH)	10	-	-	-	-	-	10
Углекислый натрий (Na ₂ CO ₃)	30	-	30	40	5	40	70
	30	30	-	-	-	-	30
Тринатрийфосфат (Na ₃ PO ₄)	3	3	-	3	-	-	3
	-	-	2	-	-	-	-
ОП-7	-	-	-	-	-	-	-
Мыло хозяйственное	-	-	-	50	50	50	-
Азотистокислый натрий (NaNO ₂)	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	3	3	-
Кремнекислый натрий (Na ₂ SiO ₃)	-	-	-	-	-	-	-

2.7. Декапирование

Декапирование – это процесс снятия тонкой пленки с поверхности металлического изделия перед гальванической обработкой. Для декапирования меди и ее сплавов, а также медных и никелевых покрытий применяют следующие растворы, г/л:

Концентрированная серная кислота..... 70-80

Хромпик 2-3

или

Соляная или серная кислоты..... 50-100

Продолжительность обработки изделий в первом растворе 20 с, а во втором – 20-40 с.

Для декапирования меди и ее сплавов, а также покрытий медью, латунью, серебром перед нанесением покрытий серебром и золотом в цианистых электролитах применяют следующий раствор:

Калий цианистый.....30-50 г/л
Продолжительность обработки изделий в растворе 5-15 с.

Для декопирования серебряных изделий перед ралированием применяют следующий раствор:
Концентрированная серная кислота.....50-100

Продолжительность обработки изделий в растворе 30-60 с.

После декопирования следует промывка в проточной холодной воде и загрузка в гальваническую ванну.

2.8. Электрохимическое обезжиривание

Электрохимическое обезжиривание является наиболее прогрессивным методом. Он основан на обезжиривания изделий в электролите при пропускании в нем тока.

Состав электролита:

Сода каустическая NaOH.....20-30 г/л
Углекислый натрий Na₂CO₃.....30-40 г/л
Тринатрийфосфат Na₃PO₄.....10-20 г/л
Жидкое стекло Na₂SiO₃.....5-10 г/л
Рабочая температура.....60-70 °C
Плотность тока.....5-10 А/дм²
Продолжительность процесса5-6 мин
(из них 4-5 мин на катоде и 1-2 мин на аноде)

Состав другого электролита для электрохимического обезжиривания:

Едкий натрий NaOH.....10-20 г
Углекислый натрий Na₂CO₃.....25-30 г
Тринатрийфосфат Na₃PO₄.....30 г
Жидкое стекло Na₂SiO₃.....5-7 г
Вода.....1 л
Напряжение6-9 В
Плотность тока.....3-10 А/дм²
Время обезжиривания3-5 мин
(из них 2-4 мин на катоде 0,5-1мин на аноде)

Поверхности анода и катода должны быть равными по площади.

Изделия загружают в раствор на катоде, анодом служит пластинка из нержавеющей стали.

После обезжиривания изделия промывают в горячей дистиллированной воде, а затем в холодной. Затем изделия декапируют в 5-10%-ном растворе серной кислоты, вновь промывают в холодной дистиллированной воде и высушивают. Процесс декапирования изделий проводится для снятия с поверхности тончайшие пленки окислов и для создания на поверхности изделия микрошероховатости для более прочного сцепления покрытия с основанием.

2.8.1. Химическое обезжиривание

Химическая обработка заключается в травлении и обезжиривании изделий в ванне с помощью химикатов.

Обезжиривание проводят обычно в горячих щелочных моющих растворах, а также в органических растворителях.

Процесс химического обезжиривания изделий проводят следующим образом:

- 1) сначала изделия промывают в бензине, ацетоне или в дихлорэтане;
- 2) затем обезжиривание изделий проводят свежей обожженной известью с помощью щетки;
- 3) после этого изделия промывают в горячей 90-100 °C дистиллированной воде;
- 4) изделия опускают в раствор едкого калия, содержащего 10-20 г едкого калия в 1л горячей воды.

После обезжиривания изделия промывают в горячей, а затем в холодной дистиллированной воде и сушат.

ГЛАВА 3. СПОСОБЫ ХИМИЧЕСКОЙ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ СПЛАВОВ

После литья, монтировки и перед нанесением на ювелирные изделия гальванических покрытий их поверхности необходимо тщательно обработать (отделка). Отделка изделий преследует цель создания гладкой блестящей поверхности, обеспечивающей полную активность поверхности. Подготовка изделий к покрытию состоит из химической и механической обработки.

Химическая обработка заключается в травлении, обезжикивании, химическом или электрохимическом полировании. Механическая обработка изделий заключается в голтевании, крацевании, полировании и пескоструйной очистке.

Отделка поверхности изделий производится в определенной последовательности. Вначале отбеливают изделия в кислоте: с поверхности изделий удаляют оксидные пленки. Затем производят химическое или электрохимическое полирование. Электрохимическое и химическое полирование проследует цель придания изделию блестящей поверхности. Отделка изделия заканчивается механическим полированием и ультразвуковой обработкой.

3.1. Отбеливание и обработка поверхности изделий

Отбеливание отливок производят обработкой их в травильных растворах. Травление иначе называют отбеливанием. Для травления меди и ее сплавов применяют 10 – 30%-ную серную кислоту при температуре 50°C. После такой обработки в некоторых сплавах меди могут образоваться пятна, которые можно устраниить в растворе, содержащем серную кислоту(100 г/л) и бихромат калия или натрия (50 г/л).

Составы растворов и режим для травления меди и ее сплавов приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Состав раствора, г/л	Режим	
	1	2
Серная кислота (H_2SO_4)	920	800
Азотная кислота (HNO_3)	690	100
Соляная кислота (HCl)	-	2-4
Хлористый натрий ($NaCl$)	5-10	-
Температура раствора, °C	20-25	20-25
Продолжительность травления, с	10	60

Раствор №1 применяют для блестящего травления изделия из латуни и томпака; №2 – для матового травления.

Отбеливание изделий из сплавов золота проводят в 50% растворе серной кислоты или в 10%-ном растворе азотной кислоты.

Отбеливание изделий из сплавов золота, а также изделий с камнями желательно проводить в слегка теплом или холодном растворе лимонной кислоты. Она менее агрессивна и поэтому не оказы-

вает разрушительного действия на камни. Отбеливание готовят, растворив 100 г лимонной кислоты в 200 мл дистиллированной воды, полученный раствор доводят до кипения.

Отбеливание изделий из серебра можно проводить в 10%-ном растворе серной кислоты с добавкой солей-окислителей **перманганата калия**, а также в 10% растворе **кислого сернокислого калия**.

3.2. Химическое и электрохимическое полирование

Один из приемов декоративной обработки ювелирных изделий заключается в химическом или электрохимическом полировании. Электрохимическое полирование основано на снятии (растворение) металла с поверхности изделий в растворе солей под действием электрического тока.

Химическое полирование – это процесс полировки изделий в растворе, где происходит химическое взаимодействие между активным раствором и поверхностью обрабатываемого изделия. При химическом полировании изделия на несколько минут погружают в соответствующий раствор.

Электрохимическое полирование – это процесс полировки изделий под действием электрического тока в ванне с электролитом, где проходит химическая реакция между электролитом и обрабатываемым изделием.

Отличие химического полирования от электрохимического заключается в том, что оно не требует электрического тока, а также имеется возможность массовой обработки изделий.

Схема ванны для электрохимического полирования приведена на рис. 3.1.

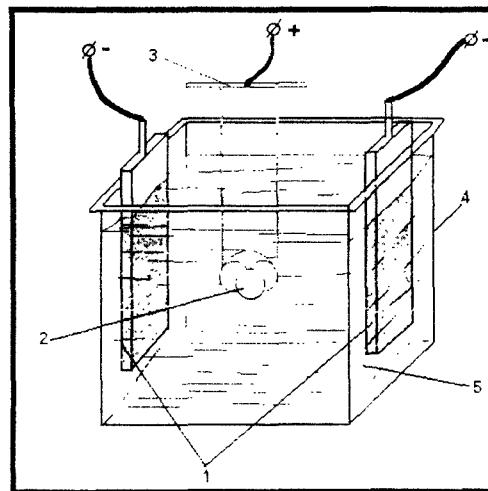


Рис 3.1. Схема ванны электрохимического полирования:
1-катод; 2-анод; 3-подвеска; 4-ванна; 5-электролит

При подключении тока процесс растворения металла начинается с наиболее высоких выступов шероховатой поверхности, затем поверхность выравнивается, становится гладкой и блестящей. Шероховатости поверхности при электрохимическом полировании исчезают тем быстрее, чем меньше их размеры. Для достижения оптимального выравнивания необходимо, чтобы скорость растворения с того момента, когда все шероховатости и выступы устранены, была бы во всех точках поверхности совершенно одинаковой.

При электрохимическом полировании (анодное растворение металла) на поверхности полируемого изделия образуется вязкая пленка солей, защищающая микропадины от действия тока и не препятствующая растворению выступов (гребешков), в результате чего поверхность стягивается, полируется.

Наилучшее качество поверхности достигается при электрохимическом полировании чистых и однородных металлов и сплавов. Подбирая специальные составы электролитов и режим работы ванны, можно настолько усилить эффект стягивания поверхности, что повысится класс шероховатости поверхности изделий до 12-13-го.

3.2.1. Химическое полирование

Химическое полирование благородных металлов имеет пока весьма ограниченное применение. Химическое полирование цветных металлов, особенно алюминия, меди и ее сплавов, дает вполне

удовлетворительные результаты и применяется в условиях массового производства. Съем металла при химическом полировании сильно зависит от природы металла, состава электролита и температуры.

Для химического полирования меди и ее сплавов применяют раствор следующего состава:

Ортофосфорная кислота.....	935-950 г/л
Уксусная кислота ледяная.....	250-260 г/л
Азотная кислота.....	280-290 г/л
Температура электролита.....	18-30°C
Время полирования.....	1-5 мин

Для химического полирования томпаковых изделий применяют раствор состава:

Азотная кислота ($\rho=1,4 \text{ г}/\text{см}^3$).....	100 мл
Серная кислота $\text{H}_2\text{SO}_4(\rho=1,84 \text{ г}/\text{см}^3)$	400 мл
Соляная кислота ($\rho=1,19 \text{ г}/\text{см}^3$).....	5 мл
Хромовый ангидрид CrO_3	300 г
Вода.....	1 л
Температура электролита.....	без подогрева
Время полирования.....	1-2 мин

Для массового полирования алюминиевых изделий применяют раствор следующего состава:

Ортофосфорная кислота H_3PO_4	530 г/л
Азотная кислота $\text{HNO}_3(\rho=1,42 \text{ г}/\text{см}^3)$	45 г/л
Серная кислота ($\rho=1,84 \text{ г}/\text{см}^3$).....	416 г/л
Мочевина.....	5 г/л
Температура электролита.....	100°C
Время полирования.....	15-20 с

Ванны для химического полирования изготавливают из фарфора, кварца, стали или керамики с применением наружных электронагревателей. Изделия, подвешенные на крюках или помещенные в перфорированные корзины из кислотостойкой стали, погружают в раствор. Для лучшего протекания процесса полирования изделия встряхивают. Хорошие результаты можно получить при повторном полировании. Вынутые после первого полирования изделия погружают в азотную кислоту, разбавленную водой в отношении 1:1, и снова полируют.

3.2.2. Электрохимическое полирование

Характерной особенностью электрохимического полирования является сглаживание поверхности металла за счет интенсивного растворения мельчайших выступов, образовавшихся в результате обработки литья. Съем металла при этом во многом зависит от поверхности металла, состава электролита, плотности тока и температуры ванны.

Питание ванныы электрическим током осуществляется через выпрямители с плавным регулированием напряжения (рис 3.2.). Для питания ванн электрохимического полирования необходим большой ток при относительно малом напряжении. Большинство процессов полирования проводят при напряжении от 6 до 20 В, в некоторых случаях до 40 В. График зависимости плотности тока от напряжения в ванне с электролитом показан на рис. 3.3.

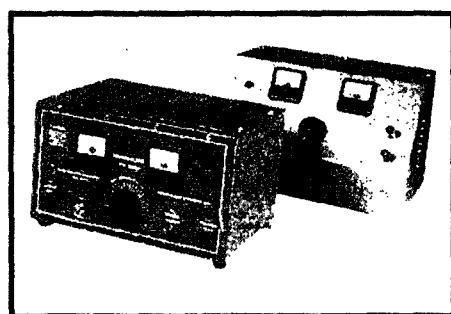


Рис 3.2. Выпрямители с плавным регулированием напряжения



Рис. 3.3. Зависимость между плотностью тока и напряжением в ванне с электролитом

Как видно, на участке АБ плотность тока пропорциональна напряжению. Участок БВГ характеризуется нестабильным режимом: наблюдаются колебания тока и напряжения. Участок ВГ характеризует предельный ток, при котором происходит формирование на аноде пассивной пленки. Дальнейшее повышение напряжения в довольно широком интервале не сопровождается изменением плотности тока, и после достижения напряжения, соответствующего точке Д, начинается новый процесс – выделение кислорода. Полирование начинается с точки Г и продолжается на протяжении всей длины ГДЕ.

На основании данных некоторых исследователей, установлено, что наилучшее полирующее действие достигается перед самым концом отрезка ГД, т.е. при такой плотности тока, когда ячейка обнаруживает максимальное сопротивление. Режим полирования выбирается в зависимости от состава электролита и обрабатываемого металла.

Промышленная установка для электрохимического полирования приведена на рис. 3.4.

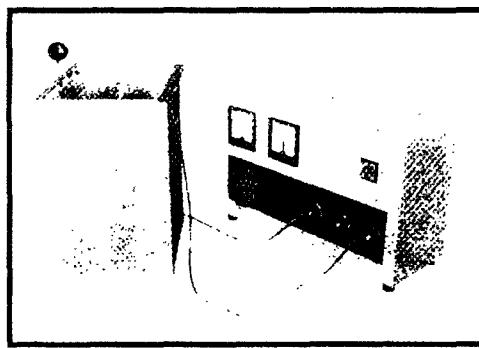


Рис. 3.4. Установка для электрохимического полирования

3.3. Электрохимическое полирование переменным током

Переменный ток частотой 50 Гц применяется для электрохимического полирования некоторых металлов, имеющих склонности к пассивации или к образованию покровной пленки; в течение пол-периода пассивация периодически уничтожается.

Для электрохимического полирования переменным током в электрическую сеть включается трансформатор. Для полирования переменным током требуется более низкое напряжение, чем при полировании постоянным током. Электрохимическое полирование металлов переменным током впервые было предложено японским ученым Тойима для полирования сталей с использованием электролита, состоящего из фосфорной и щавелевой кислоты.

3.4. Электрохимическое полирование черных и цветных металлов

Для полирования нержавеющих сталей в основном применяют электролиты, содержащие хлорную и уксусную кислоты или уксусный ангидрид. Наилучший результат полирования получается в электролите из уксусной и хлорной кислот, когда внутреннее электрическое сопротивление ван-

ны принимает максимальное значение. Промышленные электролиты, используемые для сталей, представляют собой смеси серной и фосфорной кислот в различных соотношениях, часто с добавкой хромовой кислоты.

Универсальный электролит, пригодный для полирования черных и цветных металлов имеет следующий состав:

Ортофосфорная кислота H_3PO_4	65% (по массе)
Серная кислота H_2SO_4	15%
Хромовый ангидрид CrO_3	6%
Вода.....	14%
Температура электролита.....	80 °C
Плотность тока.....	50-70 A/dm ²
Время полирования.....	3-5 мин

После полирования изделия необходимо тщательно промывать в проточной воде. При недостаточной промывке в порах остаются частицы электролита, приводящие к образованию налета, сыпи в виде ржавых пятен на поверхности полированного изделия.

3.5. Электрохимическое полирование меди и ее сплавов

Для электрохимического полирования меди и ее сплавов применяют фосфорнокислые электролиты на основе ортофосфорной кислоты.

Состав электролита (1):

Ортофосфорная кислота H_3PO_4	60-100 г
Вода.....	400 мл

Состав электролита (2):

Ортофосфорная кислота H_3PO_4	75%
Хромовый ангидрид CrO_3	7,5%
Вода.....	17,5%
Плотность тока.....	30-50A/dm ²
Напряжение.....	14-16V
Температура электролита	65-75 °C

Катод – пластины из свинца или стали марки X18H9

При приготовлении такого электролита хромовый ангидрид растворяют в небольшом объеме воды, затем добавляют фосфорную кислоту, после чего, постепенно перемешивая, вводят серную кислоту. Удельный вес электролита доводят до 1,74 г/см³, добавляя воду или, наоборот, выпаривая раствор. После этого электролит прогревают до 110-120°C. В процессе полирования необходимо непрерывное перемешивание электролита вращением анода или катода. Текущее корректирование состава электролита имеет большое значение для обеспечения качества процесса полирования. Кроме состава ванны необходимо контролировать содержание в ней растворенного металла.

3.6. Электрохимическое полирование никеля и ее сплавов

Состав электролита (1):

Серная кислота H_2SO_4	70%
Вода.....	30%
Температура электролита	18-20 °C
Плотность тока.....	0,1-04A/dm ²
Время полирования.....	2-3мин

Состав электролита (2):

Ортофосфорная кислота H_3PO_4	33-77%
Серная кислота H_2SO_4	2-28%
Соляная кислота HCl	0,5-2,5%
Вода.....	остальное
Температура электролита	18-20°C
Плотность тока.....	5-33A/dm ²

3.7. Электрохимическое полирование хромокобальтовых сплавов (КХС)

Очистку после литья изделий, в частности, зубов из хромокобальтовых сплавов производят при помощи электрохимического травления. Для этого в ванну с 2%-ным раствором серной кислоты помещают литые зубы, катодом служит свинцовая пластина. Травление проводят переменным током при напряжении 15 В в течение 1мин при температуре раствора 20-30°C.

Этот электролит используется в зубопротезной технике для электрохимического полирования каркаса бугельного протеза.

Состав электролита:

Ортофосфорная кислота H_3PO_4	120 г
Серная кислота H_2SO_4	120 г
Вода.....	120 г
Этиловый спирт.....	120 г
Этиленгликоль	540 г
Температура электролита	18-20°C
Плотность тока.....	6-10 A/dm ²
Время полирования.....	10-15 мин

Состав электролита:

Ортофосфорная кислота H_3PO_4	60мл.
Серная кислота H_2SO_4	30мл
Вода.....	25мл
Этиленгликоль.....	30мл
Температура электролита	20-50°C
Плотность тока.....	8-50A/dm ²
Время полирования.....	3-5мин

Катод – нержавеющая сталь

3.8. Электрохимическое полирование изделий из сплавов золота

Заметный прогресс в ювелирном производстве, имеющий место при обработке поверхности отливок, в большой степени связан с применением электрохимического полирования. Сейчас не найдется ни одного ювелирного производства, которое не использовало бы электрохимическое полирование изделий из сплавов золота в примитивной форме или в промышленном оформлении.

Электрохимическое полирование изделий из сплавов золота заключается в анодном травлении, в результате которого происходит растворение выступов шероховатостей поверхности сплава, затем поверхность стягивается и становится гладкой и блестящей. Преимуществом электрохимического полирования является то, что она может придавать блеск очень шероховатой поверхности в труднодоступных местах изделия.

С экономической точки зрения выгодно сочетание механического и электрохимического полирования, они дополняют друг друга, последнее используется как заключительная операция для придания изделию соответствующего внешнего вида.

3.8.1. Электрохимическое полирование изделий из сплавов золота в электролите на основе цианистого калия

Электрохимическое полирование изделий из золотых сплавов в растворах на основе цианистого калия проводят в ваннах следующего состава:

Цианистый калий KCN.....	657,5 г/л
Сегнетова соль.....	15 г/л
Ортофосфорная кислота (уд. в. 1,69).....	18,5 мл
Аммиак (уд. в. 0,9).....	2,5 мл
Плотность тока.....	1 – 1,5 A/cm ²
Температура электролита.....	60°C
Напряжение на клеммах ванны.....	5-10 В
Катод – медь	

Другой состав электролита:

Цианистый калий KCN.....	10%
Хлорид золота (или соляной кислоты).....	0,5%

Плотность тока.....0,15 - 0,20 А/см²
 Напряжения на клеммах ванны.....1,5 В
 Катод – чистый графит
 При полировании изделий необходимо непрерывное перемешивание электролита.

Гальванические ванны, содержащие цианистый катий, влияют на блеск большинства драгоценных камней. Камни можно предохранить, покрыв их слоем лака или пчелиного воска, который потом легко удаляются бензином или ацетоном.

3.8.2. Электрохимическое полирование изделий из сплавов золота в нецианистых электролитах

Электрохимическое полирование изделий из сплавов золота проводят в электролитах на основе тиомочевины (рис. 3.5).

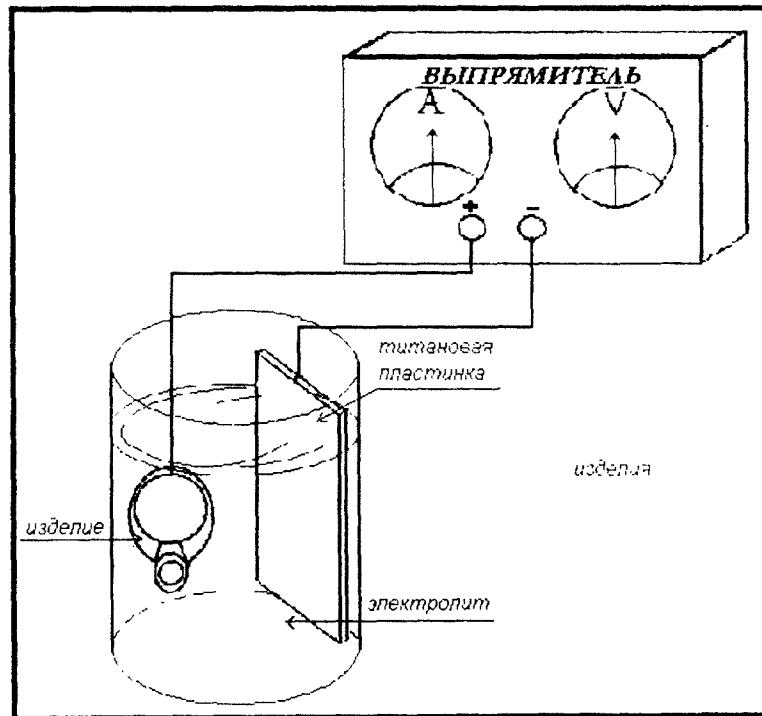


Рис. 3.5. Схема установки для электрохимического полирования.

Таблица 3.2

Составы электролитов для электрохимического полирования изделий из сплавов золота (на 1 л водного раствора)

Составляющая электролита	Массовая доля компонента, г/л				
	ЗлСрIIдМ 375-100-38	ЗлСрМ 583-80	ЗлСрМ 750-150	ЗлМНЦ 750	ЗлСрМ 958-20
Тиомочевина CS (NH ₂) ₂	60-90	60-90	60-90	60-90	60-90
Кислота серная H ₂ SO ₄	30-50	30-70	30-70	30-50	30-50
Кислота молочная		6,0-8,5	6,0-8,5	-	-
Аммоний роданистый	-	20-70	50-70	10-20	-
Натрий хлористый	150-200	-	-	-	10-20

Нельзя в одной ванне проводить полирование белого и желтого золота. В ванне, где уже проводилась обработка изделия из золота желтого цвета, при полировании изделий из белого золота они могут, окраситься и потускнеть. Изделия из белого золота (ЗлМН) должны полироваться только в своей ванне.

Простейший электролит для полирования таких изделий можно приготовить, растворив 90 г тиомочевины в 800 мл дистиллированной воды, куда после перемешивания вводят 10 мл концентрированной серной кислоты. Объем раствора доводят водой до 1 л, температура электролита 50-60°C; в качестве катода используются пластины из титана или нержавеющей стали.

Другой состав электролита для электрохимического полирования изделий из сплавов золота:

Уксусная кислота CH_3COOH	10 г/л
Серная кислота H_2SO_4	3 г/л
Тиомочевина $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	25 г/л
Плотность тока.....	1,5-3,5 А/дм ²
Температура электролита.....	50-60°C

Процесс электрохимического полирования изделий из сплавов золота осуществляют при плотности тока на аноде (изделия) 3-5 А/дм², на катоде 5-7 А/дм², температуре электролита 50-60°C, время полирования 1-3 мин, при визуальном контроле. Катодом обычно является титан или нержавеющая сталь; на катоде в процессе электрохимического полирования осаждается золото. Чтобы предотвратить осыпание золота на дно ванны и уменьшить разложение электролита, катоды помещают в чехлы из стеклоткани или перхлорвинилового полотна (ткани). Во время работы на дне ванны с электролитом образуется осадок серы, содержащий некоторое количество золота и серебра.

В процессе эксплуатации ванны ее состав меняется. Изменение состава ванны происходит по следующим причинам: осаждения металла на катоде; выпадения выделяющихся на аноде солей металлов; уноса электролита при извлечении из ванны изделий; внесения в электролит промывочных вод.

Потери, связанные с уносом электролита, можно восполнить добавкой кислоты или других его компонентов. Если концентрация растворенного в ванне металла выйдет за определенные пределы, то полировальная ванна становится непригодной для дальнейшего использования. В этом случае электролит должен быть полностью или частично заменен.

После истечения определенного периода времени использования электролита, он истощается и необходимо провести регенерацию (извлечения) из него золота (см. гл. 5).

3.9. Электрохимическое полирование изделий из сплавов серебра

3.9.1. Электрохимическое полирование изделий из сплавов серебра в растворах электролита на основе цианистого калия

Электрохимическое полирование изделий из сплавов серебра проводят в растворах электролита на основе цианистого калия:

Цианистый калий KCN	65 г/л
Углекислый калий K_2CO_3	12 г/л
Вода.....	1000 мл
Температура электролита	18-20°C
Плотность тока.....	0,3-1 А/дм ²

Электрохимическое полирование изделий из сплавов серебра можно провести также в растворе, содержащем 50-70 г/л цианистого калия. Полирование проводят при температуре 15-35°C и анодной плотности тока 0,3-1 А/дм². В качестве катодов используют пластины из нержавеющей стали. Такой электролит используется в Японии обычно в зубопротезной практике.

Электрохимическое полирование можно также провести в электролите серебрения следующего состава:

Цианистый калий KCN	30 г/л
Дицианоаргентат калия $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$	20 г/л
Температура электролита	20-25°C

Плотность тока.....	1-1,2 А/дм ²
Напряжение на ванне.....	1,2-1,3 В
Время полирования.....	2-3 мин
Катод -- пластины из нержавеющей стали	

3.9.2. Электрохимическое полирование изделий из сплавов серебра в нецианистых электролитах

Электрохимическое полирование изделий из сплавов серебра проводят в электролите на основе борной кислоты. В качестве анода используется пластины из нержавеющей стали при плотности тока на аноде (изделии) 200-250 А/дм².

Состав электролита:

Борная кислота Н ₃ BO ₃	20 г
Аммиак NH ₄ OH (0,88г/мл)	8-12 мл
Вода.....	400 мл
Температура электролита	18-20 °C

Электрохимическое полирование сплавов серебра можно также провести в электролите следующего состава:

Хлорная кислота (уд. в. 1,20).....	200 мл
Этиловый спирт.....	700 мл
Глицерин.....	10 мл
Сила тока.....	1,5 А
Время полирования.....	20 с

3.10. Художественная отделка изделий из серебра

Для художественной отделки изделий из серебра очень часто требуются более разнообразные цвета и оттенки, которые легко получаются при помощи химической обработки изделий. Сущность химической обработки изделий заключается в следующем: под действием различных химических веществ на поверхности металла происходит реакция с образованием новых химических соединений, которые прочно соединяются с основным металлом (серебром) и придают ему тот или иной цвет.

3.10.1. Химическое оксидирование серебра

Для получения коричневого и черного цвета и защитного слоя на поверхности серебряных изделий их оксидают. Оксидирование серебряных изделий обычно осуществляют в растворах полисульфида калия или в растворах полисульфида калия и углекислого аммония.

Составы для оксидирования серебра на 1 л воды:

1 состав

Полисульфид калния.....15 г/л

2 состав

Полисульфид калия.....15 г/л

Углекислый аммоний (NH₄)₂CO₃.....20 г/л

Полисульфид калия готовят следующим образом. В стальном сосуде (чаше) расплавляют 1 весовую часть серы, к ней добавляют 2 весовые части углекислого калия (поташ). Плавление ведут при температуре 75-120°C в течение 15-20 мин до придания массе серо-желтого оттенка. После охлаждения растворяют полученную массу в теплой воде с концентрацией 20-30 г/л, затем подогревают раствор до 60-70°C и погружают в него обезжиренные изделия на 2-3 мин или наливают раствор кисточкой. Изделия слегка крацуют латунными щетками или полируют для просветления металла на выпуклых участках.

3.10.2. Электрохимическое оксидирование серебра

Электрохимическое оксидирование серебра проводят в электролите следующего состава:

Натрий сернистый Na ₂ S·9H ₂ O.....	25-30 г/л
Натрия сульфат Na ₂ SO ₃	15-20 г/л

Серная кислота H_2SO_4	3-5 мл/л
Ацетон.....	3-5 мл/л
Плотность тока.....	0,1-0,3 А/дм ²
Температура электролита	20-25
Время оксидирования.....	3-5 мин
Катод - пластины из нержавеющей стали.	

Электролит готовят растворением компонентов в последовательности, указанной в рецептуре.

Электрохимическое оксидирование серебра можно также проводить в слабых растворах полисульфида калия (0,1-0,5 г/л), при плотности тока 0,01-0,02 А/дм² и температуре электролита 20-25 С.

3.10.3. Чистка изделий из серебра

Серебряные изделия под воздействием воздуха тускнеют и изменяют свой внешний вид. Поэтому необходимо улучшить стойкость серебряных изделий к атмосферному воздействию. Для улучшения стойкости серебряных изделий применяют пассивирующие растворы на основе хромового ангидрида.

Состав пассивирующего раствора:

Хромовый ангидрид.....	0,5-1,5 г/л
Моющее вещество ОИ-10 (ОИ-7).....	5-7 г/л
Температура раствора	100°С
Продолжительность работы.....	10-15 мин

Изделия после пассивирования промывают в проточной воде и сушат.

Для очистки серебряных изделий от сульфидных пленок, образовавшихся на поверхности, применяют раствор следующего состава:

Тиомочевина $(NH_2)_2CS$	80 г/л
Серная кислота H_2SO_4	10 г/л

Очистку серебряных изделий перед пайкой можно провести в растворе следующего состава:

Тиомочевина $(NH_2)_2CS$	60 г/л
Серная кислота H_2SO_4	60 г/л
Спирт этиловый.....	3 г/л
Моющее вещество ОИ-10.....	5 г/л

Аналогичный раствор используют для очистки поверхности серебра перед золочением.

Восстановить блеск сильно потускневшего серебряного изделия можно, если промыть его сначала любым моющим средством, затем - раствором гипосульфита натрия (раствор 20 г фотографического гипосульфита натрия на 100 г теплой воды).

3.11. Чернение серебра

Чернение - это процесс декоративного покрытия изделий из серебра, который осуществляется путем заполнения всех углублений рисунка на изделии сплавом, состоящим из сульфидов серебра, меди и свинца (чернь). Чернь - это особый сплав сернистого серебра, похожий на уголь.

Чернение ювелирных изделий известно давно. Чернь применяли ювелиры Древнего Египта, изделия с чернью встречаются на территории Греции, Рима, Александрии. Чернь занимала довольно значительное место в искусстве народов Кавказа. Особенно широкое и разнообразное применение чернение получило в ювелирных изделиях кубачинских мастеров. Много ценнейших образцов кубачинских черненых изделий хранится в музеях России.

3.11.1. Рецепты для изготовления черни

Древнейший рецепт изготовления черни дошел до нас из Рима. Римский писатель I века н. э. Плиний пишет, что в Риме чернь делали из трех частей серебра, трех частей серы и одной части меди, которые сплавляли вместе.

Немецкий монах Теофил, живший в XII веке, составил иной рецепт: четыре части серебра, две части меди, три свинца и неопределенное количество серы (в зависимости от назначения сплава). Старые мастера приготавливали чернь в основном на глаз, определяя температуру по цвету пламени.

Знаменитый итальянский скульптор и ювелир Бенвенуто Челлини рекомендует брать одну часть серебра, две части меди, три свинца и около полтораста серы.

Приготовление черни. Сначала расплавляют в тигле 1 ч. серебра и 2 ч. меди с добавлением буры. Одновременно в стальной тигле расплавляют 3 ч. свинца и добавляют его в расплав серебро-медь. Полученный сплав серебро-медь-свинец при постоянном перемешивании выливают в подогретый серный порошок. По мере сгорания серы добавляют в состав при энергичном перемешивании. На одну часть сплава берут примерно 1,5 части серы (по объему).

3.11.2. Современный способ приготовления черни

Для приготовления черни каждый металл состава (рецепта) смешивают с серой и держат в муфельной печи, подогретой до 400°C. Соотношение серебра или свинца с серой 3:1. Затем полученные сернистое серебро, сернистую медь, сернистый свинец измельчают и сплавляют между собой в определенных пропорциях. Металлы сплавляют с серой по отдельности в муфельной печи.

Полученные соединения (сульфиды) сплавляют в следующих пропорциях.

Для получения 1 кг черни надо смешать 111,2 г сернистого серебра, 466,6 г сернистой меди и 422,2 г сернистого свинца. Полученную смесь помещают в графитовый тигель и сплавляют в муфельной печи при температуре 800°C. Когда температура тигля достигнет 600-650°C, добавляют хлористый аммоний из расчета 284 г на 1 кг черни. Затем полученный расплав выливают на сковороду, нагретую до 300°C.

3.11.3. Наложение черни

Чернь обычно накладывают на заранее гравированные изделия. Для этого сначала чернь тонко измельчают в ступке, затем просеивают через сито. Полученный порошок насыпают на поверхность изделия, которая смочена в водном растворе поташа, буры и поваренной соли. Расплавление черни проводят нагреванием изделий в муфельной печи или паяльным пистолетом с обратной стороны изделия. При нагревании черни до 550-650°C она расплавляется и растекается по поверхности изделия, заполняя все углубления. После этого удаляют излишки черни. Это делают обычно опиливанием напильником и шабровкой шабером до появления рисунка. Если углубления не полностью заполнены чернью, то ее добавляют на недостающие места и снова нагревают.

ГЛАВА 4. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ БЛАГОРОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

К благородным металлам относят золото, серебро и металлы платиновой группы: платина, палладий, родий, иридий, осмий. В основном в ювелирном деле для декоративного покрытия изделий применяют ванны золочения, серебрения и родирования. Электролиты золочения и серебрения делаются на цианистые и бесцианистые. При осаждении серебра и золота наибольшее промышленное применение получили цианистые электролиты. Они просты по составу, стабильны в работе и позволяют получать покрытия высокого качества (рис. 4.1).

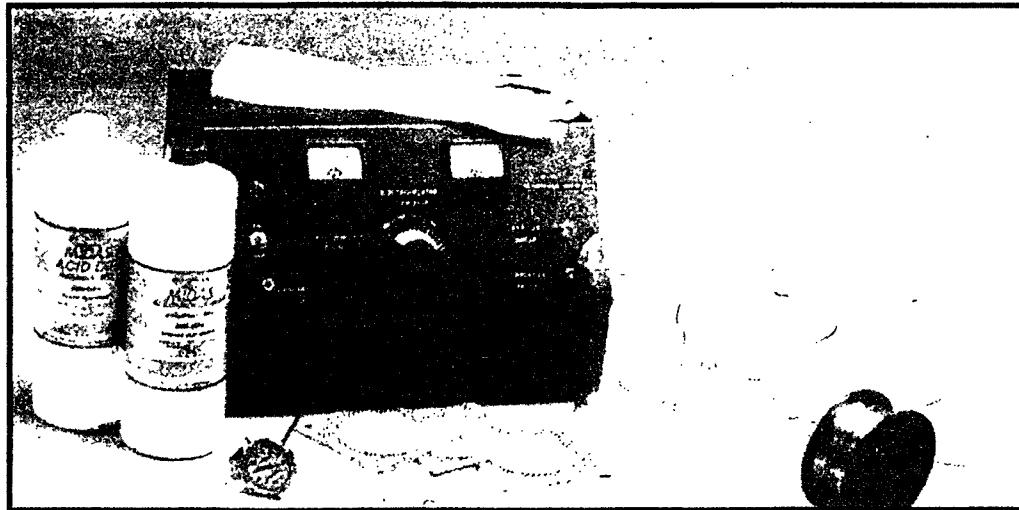


Рис. 4.1

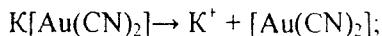
4.1. Золочение в цианистых ваннах

Для золочения в цианистых ваннах используют следующий состав электролита:

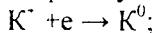
Комплексная цианистая соль золота $[KAu(CN)_2]$	3-5 г/л
Цианистый калий (общий).....	15-25 г/л
Цианистый калий (свободный).....	3-6 г/л
Катодная плотность тока	0,2-0,3 А/дм ²
Температура электролита.....	60-70 °C

Процессы, происходящие при осаждении золота в цианистых ваннах. В цианистых электролитах процесс осаждения золота происходит из комплексной соли золота $K[Au(CN)_2]$ по схеме (рис.4.1).

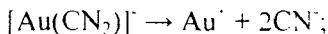
При растворении соли (дицианоаурата калия) в дистиллированной воде диссоциирует на ионы по реакции



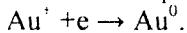
Если включить ток, то ион калия K^+ нейтрализуется на катоде



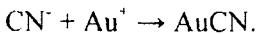
комплексный анион распадается



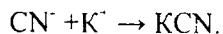
при этом ион золота Au^+ получает с катода электрон и осаждается на поверхности катода



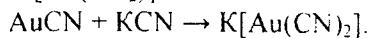
Один из ионов цианида CN^- объединяется с катионом золота Au^+ из материала анода:



Другой ион CN^- образует цианид калия KCN :



Полученные цианиды золота и калия опять образуют комплексную соль $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$, которая существует в виде комплексного иона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$



Дицианоаурат калия опять диссоциирует и описанный процесс повторяется.

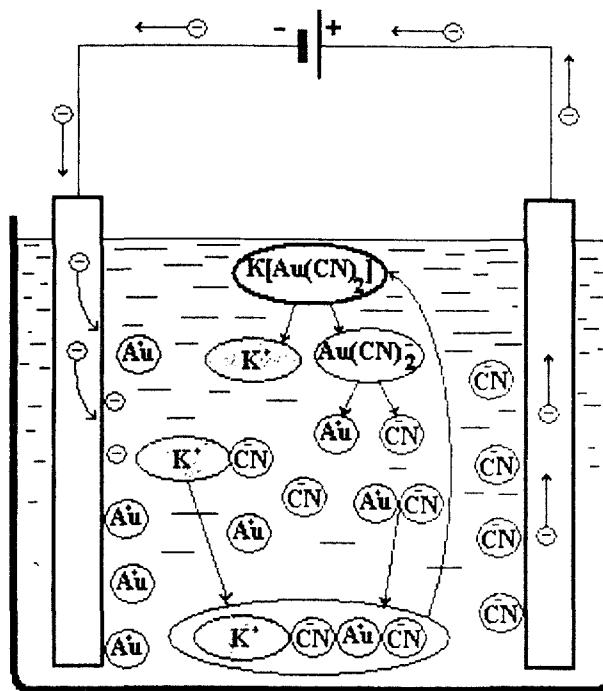


Рис. 4.2. Схема процесса, происходящего в гальванической ванне при осаждении золота

Приготовление цианистого электролита. Цианидные ванны готовят, растворяя в дистиллированной воде дицианоаурат калия $[\text{KAu}(\text{CN})_2]$ и остальные компоненты.

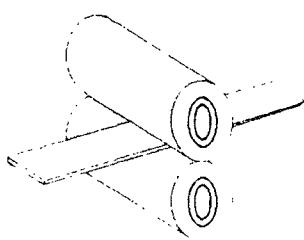
Для электролита золочения соли золота получают анодным способом. Для этого рабочую ванну наполняют раствором цианистого калия в дистиллированной воде с концентрацией 20-30 г/л. Затем полученный раствор подогревают до 70 °C, завешивают золотые аноды и производят анодное насыщение раствора золотом при плотности тока 1-1,5 А/дм². В качестве катода используют стальные стержни, опущенные в 3 %-ый раствор едкого калия. Для получения электролита с концентрацией золота 5 г/л (в пересчете на металл) требуется расход тока 1 А·ч/1 л. электролита.

Дицианоаурат можно получить в мастерских из металлического золота следующим образом.

Если для получения дицианоаурата взять, например, 5 г металлического золота в растворе «царской водки», то получится 7,5 г соли золота.

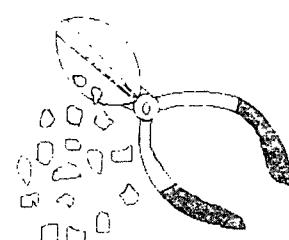
Процесс растворения золота в «царской водке» и получения дицианоаурата калия проводят по схеме:

Прокатывают кусочек золота на вальцах до получения фольги толщиной 0,01-0,06 мм.



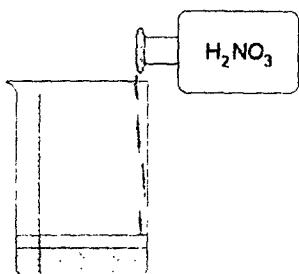
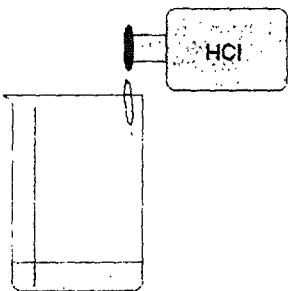
а

Измельчают с помощью ножниц полученную полоску золота на мелкие кусочки размером около 4x4мм.



б

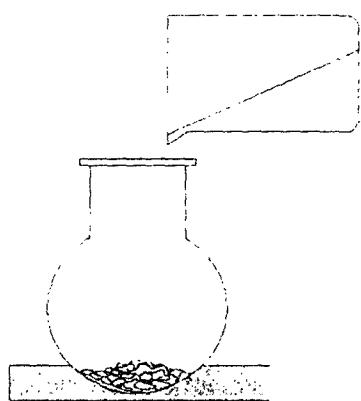
Рис.4.3.



Готовят раствор «царской водки», смешав одну часть азотной кислоты с 3-мя частями соляной.

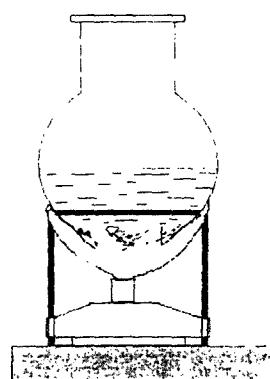
В

Затем мелкими порциями наливают этот раствор в химический стакан или колбу, содержащие кусочки золота.



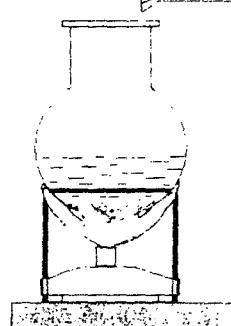
Г

Колбу нагревают под вытяжкой на слое песка, насыпанном в металлическую коробку, нагретую газом или электрической печью.



Д

«Царскую водку» доливают в стакан до полного растворения золота - до окончания выделения дыма (оксида азота).

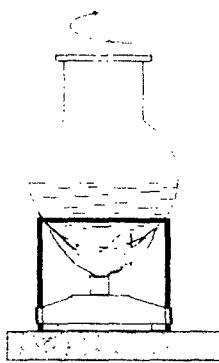


е

Рис. 4.3. Продолжение

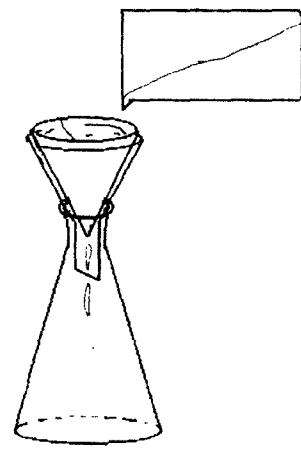
Замедляют нагрев чаши и при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой, выпаривают раствор до консистенции сиропа.

Полученный раствор хлорного золота также служит для определения пробы в сплавах золота. Апробирование сплавов золота раствором хлорного золота основано на том, что при соприкосновении сплавов с раствором хлорного золота они разлагают его. При этом хлор вступает в соединение с металлом, а золото выделяется в виде осадка, который образует на сплаве пятно.



ж

После охлаждения полученный таким образом хлорид золота растворяют в горячей дистиллированной воде и на каждый грамм хлорида добавляют 5-10 см³ 25%-ного раствора аммиака. Всю смесь нагревают до кипения при непрерывном перемешивании, при этом на дно сосуда выпадает осадок - фульминат золота.



Раствор фильтруют фильтровальную бумагу, фульминат золота промывают несколько раз горячей дистиллированной водой. Затем фульминат золота еще во влажном виде растворяют в цианиде калия. В сухом виде фульминат золота является взрывчатым веществом.

з

Рис. 4.3. Окончание

4.1.1. Гальванические покрытия сплавов золота

Для декоративной отделки различных ювелирных изделий и корпуса часов применяют двойные и тройные сплавы золота с медью, серебром, кобальтом, никелем. В основном для нанесения покрытия применяют те же типы электролитов, что и для золочения.

При введении легирующих металлов в электролит цвет покрытия меняется. В табл. 4.1 приведена характеристика образцов цвета металургических и гальванических сплавов золота.

Таблица 4.1

Металургический сплав золота			Гальванический сплав, соответствующий по цвету металургическому	
Сплав	Проба	Цвет	Сплав	Проба
Золото-никель	850	Светло-серый	Золото-никель	825 - 875
Золото-серебро	725	Зелено-желтый	Золото-серебро	725 - 776
Золото-медь-кадмий (7,5%Cu, 8,3% Cd)	742	Розовый	Золото-медь-кадмий	700 - 800
Золото-медь	850	Ярко-розовый	Золото-медь	800 - 900

Металлургический сплав золота			Гальванический сплав, соответствующий по цвету металлургическому	
Сплав	Проба	Цвет	Сплав	Проба
Золото-индий	960	Лимонно-желтый	Золото-индий	950 - 970
Золото-кобальт-медь (0,6%Co, 0,2%Cu)	992	Оранжево-желтый	Золото-кобальт-медь	975 - 995

Сплав золото-медь. Для гальванического осаждения сплава золото-медь применяют цианистый электролит следующего состава:

Калий дицианоаурат $[KAu(CN)_2]$ (в пересчете на золото).....	3-4 г/л
Калий цианистый KCN.....	0,5-1, 5г/л
Калий трицианокупрат $K_2Cu(CN)_3$	25-35 г/л
Плотность тока.....	0,1-0,25 А/дм ²
Кислотность.....	6,8-7,2 pH
Температура.....	80°C
Анод – нержавеющая сталь марки 12Х18Н9Т.	

Этот электролит позволяет получить золотомедные покрытия с наибольшей твердостью и цветом, близким к цвету сплавов золота 585-й пробы.

Сплав золото-серебро. Для покрытия сплава золото-серебро применяют цианистый электролит следующего состава:

Калий дицианоаурат $[KAu(CN)_2]$ (в пересчете на золото).....	8-10 г/л
Калий цианистый KCN.....	60-100 г/л
Калий дицианоаргентат $[KAg(CN)_2]$ (в пересчете на серебро).....	0,8-1,2
Плотность тока.....	0,6-0,8 А/дм ²
Кислотность.....	11-12 pH
Температура.....	22°C
Анод – нержавеющая сталь марки 12Х18Н9Т	

Состав покрытия зависит от условия осаждения: низкая температура электролита и высокая плотность тока повышают содержание золота в покрытии, и наоборот, повышение температуры электролита, понижение плотности тока приводят к увеличению содержания серебра. Приготовление электролита для осаждения сплава золото-серебро проводят растворением комплексных солей серебра и золота (рис. 4.4). Затем в полученный раствор добавляют остальные компоненты в виде растворов.

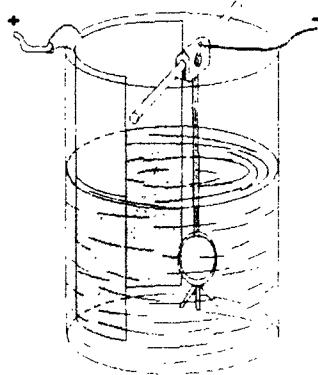


Рис. 4.4

Сплав золото-медь-кадмий. Осаждение сплава золото-медь-кадмий применяют в ювелирной промышленности для получения блестящих защитно-декоративных покрытий толщиной до 20 мкм.

Состав электролита для нанесения сплава, содержащего 70-75% Au, 12-24% Cu и 6-8% Cd:	
Калий дицианоаурат $[KAu(CN)_2]$ (в пересчете на золото).....	4,3-4,7 г/л
Калий цианистый KCN.....	15-20 г/л
Калий трицианокупрат $K_2Cu(CN)_3$	45-55 г/л
Калий тетрацианокадмат $K_2Cd(CN)_4$	1,0-1,2 г/л
Кислота нитрилогиокусная $N(CH_2COOH)_3$	5-7 г/л
Аммиак водный NH_4OH (25%-ный).....	10-20 м.л/л
Плотность тока.....	0,8-1,0 А/дм ²
Кислотность.....	10,0-10,5 pH
Температура.....	55-65°C



растворения золота в «царской водке», нейтрализуют с помощью раствора углекислого калия (поташ), приливая его до полного прекращения выделения пузырьков.

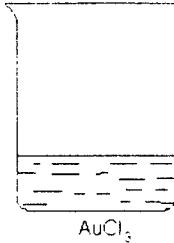
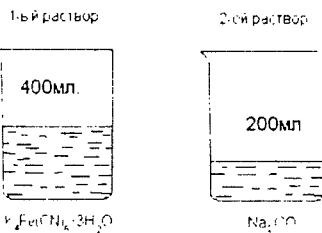


Рис. 4.6

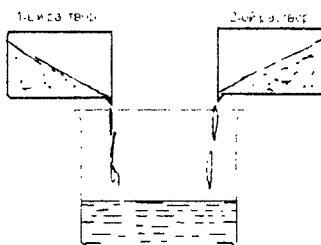
Процесс приготовления электролита осуществляется в следующем порядке (рис. 4.7).

Готовят два раствора: первый - раствор железисто-сinerодистого калия в 400 мл теплой дистиллированной воды и второй - раствор кальцинированной соды в 200 мл теплой дистиллированной воды.

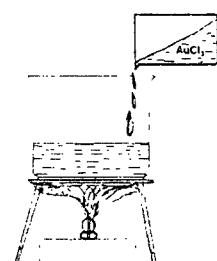


а

Затем оба раствора сливают в одну емкость и кипятят.



б



в

В кипящий раствор медленно добавляют полученный по схеме, описанной выше (4.1), раствор хлористого золота. При добавлении раствора хлористого золота электролит мутнеет, затем принимает темно-коричневый цвет. Полученный таким образом электролит, надо кипятить в течение 5-ти часов на медленном огне. При этом по мере испарения в раствор доливают дистиллированную воду. После этого в электролит доливают воду и доводят объем до 1-го литра. Затем отстаивают в течение одного часа.

Электролит отфильтровывают через фильтровальную бумагу для удаления гидрата окиси железа, осевшего на дно сосуда.

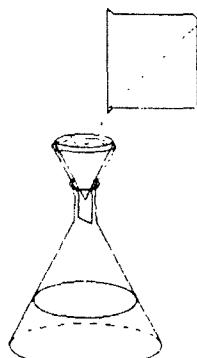


Рис. 4.7

4.2.1. Слабокислые ванны

Слабокислые ванны не содержат свободных цианидов и поэтому они менее безвредны. Для получения твердых блестящих покрытий наибольшее распространение получили слабокислые электролиты с добавками кобальта или никеля. Рекомендуется следующий состав электролита:

Кислота лимонная $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	30-40 г/л
Калий дицианоаурат $[\text{KAu}(\text{CN})_2]$ (в пересчете на золото).....	8-10 г/л
Калий лимоннокислый однозамещенный $\text{KCH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30-40 г/л
Никель или кобальт сернокислый $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1-3 г/л
Плотность тока.....	0,5-0,7 А/дм ²
Кислотность.....	4,5-5,0 рН
Температура.....	40°C

Анод - платина или платинированный титан.

Приготовление электролита. При приготовлении этого электролита в раствор лимонной кислоты вводят остальные компоненты в виде растворов. Лимонную кислоту растворяют в дистиллированной воде и вводят в нее лимоннокислый калий. Добавлением КОН постепенно доводят значение pH до 4,5-5,0, в полученный раствор добавляют дицианоаурат калия и ванна золочения считается готовой.

Следующим шагом является приготовление добавок сернокислого кобальта или никеля. Для этого растворяют в дистиллированной воде сульфат кобальта $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или никеля и вводят в основной раствор. Доводят pH раствора до 4,5-5,0 посредством лимонной кислоты или едкого калия.

4.3. Технология золочения

Качество гальванического покрытия из золота зависит от правильного соблюдения технологии золочения и соблюдения технологий подготовительных операций. Большинство дефектов покрытий связано с плохим качеством подготовки поверхности перед осаждением покрытий.

Процесс золочения изделий осуществляется в следующем порядке:

- 1) механическая подготовка поверхности перед золочением: пескоструйная очистка, галтовка, шлифование, полирование, крацевание;
- 2) обезжикивание электрохимическое или химическое, промывка сначала в горячей, затем в холодной воде и сушка;
- 3) декапирование в 7-10%-ном растворе серной кислоты в течение 15-20 с. Промывка в холодной воде затем в дистиллированной;
- 4) подвешивание изделия на катод, который под напряжением опускают в электролит. В процессе электроосаждения проводят периодическое перемешивание электролита;
- 5) позолоченное изделие промывают сначала в холодной воде, затем в горячей и сушат;
- 6) определяют толщину покрытия методом взвешивания, затем проводят галтовку изделия, промывают его в холодной воде и сушат.

Соблюдение последовательности приведенных операций позволяет получить качественные покрытия на изделиях и является необходимым условием для стабильной и длительной работы ванны.

4.4. Причины возможных дефектов при золочении

I. На изделиях в некоторых местах появляются бледные осадки.

- 1) недостаточно золота в электролите;
- 2) малая плотность тока;
- 3) низкая температура ванны;

II. Красноватый цвет покрытия.

- 1) высокая концентрация золота в ванне;
- 2) высокая температура ванны;
- 3) наличие меди в ванне;
- 4) завыщено значение pH электролита.

III. Зеленоватый оттенок покрытия.

- 1) Присутствие серебра в ванне.

IV. Темный и рыхлый слой покрытия.

- 1) Завышена плотность тока.

V. Шероховатое покрытие.

- 1) ванна загрязнена;
- 2) изделие плохо обезжирено.

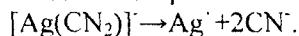
VI. Ванна работает медленно.

- 1) ванна слишком густая – надо разбавить водой.

4.5. Серебрение

Серебряные покрытия широко применяются в производстве ювелирных изделий и столовых приборов. Для серебрения в промышленности применяют в основном цианистые ванны.

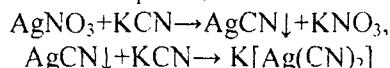
В гальванотехнике осаждение металла ведут преимущественно из электролитов, в которых ион металла связан в комплексное соединение. Например, серебро и золото осаждается из цианистых электролитов, в которых присутствуют слабо диссоциированные комплексные ионы



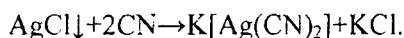
4.5.1. Цианистые электролиты серебрения

Все цианистые электролиты серебрения содержат в своем составе серебряную соль и цианистый калий. Осаждения серебра в цианистом электролите происходит из раствора дицианоаргентата калия $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$.

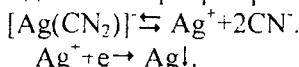
При отсутствии готовой соли дицианоаргентата калия ее получают из азотнокислого или хлористого серебра и цианистого калия согласно реакциям:



или



Электрохимическое выделение серебра происходит по схеме



Состав электролита

Хлористое серебро AgCl	30-35 г/л
Цианистый калий KCN	35-45 г/л
Углекислый калий (поташ) K_2CO_3	40-50 г/л
Плотность тока.....	0,1-0,5 А/дм ²
Температура электролита.....	18-25°C

В первом случае для приготовления дицианоаргентата калия отдельно растворяют в холодной воде расчетное количество азотнокислого серебра и цианистого калия в затемненном помещении. Затем, перемешивая первый раствор, вливают во второй. Во втором случае хлористое серебро растворяют в растворе цианистого калия.

Дицианоаргентат калия можно получить и из металлического серебра, для этого серебро нарезают на мелкие кусочки, затем растворяют их в концентрированной азотной кислоте. Полученный раствор упаривают, полученный осадок растворяют в дистиллированной воде, обрабатывают с по-

мощью хлористого натрия (NaCl) до полного осаждения хлористого серебра (AgCl). Хлористое серебро растворяют в растворе цианистого калия.

Свободный цианид в ваннах серебрения необходим для более равномерного покрытия, а также для повышения электропроводности и рассеивающей способности электролита. Свободный цианид также необходим для нормального растворения анода, которым обычно является электролитах должно быть серебро 999,9 пробы.

Таблица 4.3

Составы цианистых электролитов и режимы серебрения

Состав электролитов и режим электролиза	Номер электролита		
	1	2	3
Комплексная соль серебра (в пересчете на металл), г/л ($\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$)	30-40	35-45	30-40
Цианистый калий, г/л (KCN)	35-45	45-60	40-45
Углекислый калий, г/л (K_2CO_3)	-	30-50	45-50
Едкий калий, г/л (KOH)	-	-	8-15
Температура электролита, °C	15-25	15-25	40-50
Катодная плотность тока, А/дм ²	0,1-0,2	0,8-1,2	до 10

Перед серебрением изделия желательно амальгамировать. Амальгамирование осуществляется в растворе следующего состава: 7,5 г/л хлористой ртути и 4 г/л хлористого аммония. Изделия погружают в этот раствор на 3-5 с при температуре 15-25°C.

4.5.2. Сплав серебро-палладий

Покрытие серебром или сплавами на основе серебра наносят на медь и медные сплавы.

Таблица 4.4

Составы электролитов и режимы серебрения

Состав электролитов и режим электролиза	Номер электролита		
	1	2	3
Серебро азотникислое AgNO_3 (в пересчете на металл), г/л	22-26	30-35	7-10
Палладий двуххлористый PdCl_2 (в пересчете на металл), г/л	14-28	15	8,5-10
Цианистый калий, г/л (KCN)	50-75	50-75	-
Углекислый калий, г/л (K_2CO_3)	20-30	20-60	-
Калий роданистый, г/л (KCNS)	-	-	130-180

Состав электролитов и режим электро- лиза	Номер электролита		
	1	2	3
Калий пирофосфорнокислый ($K_4P_2O_7$)	-	-	20-70
Температура электролита, °C			15-25
Катодная плотность тока, A/dm ²	0,8-1,5	1,0 A/dm ²	0,4-0,5 A/dm ²

Приготовление электролита. При приготовлении электролита №1 и №2 сначала смешивают растворы комплексной цианистой соли серебра и палладия в растворе цианистого калия, затем вводят остальные компоненты в виде растворов.

При приготовлении роданидо-пирофосфатного электролита №3 растворяют соли серебра и палладия отдельно в растворе роданистого калия и сливают их вместе. В полученную смесь добавляют роданистый калий и пирофосфорнокислый калий.

4.6. Нецианистые электролиты серебрения

Состав электролита:

Азотнокислое или хлористое серебро $AgCl$ 40 г/л

Железисто-синеродистый калий $K_4[Fe(CN)_6]$ 200 г/л

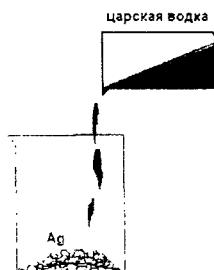
Углекислый калий (поташ) K_2CO_3 20 г/л

Плотность тока 1-1,5 A/dm²

Температура электролита 25-60 °C

Анод – нержавеющая сталь.

Приготовления электролита (рис.4.8).



а

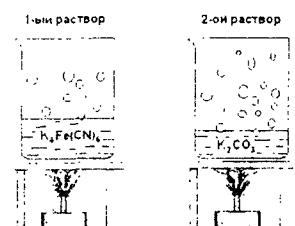
Рис. 4.8

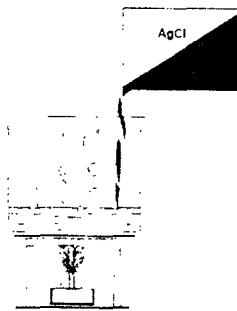
Количество серебра, необходимое для получения 40 г хлористого серебра, рассчитывают по формуле:

$$m(Ag) = Ar(Ag) \cdot 40(Ag) / Mr(AgCl)$$

где, $m(Ag)$ – масса серебра необходимая для получения 40 г $AgCl$; $Mr(AgCl)$ – относительная молярная масса хлорида серебра; $Ar(Ag)$ - относительная атомная масса серебра

Затем по отдельности растворяют железисто-синеродистый калий и поташ в дистиллированной воде каждое и кипятят.



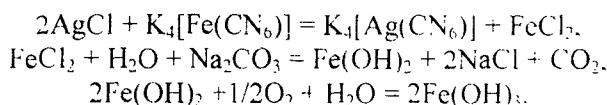


После кипения оба раствора сливают в емкость с хлористым серебром и опять кипятят, в защищенном от света месте 1,5-2 часа, добавляя в раствор при необходимости дистиллированную воду, в конце доводят раствор до объема 1 л.

в

Рис. 4.8. Окончание

Реакции, происходящие при кипячении:



Образовавшийся коричневый осадок гидрата окиси железа (III) удаляют, отфильтровав электролит через фильтровальную бумагу.

Для получения более блестящего покрытия в электролит вводят сернокислый калий и тиомочевину. Применение указанных добавок позволяет проводить процесс серебрения при плотности тока 0,4-0,6 А/дм².

Состав другого электролита серебрения:

Азотнокислое серебро AgNO_3	10-15 г/л
Железисто-синеродистый калий $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	40-200 г/л
Сода кальцинированная Na_2CO_3	10-40 г/л
Плотность тока.....	1-1,5 А/дм ²
Температура электролита.....	25-60 °C

Анодом является нержавеющая сталь. При работе таким анодом необходимо периодически корректировать электролит на содержание серебра.

Приготовления электролита. Для приготовления азотнокислого серебра сначала растворяют серебро в азотной кислоте. Затем раствор AgNO_3 нейтрализуют с помощью соды (Na_2CO_3) до прекращения выделения пузырьков углекислого газа. Раствор желтой кровяной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и соды сливают вместе и нагревают до 70-80°С. В этот разогретый раствор вливают раствор AgNO_3 и кипятят в защищенном от света месте в течение 5 часов. После отстоя электролит отфильтровывают для удаления осадков гидрата окиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Этот электролит можно применять для серебрения изделий без предварительного амальгамирования.

4.7. Химическое серебрение

Химическое серебрение проводят без применения тока. Химическое серебрение основано на восстановлении серебра из растворов его комплексных солей. Серебрение осуществляется главным образом из растворов, содержащих комплексные ионы серебра (аммиачные $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ или цианидные $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^+$) и восстановитель. В качестве последнего применяют глюкозу в виде инвертного сахара или чистого вещества, калий – натрий виннокислый (сегнетова соль), гидразин, формалин и др. Для серебряного покрытия в производстве зеркал и деталей оптики применяют электролит следующего состава:

Азотнокислое серебро AgNO_3	4-5 г/л
Аммиак водный $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25%-ный).....	12-17 мл/л
Натрия гидроокись NaOH	4-5 г/л

Состав восстановителя:

Сахар рафинац	100 г/л
Йод (5%-ный спиртовой раствор).....	2-3 мл/л

Соотношение составляющих растворов 1:1. В стеклянную или в пластмассовую ванну последовательно заливают растворы серебрения и восстановитель и равномерно перемешивают. Серебряное покрытие наносят погружением изделий в ванну. Процесс серебрения проводят покачиванием подвески с изделиями или ванны в течение 8-15 минут.

Для серебрения меди и его сплавов применяют раствор, который можно долго хранить после многократной эксплуатации.

Состав электролита:

Азотнокислое серебро AgNO_3 26-52 г/л.

Кислота лимонная $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 60-240 г/л

Тиомочевина $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 40-80 г/л

Серебрение проводят при температуре 18-20°C при непрерывном перемешивании раствора.

Приготовление раствора химического серебрения. 4-5 г азотнокислого серебра растворяют в 100 мл дистиллированной воды, затем по каплям приливают 25%-ный раствор аммиака до растворения выпавшего осадка. Отдельно растворяют 5 г едкого калия или едкого натрия и вливают в полученный раствор. Если раствор мутнеет, устраниют добавлением аммиака. После этого полученный раствор разбавляют до 1 л. Хранить раствор нужно в темном месте не более суток.

Восстановитель готовят, отдельно растворив в кипящей воде 100 г сахара, добавляют 2-3 мл йода или серной кислоты. Раствор кипятят 3-5 мин, затем доводят объем раствора до 1-го литра.

Серебрение проводят, опуская изделия в ванну при смешивании обоих растворов (аммиачного и восстановителя) непосредственно перед покрытием

4.8. Палладирование

В соединениях палладий находится в двух- и четырехвалентном состоянии. Для приготовления электролитов палладирования применяют двуххлористый палладий PdCl_2 . Для получения зеркально-блестящих покрытий применяют сульфаматные электролиты.

Состав электролита:

Палладий двуххлористый PdCl_2 10-14 г/л

Аммоний хлористый NH_4Cl 50-80 г/л

Нитрат натрия NaNO_3 40-80 г/л

Аммоний сульфаминовокислый $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 70-100 г/л

Аммиак водный $\text{NH}_4\text{O H}$ (25% - ный) 100-150 г/л

pH 8,5-8,7

Плотность тока 0,5-1,5 А/дм²

Температура 28-32 °C

Анод – палладий или платина.

Приготовление электролита палладирования. Для приготовления электролита сначала получают раствор двуххлористого палладия. Палладий двуххлористый PdCl_2 получают растворением металла в «царской водке». Для этого палладий нарезают на мелкие кусочки, затем помещают их в фарфоровую чашу, заливают концентрированной азотной кислотой и нагревают до кипения. Далее растворение ведут добавлением царской водки. Полученный раствор упаривают до слабовлажного состояния, обрабатывают концентрированной соляной кислотой (1-2 мл на 1 г Pd) и снова упаривают. Упаривание с добавлением соляной кислоты повторяют несколько раз до прекращения выделения оксидов азота и получения красно-бурых кристаллов $\text{PdCl}_2\text{H}_2\text{O}$.

Полученный двуххлористый палладий в виде водной кашицы растворяют в 25%-ном аммиаке до получения прозрачного желтого раствора тетрааминохлорида палладия (для растворения 1 г PdCl_2 требуется 6-7 мл аммиака).

Аммоний хлористый и нитрат натрия растворяют в воде в 1/2 расчетного объема. К ним добавляют раствор тетрааминохлорида палладия и с помощью аммиака доводят pH до 8,5 – 8,7. К полученному раствору добавляют аммоний сульфаминовокислый и доводят объем до 1 л pH раствора корректируют с помощью аммиака. Вместо сульфаминовокислого аммония можно использовать сульфаминовую кислоту. Для этого соответствующее количество кислоты растворяют в минимальном объеме воды, добавляют аммиак и доводят pH до 8,5 – 8,7. Полученный раствор смешивают с раствором, содержащим палладий.

Подготовку поверхности перед палладированием и последующие операции после него осуществляют по общепринятой схеме.

4.9. Платинирование

Платиновые покрытия в ювелирном деле в основном используются для изготовления электродов из титана, которые затем используются для золочения, родирования, палладирования и т. д.

Для приготовления электролитов платинирования применяют платинохлористо-водородную кислоту $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$.

Состав электролита:

Платинохлористо-водородная кислота $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$	5 г/л
Аммоний фосфорнокислый двузамещенный $(NH_4)_2HPO_4$	45 г/л
Натрий фосфорнокислый двузамещенный $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	240 г/л
Плотность тока.....	0,1-0,2 А/дм ²
Температура электролита.....	60-80 °C
Анод – платина.	

Приготовление электролита платинирования. Для приготовления электролита сначала получают платинохлористоводородную кислоту (хлорная платина) $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ для этого платину нарезают на мелкие кусочки, затем помещают их в фарфоровую чашу и растворяют в «царской водке». Полученный раствор выпаривают до получения красно-бурых кристаллов кислоты состава $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$.

Все остальные компоненты электролита растворяют отдельно в воде. К полученному раствору платинохлористо-водородной кислоты добавляют раствор двузамещенного фосфорнокислого аммония. Осадок хлороплатината аммония отфильтровывают и растворяют в растворе двузамещенного фосфорнокислого натрия. Полученный электролит кипятят в течение нескольких часов до получения раствора лимонно-желтого цвета.

4.10. Родирование

Благодаря высокому коэффициенту отражения и высокой твердости родий применяют для гальванического покрытия изделий из сплавов золота и серебра (рис.4.9). Электролитическое покрытие родием придает ювелирным изделиям со вставками из бриллианта необычно красивый внешний вид (рис.4.10).



Рис. 4.9

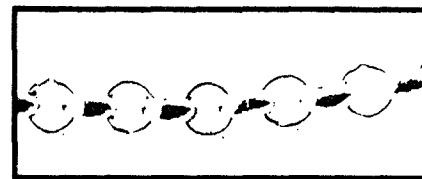


Рис. 4.10

Наибольшее применение получили сернокислые и фосфорнокислые электролиты родирования. Сернокислый электролит имеет следующий состав:

Родий (в пересчете на металл).....	2-3, 1
Серная кислота.....	30-40, мл
Плотность тока.....	1-3, А/дм ²
Температура.....	291-298, К
Анода – платиновая пластина.	

Рис. 4.9

Приготовление электролита родирования. Для приготовления электролита сначала получают раствор треххлористого родия, затем из этого раствора осаждают гидрат оксида родия с последующим растворением его в серной кислоте.

Соль родия, необходимую для получения электролита, невозможно получить в цеховых условиях. Электролиты родирования можно купить в специализированных магазинах, торгующих ювелирным оборудованием. Содержание родия в электролите и методы приготовления его указано в инструкциях.

Для предохранения электролита от загрязнения желательно при родировании применять стеклянные ванны. В качестве анода используют пластинки металлического родия, платины или графитовые пластинки.

4.10.1. Фосфорнокислый электролит родирования

Состав фосфорнокислого электролита:

Фосфат родия (в пересчете на металл).....	2 г/л
Ортофосфорная кислота.....	20-30 г/л
Температура электролита.....	18-20°C
Плотность тока.....	0,3-0,5 А/дм ²

Большое влияние на качество покрытия и на блеск оказывает подготовка изделия перед родированием. Изделия перед родированием необходимо отполировать до шероховатости поверхности не ниже 9-10-го класса. После полировки надо провести тщательное обезжикирование. Обезжикирование изделий можно провести по схеме:

- 1) очистка изделий от полировочных паст с помощью органических растворителей (бензин, ацетон), затем в щелочных растворах;
- 2) очистка изделий в ультразвуковой ванне при температуре 50-70°C в моющем растворе в течение 3-5 мин, затем промывка в горячей воде;
- 3) обезжикирование электрохимическое или химическое;
- 4) промывка сначала в горячей воде затем в холодной дистиллированной воде;
- 5) родирование в ванне в течение 3-5 мин;
- 6) промывка в холодной, а затем в горячей воде (термообработка) в течение 5 мин.

При родировании происходит выделение водорода, которое является одним из факторов образования пор в гальванических покрытиях. В толстых слоях покрытия водород способствует образованию ямообразных углублений (питтинг). Путем периодического встряхивания изделий в ванне удаляют из раствора пузырьки водорода.

ГЛАВА 5. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА ИЗ ПОКРЫТИЙ ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ И ОТХОДОВ

В отработанных электролитах золочения, электрохимической полировки, в промывных ваннах содержатся в зависимости от состава от 1 до 30 г/л золота в пересчете на металл. В ювелирных мастерских эти отработанные электролиты и промывочные воды собирают для дальнейшего извлечения золота. Золото можно извлекать также из золотых покрытий, из лома и отходов. Для извлечения золота из покрытий его сначала удаляют анодной обработкой поверхности в серной кислоте, затем извлекают из этого раствора. Существуют различные методы извлечения золота из отработанных растворов и отходов. Рассмотрим основные из них.

5.1. Извлечение золота из лома методом рафинирования

Для рафинирования золота из лома используются концентрированные азотная (HNO_3) и соляная (HCl) кислоты. Смешав 1 часть азотной кислоты с 3 частями соляной кислоты, получаем смесь, известную как «царская водка». Во время работы следует надевать резиновые перчатки.

Золотосодержащие примеси плавят в графитовых тиглях, а затем медленно выливают в кастрюлю или бак из нержавеющей стали с холодной водой, чтобы получить маленькие дробинки. Или же этот расплав заливают в кокель и получают слиток. Затем слиток прокатывают на вальцах до получения фольги толщиной 0,2-0,5 мм, которую разрезают на маленькие квадратные кусочки. Поместив полученные дробинки (или кусочки фольги) в колбу, добавляют равное по весу количество «царской водки».

Термостойкую колбу с раствором нагревают, не доводя до кипения, в течение 3-4 часов, пока не прекратится химическая реакция (при этом обязательно надо использовать вытяжку!). Золото и другие металлы находятся в растворенном виде в «царской водке». Золото - в виде треххлористого золота, а серебро выпадает в осадок в виде хлорида серебра.

Полученный раствор охлаждают до комнатной температуры и фильтруют с помощью стеклянной воронки и фильтровальной бумаги. Азотную кислоту, еще оставшуюся в растворе, нейтрализуют с помощью мочевины – $CO(NH_2)_2$: одна чайная ложка на 1 литр раствора. Мочевину надо добавлять осторожно и медленно, пока химическая реакция не прекратится.

Золото из раствора «царской водки» извлекается с использованием сульфата железа (Fe_2SO_4) или гидразина (N_2H_4), который необходимо добавить в раствор и перемешивать, пока последний не станет темно-зеленым. После того как раствор постоит некоторое время, золото выпадет в осадок на дно колбы. Эту жидкость сливают, а оставшееся на дне золото промывают горячей водой. Воду затем выпаривают, а полученную кашу из золота коричневого цвета прессуют, а затем плавят, добавляя некоторое количество борной кислоты. Полученное таким образом золото (его проба выше 999,9) заливают в открытую изложницу.

В промышленной практике рафинирования сернистый газ SO_2 пропускают через раствор золота в течении нескольких часов. Золото выпадает в осадок на дно емкости.

5.2. Регенерация золота из отработанных растворов электрохимической полировки

Регенерация золота из отработанных растворов производится следующим образом. Сначала вынимают из электролита катод (если он с чехлом, то вынимают вместе с чехлом), промывают его в промывочной ванне и сушат. После просушки с катода соскабливают осадок, состоящий из растворенного в процессе анодной обработки золота. Снимают также катодный осадок с чехлов и присоединяют к осадку, снятому с катодов. Чехлы также тщательно моют в промывочной ванне и высушивают. Для последующей регенерации золота из промывочных вод их выпаривают и вводят в электролит анодной обработки. Полученные остатки присоединяют к катодным осадкам и осадкам, извлеченным из электролита электрохимическим способом (см. ниже).

Золото из электролита можно также извлекать электрохимическим или химическим способом.

5.2.1. Электрохимический способ извлечения золота из электролита

При электрохимическом способе золото извлекают из электролита осаждением его на катод с помощью электрического тока.

При регенерации золота из электролита катодом служит титановая пластина, а анодом – графитовая или платиновая пластина. Катодная плотность тока при концентрации золота в электролите более 1 г/л около $0,5 \text{ A/dm}^2$, при концентрации золота в электролите менее 1 г/л плотность тока должна быть $0,1 \text{ A/dm}^2$. После осаждения золота на катод, его вынимают из электролита промывают в промывочных ваннах и высушивают; затем с катода соскабливают осадок. Если катод с чехлом, то вынимают его вместе с чехлом, выгружают осадок из чехлов. Чехлы промывают в промывочной ванне и сушат. Полученные остатки присоединяют к катодным осадкам и осадкам, извлеченным из основания ванны электрохимической полировки, прокаливают в муфельной печи при температуре 600-700°C в течение 1-1,5 ч. Полученную после прокаливания массу прессуют и сплавляют.

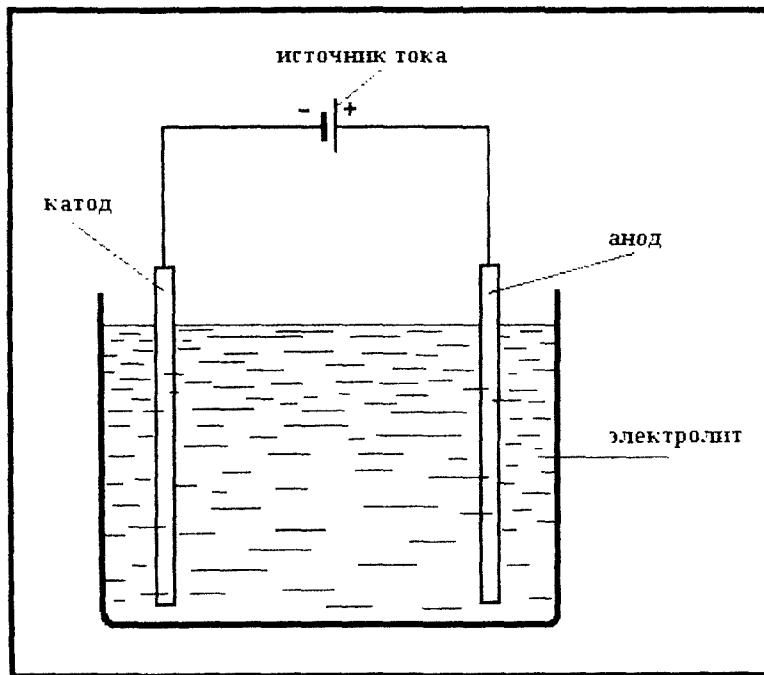


Рис.5.1. Схема электрохимического метода извлечения золота из использованного электролита

Полученный таким образом слиток золота не является химически чистым. Для того чтобы получить химически чистое золото надо сначала определить пробу полученного слитка, а затем его аффинировать.

5.2.2. Химический способ извлечения золота из электролита

При химическом способе регенерации золота из электролита определяют кислотность с помощью индикаторной бумаги. После достижения pH 9-10 в этот электролит добавляют порциями раствор боргидрида натрия (соль борной кислоты) в соотношении 1:1 с находящимся в растворе золотом. Раствор нагревают до температуры 70-80°C в течение 2-3 часов. После разложения боргидрида натрия, что видно по прекращении газовыделения и коагуляции осадка (объединение мелких частиц осадка в крупные), раствор охлаждают, и осадок отфильтровывают через фильтровальную бумагу. Осадок на фильтре промывают в 5%-ном растворе серной кислоты, затем 2-3 раза в горячей воде до нейтральной реакции, затем высушивают и прокаливают в муфельной печи при температуре 600-700°C в течение 1-1,5 часов и сплавляют.

Золото частично оседает в промывочных ваннах и в депассивирующем растворе; оттуда его также необходимо извлечь. Для извлечения золота из депассивирующего раствора ее переливают в термостойкую посуду и медленно нагревают при температуре 60-70°C до полного прекращения выделения пузырьков газа. Затем раствор кипятят в течение 15-20 мин; осадок фильтруют и промывают в горячей воде, сушат и прокаливают в муфельной печи при температуре 600-700°C в течение 1-1,5 часов. Прокаленный осадок сплавляют или присоединяют к катодным остаткам и сплавляют вместе. Полученный слиток проверяют на пробу.

5.3. Извлечение золота из промывочных вод

Вода, используемая для промывки изделий после электрохимической полировки и после золочения, а также воды после полировки и мытья рук содержит золото в виде мелкой суспензии. Эти воды в ювелирной промышленности собирают для извлечения золота, находящегося в них. Содержание золота в промывочных ваннах после золочения обычно колеблется от 250-1мг/л.

Промывочную воду сливают в стеклянные емкости и дают некоторое время отстояться. Затем в эти емкости добавляют железный купорос или гашенную известь, которые способствуют быстрому образованию ила. Воду сливают и оставшийся ил обжигают. Затем обожженный ил смешивают с древесными опилками и плавят в тигле.

В ювелирном производстве для извлечения золота платины и серебра из промывных вод проводят фильтрование через колонки, заполненные ионообменными смолами (анионитными), которые адсорбируют золото и серебро. После фильтрования смолу сжигают, а из золы извлекают золото с помощью "царской водки" с последующим осаждением его.

5.4. Извлечение золота из позолоченных предметов

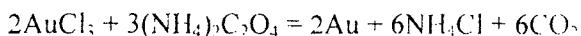
Покрытия из золота и его сплавов удаляют электролитическим или химическим способом.

Электролитический способ. Покрытия из золота на меди и латуни удаляют в соляной кислоте. Позолоченные предметы подвешивают к положительному электроду (аноду) и опускают в ванну с раствором соляной кислоты (50 г/л) при анодной плотности тока 0,1-1 А/дм². В качестве катода применяют листовой свинец. Напряжение должно быть 4-5 В. Золото осаждается на катоде.

Для снятия золотых покрытий с позолоченных предметов в качестве электролита можно также использовать серную кислоту (плотность 1.82-1.84 г/см³) при плотности тока 3-7 А/дм².

Химический способ. Для химического удаления золота позолоченные предметы опускают в раствор, состоящий из смеси концентрированной серной и соляной кислоты в соотношении 1000 г серной кислоты, 250 г соляной кислоты и небольшого количества азотной кислоты. Предметы держат в смеси серной и соляной кислот при температуре 60-70°C, добавляя небольшими порциями азотную кислоту, до тех пор, пока протекает реакция. Золото переходит в раствор.

Самый простой способ снятия золотого покрытия с деталей – растворить золото в "царской водке", а из образовавшего хлористого золота получить металлическое золото при помощи шавелекислотного аммония по реакции



Для коагуляции золота раствор кипятят в течении 10 –15 минут. Полученный металл после фильтрации отмывают.

5.5. Извлечение серебра из отработанного электролита золочения

Для извлечения золота из отработанных цианидных ванн к использованному электролиту добавляют цинковую пыль в количестве 10 г/л. Оставляют ванну на 10 дней, периодически помешивая. На десятый день осадок отстаивают и проверяют раствор на содержание золота. Для этого в стеклянный стакан наливают немного хлорида олова и соляной кислоты. Затем в этот раствор добавляют несколько капель раствора золочения. Если раствор окрашивается в красный цвет, то в нем содержится золото. Если цвет не меняется, то в ванне не содержится золото и раствор можно слить. Осадок высушивают и проводят аффинаж.

5.6. Извлечение золота из шлифов

Шлифами называют продукты (отходы) финишной обработки изделий из драгоценных металлов. В процессе полирования ювелирных изделий получаются отходы (шлифы), которые содержат драгоценные металлы.

Извлечение драгоценных металлов из шлифов проводят по следующей схеме:

1) собранный шлиф прожигают на медленном огне в железной или чугунной посуде, для удаления войлока, стеарина и жирных кислот;

2) прожженный шлиф помешают в огнеупорную посуду, заполняя 1/3 объема, и наливают «царскую водку» до покрытия поверхности шлифов. Полученный раствор подогревают на медленном огне до прекращения выделения газов.

Следующий этап состоит в извлечении золота из полученного раствора:

1) сосуд с раствором отстаивают 20-25 минут, затем сливают верхний слой жидкости в другую посуду (сборник);

2) оставшийся шлам промывают в горячей воде, а раствор опять отстаивают и сливают в отстойник. Проделывают эту процедуру до полного изъятия золота из шлама. Чтобы узнать осгались ли золото в шламе, его проверяют на реакцию с помощью гидразингидрата. Для этого растворяют гидразингидрат в дистиллированной воде в соотношении 1:10. Узкую полоску фильтровальной бумаги смачивают этим раствором и опускают его на 1-2 с в оставшийся после промывки раствор со шламом. Если фильтровальная бумага не меняет цвета, то золота в отходе нет. Если цвет бумаги меняется от коричневого до светло-синего цвета, то в шламе содержится золото, которое необходимо изъять;

3) Собранный раствор в сборнике нагревают до 70-80°C, затем небольшими порциями приливают холодный раствор гидразингидрата (1:10). Окончание полного осаждения золота проверяется так же, как выше (п. 2). Для осаждения золота из раствора можно использовать солянокислый или сернокислый гидразин в виде порошка. Для этого порошок растворяют в воде с избытком и используют его так же, как гидразингидрат;

4) Полученный раствор в сборнике кипятят 10 - 15 минут для коагуляции;

5) Жидкость сливают, а осадок три - четыре раза промывают горячей водой;

6) После этого полученный осадок (металл) сушат, прессуют и плавят в плавильной печи.

5.7. Извлечение серебра из серебряного лома

Серебросодержащие изделия помещают в химический стакан и заливают концентрированной азотной кислотой (2 см³ кислоты на 1г лома). Подогревая стакан с раствором, растворяют металл. Если металл не растворился, доливают немного азотной кислоты. После растворения серебра получают нитрат серебра и соли металлов. Разбавляют полученный раствор дистиллированной водой 1:5. Из разбавленного раствора осаждают хлорид серебра, вводя малыми порциями соляную кислоту постоянно перемешивая стеклянной палочкой. Раствор над осадком осторожно сливают.

Для восстановления серебра до металла хлорид серебра заливают разбавленной соляной кислотой 1:3(4), загружают гранулированный цинк примерно в трехкратном избытке, перемешивают и оставляют на несколько часов. В течение этого времени серебро из раствора осаждается в виде металла, представляющего собой светло-серый порошок. Его промывают водой и расплавляют в муфельной печи.

5.8. Извлечение серебра из отработанного электролита серебрения

Извлечение серебра из цианистых, щелочных электролитов проводят путем введения цинковой пыли или стружки в количестве 3-4-раза превышающем по весу предположительного содержание серебра в ванне. Через несколько дней проверяют раствор на содержание серебра. Для этого капают несколько капель серной печени в пробирку с раствором, если раствор темнеет, то в растворе еще содержится серебро. Если раствор остается светлым, то серебра в нем нет. Раствор сливают, а осадок промывают. Затем в ванну с осадком добавляют разбавленную серную кислоту для удаления цинка. Оставшийся осадок промывают водой, высушивают и расплавляют в муфельной печи.

5.9. Техника безопасности при работе в гальванической мастерской

Ювелиры в своей работе в гальванических мастерских подвержены воздействию весьма вредных и токсичных соединений. К таким вредным и токсичным материалам относятся кислоты, цианды, щелочи, металлы, и другие химикаты.

5.9.1. Кислоты

Для удаления выделяющихся при реакции с применением кислот токсичных газов работы надо проводить в мощных вытяжных шкафах.

Соляная кислота действует раздражающе на слизистую оболочку дыхательных путей и глаз. Сильное действие соляной кислоты вызывает катар дыхательных путей, а также появление нарывов в носовой перегородке. В случае попадания соляной кислоты в пищевод (и далее) может наступить прободение желудка, кишечника.

Серная кислота приводит к химическому и тепловому ожогу кожи. Вдыхание паров серной кислоты вызывает сильное раздражение слизистых оболочек. Серная кислота является обезжижающим соединением, приводящим при попадании на кожу к ее омертвлению. Медленное отравле-

ние сопровождается болями, общей слабостью, ослаблением сердечной деятельности, появлением симптомов астмы.

Азотная кислота приводит к очень болезненным ожогам, трудно и долго заживающим. Пары кислоты раздражают слизистую оболочку глаз и дыхательных путей и могут вызвать конъюктивит и повреждение роговицы, воспаление легких и бронхов, а также отек легких.

Извиновая кислота очень токсична при вдыхании. Она вызывает на коже очень тяжелые и трудно заживающие ожоги, очень вредно влияет на зрение.

При приеме внутрь любой кислоты развивается химический ожог полости рта, глотки, пищевода, желудка. Проявляется резкой болью в полости рта, по ходу пищевода, в желудке, рвотой с примесью крови, пищеводно-желудочным кровотечением. Механическая асфиксия в связи с ожогом и отеком горлани. До приезда «Скорой помощи» необходимо промывание желудка холодной водой через зонд, смазанный растительным маслом.

5.9.2. Цианидные растворы

Цианидные соединения поглощаются через дыхательные пути, пищевод и кожу. При остром отравлении наступает поражение дыхательных путей в течение нескольких секунд, которое смертью. При легком отравлении происходит раздражение слизистых оболочек, появляется конъюктивит, боль в висках и общая слабость. При замедленных отравлениях наступают изменения в крови, появляется потливость, снижается кровяное давление. При остром отравлении - резкая головная боль, тошнота, рвота, боль в животе, нарастание общей слабости, выраженная одышка, сердцебиение, психомоторное возбуждение, судороги, потеря сознания, кожные покровы ярко-розовые. При поступлении смертельных доз - судороги, резкий цианоз, острые сердечно-сосудистая недостаточность и остановка дыхания.

5.9.3. Основания

Едкий натр действует очень агрессивно на кожу. В особенности опасен, ожог глаз, которая может привести к повреждению глазного яблока и слепоте. Растворы едкого натра размягчают эпидерму, следствием чего является омертвление кожи. Аммиак поражает дыхательные органы, большая концентрация его приводит к сильной сердечной недостаточности.

5.9.4. Металлы

Свинец токсичен, действует на нервную систему и кровь. Острое отравление - явление редкое. Хроническое отравление приводит к малокровию. На деснах образуются свинцовые рубцы, наступает общее ослабление организма, человек худеет, теряет аппетит.

К типичным признакам начальной стадии отравления кадмием относится так называемое кадмиевое кольцо желтого цвета, образующееся на шейке зубов. Хроническое отравление вызывает головную боль, головокружение, боль в грудной клетке и кашель, портит зубы.

Частое соприкосновение с соединениями меди приводит к замедленному отравлению, проявляющемуся в общей усталости, кишечным заболеваниям, потере веса. Пыль меди вызывает так называемую медную горячку, характеризующуюся металлически сладковатым вкусом во рту, жжением слизистых оболочек, а также сухостью в горле.

Никель вызывает так называемую никелевую экзему у рабочих, обслуживающих никелевые ванны.

Ртуть и его соединения. При отравлении парами ртути наиболее выражены симптомы поражения верхних дыхательных путей, насморк. Через некоторое время развивается тяжелая токсическая пневмония и отек легких.

Материалы, применяемые в гальванотехнике.

Щелочи и кислоты

Наименование	Характеристика	Назначение
Едкий натр (NaOH) (гидроксид натрия)	Сода каустическая – плавленая кристаллическая масса. Уд. вес 2,02, растворимость в воде при 15-20°C 1088 г/л	Для химического и электрохимического обезжиривания. Входит в состав электролита для цинкования, кадмирования и серебрения
Едкий калий KOH (гидроксид калия)	Белая кристаллическая масса с фиолетовым оттенком, хорошо растворим в воде	Взамен NaOH может применяться для всех процессов
Сода кальцинированная Na_2CO_3 (углекислый натрий)	Белый кристаллический порошок. Уд. вес 2,5, растворимость в воде при 15-20°C 6000 г/л	Для химического и электрохимического обезжиривания цветных металлов и стали. Входит в состав электролита для серебрения и золочения
Аммиак водный NH_4OH	Жидкость с характерным резким запахом.	Применяется для подщелачивания растворов
Жидкое стекло Na_2SiO_3	Жидкость серого цвета, вязкая, полупрозрачная. Уд. вес 1,5	Входит в состав электролитов химического и электрохимического обезжиривания
Азотная кислота (HNO_3)	Жидкость желтого цвета с острым запахом; растворяет большинство металлов, вызывает ожоги, воспламеняет органические вещества; пары ядовиты.	Для травления сплавов золота. Входит в состав «царской водки»
Борная кислота (H_3BO_3)	Кристаллическое вещество; принадлежит к числу очень слабых кислот; растворимость в воде при 15-20°C 40 г/л	Для электрохимической полировки серебра
Кислота соляная (HCl)	Едкая бесцветная жидкость с острым запахом (раствор газообразного хлористого водорода в воде); пары ядовиты. Уд. вес 1,19	Применяется для приготовления отбеливающих растворов и «царской водки»
Кислота серная (H_2SO_4)	Едкая бесцветная жидкость; обугливает органические вещества, вызывает ожоги; пары ядовиты. Уд. вес 1,84	Применяется для приготовления отбеливающих растворов. Для электрохимического полирования
Ортофосфорная кислота (H_3PO_4)	Вязкая бесцветная жидкость. Хорошо растворяется в воде. Не ядовита. Уд. вес 1,6	Применяется для приготовления электролитов родирования ювелирных изделий. Входит в состав электролитов электрохимического полирования
Венская известь (CaO)	Обожженная известь или доломит	Используются для обезжиривания черных и цветных металлов.

Наименование	Характеристика	Назначение
Тринатрийфосфат (Na ₃ PO ₄ ·H ₂ O)	Белый кристаллический порошок; растворимость в воде 95 г/л	Входит в состав растворов для химического и электрохимического обезжиривания черных и цветных металлов
Хромовый ангидрид (CrO ₃)	Плавленая кристаллическая масса вишнево-красного цвета, растворимость в воде 625 г/л	Входит в состав электролитов хромирования и электрохимического полирования

Приложение 2

Соли и другие химикаты, применяемые при покрытии металлов

Элементы и их соединения	Характеристика	Назначение
Азотнокислое серебро (AgNO ₃)	Бесцветные кристаллы ромбической формы, растворимость в воде до 600 г/л	Применяется для получения комплексных солей серебра во всех электролитах серебрения
Бура (Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O)	Крупные бесцветные кристаллы, легко выветривающиеся с поверхности в сухом воздухе с образованием вредной пыли	Применяется в качестве флюса при пайке и плавке драгметаллов
Гидразин (N ₂ H ₄)	Бесцветная жидкость	Применяется при очистке золота методом рафинирования
Дицианоаурат калия (K[Au(CN) ₂])	Белый или слегка желтоватый кристаллический порошок стабилен на воздухе и не разрушается на свету	Применяется для приготовления электролита золочения
Дицианоаргентат калия (K[Ag(CN) ₂])	Белый или слегка желтоватый кристаллический порошок	Применяется для приготовления электролита серебрения
Индий (In)	Металл	Применяется для приготовления припоя при изготовлении ювелирных изделий
Натрий азотисто-кислый (NaNO ₂)	Белый мелкокристаллический порошок, хорошо растворимый в воде	Применяется для химического оксидирования (воронения) черных металлов и для консервации водными растворами
Карбонат калия (поташ) (K ₂ CO ₃)	Соль угольной кислоты легко растворяется в воде.	Применяют в качестве флюса и как составную часть флюса при плавке драгоценных металлов
Карбонат натрия (Na ₂ CO ₃)	Сода – соль углекислой кислоты. Белый порошок, хорошо растворяется в воде	Применяется для приготовления обезжиривающих и моющих растворов, а также для нейтрализации действия кислот
Никель сернокислый (NiSO ₄ ·7H ₂ O)	Кристаллы темно-зеленого цвета: растворимость без подогрева до 300 г/л	Применяется для составления сернокислых электролитов никелирования
Медный купорос (CuSO ₄ ·5H ₂ O	Кристаллическое вещество синеголубого цвета	Применяется для приготовления электролита меднения и оксидирования

Элементы и их соединения	Характеристика	Назначение
Натрий (Na)	Огнеопасный серебристый металл; разлагает воду с выделением тепла, хранится в керосине или минеральном масле, загорается при температуре 500°C и растворении в воде	
Сернокислый натрий десяти-водный ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	Бесцветные кристаллы; растворимость без подогрева более 400 г/л	Применяется для повышения электропроводности никелевых и других электролитов
Магний сернокислый технический ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	Белые кристаллы; растворимость без подогрева более 300 г/л	Применяется для повышения электропроводности кислых электролитов
Свинец (Pb)	Мягкий металл; пыль и пары ядовиты	Применяется для определения пробы драгоценных металлов методом купелирования
Уксуснокислый натрий (CH_3CCNa)	Белый кристаллический порошок; растворимость в воде до 780 г/л	Входит в состав кислого раствора для химического никелирования и в щелочной электролит лужения
Силикат натрия (Na_2SiO_3)	Жидкое стекло. Является одной из составных частей электролитов золочения, родирования и серебрения.	Применяется как связующая при изготовлении шамотовых тиглей
Селитра натриевая (NaNO_3)	Соль азотной кислоты. При нагревании до температуры плавления золота, серебра и их сплавов селитра разлагается и образующийся при этом кислород взаимодействует с примесями и переводит их в оксиды	Применяется для очищения золота от примесей
Селитра калиевая (KNO_3)		Применяется для очищения золота от примесей
Йодистый калий (KJ)	Бесцветные кристаллы, растворимость в воде до 550 г/л	Применяется для составления нецианистого электролита серебрения.
Щавелевая кислота ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)	Бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде	Применяется для составления щавелевокислого электролита анодного оксидирования алюминия
Железный купорос ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	Кристаллы светло-зеленого цвета, хорошо растворимые в воде	Для электролита железнения и для обезвреживания цианистых растворов и электролитов
Сульфит натрия ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	Бесцветные кристаллы, растворимость в воде до 250 г/л	При отсутствии цианистой меди применяется для составления медных цианистых электролитов
($\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_2$)	Растворяется в концентрированной серной кислоте	Является основой для приготовления электролита родиривания
Сегнетова соль ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$)	Бесцветный кристаллический порошок, хорошо растворимый в воде	Применяется при составлении цианистых медных электролитов для устранения пассивирования анодов

Элементы и их соединения	Характеристика	Назначение
Тиомочевина ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$)	Белый кристаллический порошок, хорошо растворимый в воде	Применяется для электрохимической полировки золота, а также как блескобобразователь в сернокислых электролитах для меднения
Хлористый натрий (NaCl)	Поваренная соль	Применяется для очистки изделий от различных загрязнений. является составной частью флюсов при плавке
Хлорное золото (AuCl_3)	Соль соляной кислоты	Применяется для приготовления электролита золочения и пробирного реактива
Гипофосфит натрия ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	Белый кристаллический порошок, растворимость в воде до 300 г/л	Применяется в растворах химического никелирования
Хлористый аммоний (NH_4Cl)	Белый кристаллический порошок; растворимость в воде 300г/л	Входит в состав щелочного раствора для химического никелирования
Хлористый никель ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	Кристаллы светло-зеленого цвета; растворимость до 400 г/л	Для растворов химического никелирования, а также для некоторых электролитов при гальваническом никелировании
Хромпик или дихромат калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)	Белый кристаллический порошок, растворимость в воде выше 900 г/л	Для пассивирования цинковых и кадмииевых покрытий и оксидных пленок на алюминии
Железистосинеродистый калий ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)	Кристаллы светло-желтого цвета, растворимость выше 200 г/л	Применяется для составления нецианистых электролитов серебрения и золочения
Сернокислый цинк технический ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	Применяется для раскисления расплава при литье	Входит в состав сернокислого электролита цинкования и электролита черного никелирования
Фтористый натрий (NaF)	Белый порошок, растворимость в воде до 600 г/л; весьма ядовит	Для электролитов блестящего никелирования и солянокислого электролита лужения
Цианистая медь (CuCN)	Желтоватый порошок, нерастворимый в воде, растворим в цианистом натрии; весьма ядовит	Применяется для составления и корректировки медных цианистых электролитов
Цианистый натрий (NaCN)	Кристаллическое очень ядовитое вещество. Легко растворяется в воде	Применяется для составления всех цианистых электролитов, кроме серебрения и золочения
Цианистый калий (KCN)	Белый порошок растворимость в воде до 700г/л; ядовит	Применяется для приготовления электролитов золочения, серебрения и электрохимического полирования

Символ элемен- та	Металл	% содержания металла				Температура плавления °C	Удельный вес
		Au	Ag	Cu	Zn		
Ni	Никель					100Ni	1455
Sn	Олово					100Sn	232
Pd	Платиний					100Pd	1549
Pt	Платина					100Pt	1774
Ag	Серебро					100Ag	961
927	Серебро стерлин- говое	92,7	7,5			920	10,4
Ti	Титан					100Ti	1800
Zn	Цинк				100	419	7,1

Физические свойства металлов и сплавов

Символ элемента	Металл	% содержания металла				Температура плавления, °C	Удельный вес
		Au	Ag	Cu	Zn		
Al	Алюминий					100Al	660
Sb	Сурьма					100Sb	631
Bi	Висмут					100Bi	271
	Латунь		70	30			954
	Томпак		88	12			1030
	Бронза		96			4Sn	1060
Cd	Кадмий					100Cd	321
Cr	Хром					100Cr	1890
Cu	Медь		100				8,9
Au	Золото	100					19,3
920	Золото -22К желтый	92	4	4			17,3
750	18К желтый	75	15	10			15,5
750	18К желтый	75	12,5	12,5			15,5
750	18К зеленый	75	25				15,6
750	18К розовый	75	5	20			15,5
750	18К белый	75			25Pd		15,7
580	14К желтый	58	25	17			13,4
580	14К зеленый	58	35	7			13,6
580	14К красный	58	10	32			13,4
580	14К белый	58			42Pd		13,7
Fe	Железо					100Fe	1535
Pb	Свинец					100Pb	327
Cd	Кадмий					100Cd	320
Co	Кобальт					100Co	1490
Mg	Магний					100Mg	651
							1,7

Список рекомендуемой литературы

1. Халилов И.Х., Халилов М.И. Ювелирное литье. Саратов, 2002.
2. Попиков Л. Я. Электрическая и ультразвуковая обработка. М., 1960.
3. Бреноль Э. Теория и практика ювелирного дела. Л., 1982.
4. Ямпольский А. М., Ильин В. А. Краткий справочник гальванотехника. Л., 1981.
5. Ковалева Л. А. и др. Материалы ювелирной техники. М., 2000.
6. Гутов Л. А. Литье по выплавляемым моделям. Л., 1974.
7. Мелашенко Н. Ф. Гальванические покрытия благородными металлами. М., 1993.
8. Малышев В. М., Румянцев Д. В. Золото. М., 1979.
9. Марченко В. И. Ювелирное литье. М., 1992.
10. Жаке И. Электрохимическое и химическое полирование. М., 1959.
11. Гороновский И. Т. и др. Краткий справочник по химии. Киев, 1987.
12. Новиков В.П., Павлов В.С. Изготовление ювелирных изделий. СПб., 1993.
13. Отступник И. А. Энциклопедия кладоискателя. СПб., 1998.
14. Сухарев А. В. Справочная книга мастера-любителя. Минск, 1998.
15. Бастанов В.Г. 300 практических советов. М., 1993.
16. Гутов Л. А., Никитин М. К. Справочник по художественной обработке .
5., 1995.
17. Карел Тойбл. Ювелирное дело. М., 1982.
18. Прекрасное своими руками. / Составитель С. Газорян. М., 1987.
19. Tim McGreight. The complete metalsmith. Massachusetts, U.S.A., 1991.
20. Круzenштерн И.А. Гальванотехника драгоценных металлов. М., 1974.
21. Гаврилов И. П., Юдина А.К. Покрытия драгоценными и редкими металлами. М., 1980.
22. Селиванкин С. А. и др. Технология ювелирного производства. Л., 1978.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
Глава 1. Основные понятия гальванотехники.....	4
1.1. Законы Фарадея	4
1.2. Основные параметры электролиза	4
1.3. Определения площади поверхности изделий.....	6
1.4. Приготовление растворов для гальванических ванн.....	7
1.5. Ванны для гальванических операций	8
1.6. Промывка	9
1.7. Плотность растворов	10
1.8. Кислотность растворов	10
Глава 2. Предварительная обработка поверхности металла перед нанесением покрытия.....	12
2.1. Процесс осаждения металла из электролитов.....	12
2.2. Выбор материала анода.....	13
2.3. Формы электродов.....	13
2.4. Гальванические покрытия изделий методом натирания.....	14
2.5. Подготовка поверхности изделий под покрытия.....	16
2.5.1 Голтование	16
2.5.2. Крацевание	17
2.5.3 Механическое полирование изделий	18
2.7. Ультразвуковая очистка.....	18
2.8. Декапирование	19
2.9. Электрохимическое обезжиривание	20
2.9.1 Химическое обезжиривание	20
Глава 3. Способы химической и электрохимической обработки изделий из различных сплавов	21
3.1 Отбеливание и обработка поверхности изделий	21
3.2. Химическое и электрохимическое полирование	22
3.2.1. Химическое полирование	22
3.2.2. Электрохимическое полирование	23
3.3. Электрохимическое полирование переменным током.....	24
3.4. Электрохимическое полирование черных и цветных металлов.....	24
3.5. Электролимическое полирование меди и ее сплавов	25
3.6. Электрохимическое полирование никеля и ее сплавов	25
3.7. Электрохимическое полирование хромокобальтовых сплавов (КХС)	26
3.8. Электрохимическое полирование изделий из сплавов золота	26
3.8.1. Электрохимическое полирование изделий из сплавов золота в электролите на основе цианистого калия	26
3.8.2 Электрохимическое полирование изделий из сплавов золота в нецианистых электролитах	27
3.9. Электрохимическое полирование изделий из сплавов серебра	28
3.9.1 Электрохимическое полирование изделий из сплавов серебра в растворах электролита на основе цианистого калия	28
3.9.2 Электрохимическое полирование изделий из сплавов серебра в нецианистых электролитах	29
3.10. Художественная отделка изделий из серебра	29
3.10.1 Химическое оксидирование серебра	29
3.10.2. Электрохимическое оксидирование серебра	29
3.10.3. Чистка изделий из серебра.....	30
3.11. Чернение серебра.....	30
3.11.1. Рецепты для изготовления черни	30
3.11.2. Современный способ приготовления черни	31
3.11.3. Наложение черни	31
Глава 4. Гальванические покрытия благородными металлами.....	32
4.1 Золочение в цианистых ваннах	32
4.1.1. Гальванические покрытия сплавов золота	35
4.2. Золочение в нецианистых ваннах	37

4.2.1. Слабокислые ванны.....	39
4.3. Технология золочения.....	39
4.4. Причины возможных дефектов при золочении	40
4.5. Серебрение	40
4.5.1. Цианистые электролиты серебрения	40
4.5.2. Сплав серебро-палладий	41
4.6. Нецианистые электролиты серебрения	42
4.7. Химическое серебрение	43
4.8. Палладирование	44
4.9. Платинирование	45
4.10. Родирование	45
4.10.1. Фосфорнокислый электролит родирования	46
Глава 5. Извлечение золота из покрытий отработанных растворов и отходов.....	47
5.1. Извлечение золота из лома методом рафинирования	47
5.2. Регенерация золота из отработанных растворов электрохимической полировки	47
5.2.1. Электрохимический способ извлечения золота из электролита	48
5.2.2. Химический способ извлечения золота из электролита	48
5.3. Извлечение золота из промывочных вод.....	49
5.4. Извлечение золота из позолоченных предметов	49
5.5. Извлечение серебра из отработанного электролита золочения.....	49
5.6. Извлечение золота из шлифов	49
5.7. Извлечение серебра из серебряного лома	50
5.8. Извлечение серебра из отработанного электролита серебрения	50
5.9. Техника безопасности при работе в гальванической мастерской	50
5.9.1. Кислоты	50
5.9.2. Цианидные растворы	51
5.9.3. Основания	51
5.9.4. Металлы.....	51
Приложения	52
Приложение 1	52
Материалы, применяемые в гальванотехнике. Щелочи и кислоты	52
Приложение 2	53
Соли и другие химикаты, применяемые при покрытии металлов	53
Приложение 3	56
Физические свойства металлов и сплавов.....	56
Список рекомендуемой литературы	58

Производственно-практическое издание

Халилов Ибрагим Халилович

Гальванотехника для ювелиров

Практическое пособие

Редактор В.А. Трушина

Технический редактор Л.И. Кадомцева

Корректор Ю.И. Астахова

В книге использованы фотографии из каталогов фирмы Rio Grande.

Подписано в печать 11.08.03.

Формат 60X84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Times.

Печать офсетная. Усл. печ. л. 6,97 (7,5). Уч. изд. 6,6 Тираж 2000. Заказ 127.

Издательство Саратовского государственного университета.

410012, Саратов, ул. Астраханская, 83.

Типография Издательства Саратовского государственного университета.

410012, Саратов, ул. Астраханская, 83.



ИЗДАТЕЛЬСТВО
САРАТОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА