

ЭЛЕКТРОЛИТЫ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО БРОНЗИРОВАНИЯ

В.Ю. Поляков

Приамурский государственный университет им. Шолом-Алейхема,
г. Биробиджан

В статье представлены результаты сравнительного анализа различных электролитов желтого и белого бронзирования: цианистых, оксалатного, фторборатного, сульфатного, пирофосфатного. Приведены результаты по получению гальванического покрытия белой бронзой на медной подложке из пирофосфатного электролита следующего состава: пятиводный кристаллогидрат сульфата меди 30-40 г/л, олова сульфат 20-30 г/л, безводный пирофосфат калия 300-350 г/л, трилон Б 20-40 г/л, гидрохинон 1-3 г/л, в качестве антиоксиданта.

Ключевые слова: бронза, электролит бронзирования, гальваническое покрытие.

ELECTROLYTES GALVANIC BRONZING

V.Yu. Polyakov

Sholom-Aleichem Priamursky State University,
Birobidzhan

The article presents the results of a comparative analysis of various electrolytes yellow and white bronzing: cyanide, oxalate, fluoroborate, sulfate, pyrophosphate. The results for obtaining plated white bronze on a copper substrate from pyrophosphate electrolyte with the following formulation: sulfate of copper, 30-40 g/l, tin sulfate 20-30 g/l, anhydrous potassium pyrophosphate 300-350 g/l of Trilon B 20-40 g/l, hydroquinone 1-3 g/l as antioxidant.

Keywords: bronze, the electrolyte of bronzing, plating.

В настоящее время используют не только термические сплавы, но и гальванические покрытия сплавами, которые получают из электролитов содержащих два или более различных по природе компонента. Так, в качестве декоративно-защитного покрытия, используется гальванический сплав, в состав которого входит 55 % меди и 45 % олова, - белая бронза, которая по внешнему виду подобна серебру. Такое гальваническое покрытие длительное время не тускнеет, обладает хорошей коррозионной стойкостью во многих средах (Синдеев, 2000).

Разность потенциалов меди и олова составляет 0,5 В, поэтому их сближение при совместном электролизе соединений возможно, при помощи комплексообразования. Осаждение гальванического покрытия сплавом, из электролита, содержащего различные металлы, стандартные электродные потенциалы которых сильно различаются, возможно, только если сблизить потенциалы восстановления комплексов этих металлов, например аквакомплексов (Поляков, 2017). Так, по литературным данным (Синдеев,

2000), первыми в электрохимической технологии электролитами бронзирования были цианистые. Электролит жёлтого бронзирования включал: натрия станат от 33 до 35 г/л, соль медноцианистую от 70 до 75 г/л, натрия цианид от 12 до 15 г/л, соду каустическую от 7 до 8 г/л. Рабочая температура электролита 65-70°C, плотность тока до 2-2,5 А/дм², выход по току 60%. Электролит белого бронзирования включал: натрия станат от 33 до 45 г/л, соль медноцианистую от 10 до 15 г/л, натрия цианид от 12 до 15 г/л, соду каустическую от 7 до 8 г/л. Рабочая температура электролита 65-70°C, плотность тока до 2-3 А/дм², выход по току 60-70%.

Однако, по мнению автора данной работы, использование вышеназванных цианистых электролитов бронзирования, в настоящее время, недопустимо, в силу их чрезвычайной опасности, и высокого риска использования по отношению к предполагаемому результату, - получению гальванического покрытия бронзой. Свободные цианиды являются технологически и экологически опасными веществами.

Поэтому, наиболее перспективно взамен цианистым электролитам бронзирования использовать более безопасные – оксалатные, фторборатные, сернокислые, пирофосфатные. В качестве анодов возможно использовать бронзу, медь и олово отдельно, медь и инертные аноды. Всё зависит от специфики процесса электролиза. Бронзовые аноды, в данном случае, склонны к пассивации, особенно при больших плотностях тока, более 1 А/дм². Для уменьшения этого процесса возможно добавление в электролизную ванну натрийкалиевого тартрата около 50 г/л.

В работе (Королева, 2011) приводится оксалатный электролит бронзирования, содержащий: сернокислую медь 20-25 г/л, сернокислое олово 3-10 г/л, борную кислоту 15-25 г/л, щавелевокислый аммоний 45-55 г/л, триэтаноламин 0,3-0,5 г/л, желатин 0,1-0,2 г/л. рН электролита 3,5-6. Температура электролита при электролизе 18-25°C. Катодная плотность тока 0,3–0,7 А/дм². Однако, этот электролит характеризуется слабой устойчивостью к окислению солей олова (II) кислородом воздуха. Вследствие этого, необходима систематическая корректировка и фильтрация электролита, что является определённой технологической трудностью. Да и плотность тока, при которой работает электролит, невысокая, что снижает его производительность. Также приводится фторборатный электролит бронзирования, содержащий: сернокислую медь 15-25 г/л, сернокислое олово 5-8 г/л, кислоту борную 10-30 г/л, формалин 1-5 г/л, фторид аммония 2-17 г/л, щавелевокислый аммоний 45-55 г/л. рН электролита 4,5-5,5. Температура электролита при электролизе 20°C. Катодная плотность тока 0,2–1,0 А/дм². Отличие этого электролита, от предыдущего, в основном в замене двух компонентов: триэтанолamina и желатина, выполняющего, вероятно, роль блескообразователя, на формалин и фторид аммония. Качество гальванического покрытия при электролизе из такого электролита возможно лучше. Но, не решается проблема устойчивости электролита на воздухе, при окислении двухвалентных солей олова. Замена

безопасного желатина, на вещество второго класса опасности, - формалин, также не может вызвать одобрения.

По (Синдеев, 2000) известен сульфатный электролит бронзирования содержащий следующие компоненты: сернокислую медь 30-50 г/л, сернокислое олово 30-50 г/л, фенол 5-10 г/л, желатин 1,5-3,0 г/л, серную кислоту 50-100 г/л, тиомочевину 0,0005 г/л. рН электролита 3,5-6. Температура электролита при электролизе 18-25°C. Анодная и катодная плотность тока 0,5–1,0 А/дм².

Вышеперечисленные особенности использования перечисленных электролитов бронзирования являются технологическими трудностями, исключить которые, по предположению автора данной работы, возможно применяя пирофосфатный электролит бронзирования. Его использование увеличит как стабильность самого электролита, не прибегая к применению опасных цианистых соединений, так и позволит предохранить переход двухвалентного олова в четырехвалентное.

В проделанной автором работе была поставлена серия экспериментов по нахождению наиболее оптимального состава пирофосфатных электролитов бронзирования, а также режимов электролиза. В качестве подложек была использована красная медь марки М1. Непосредственно перед электролизом медная подложка шлифовалась, полировалась, и проходила стадии подготовки, описанные в работе (Синдеев, 2000). Например, после экспериментального подбора компонентов при электролизе, состав пирофосфатного электролита желтого бронзирования может быть таким: пятиводный кристаллогидрат сульфата меди 30-40 г/л, олова сульфат 20-25 г/л, безводный пирофосфат калия 300-350 г/л, трилон Б 20-40 г/л, гидрохинон 1-3 г/л, в качестве антиоксиданта. Необходимо интенсивное перемешивание электролита при электролизе, и поддержание рН в диапазоне 8-8,5. Температура электролита при электролизе 18-25°C. Плотность тока 0,5–1,5 А/дм².

Состав пирофосфатного электролита белого бронзирования, например, может быть таким: пятиводный кристаллогидрат сульфата меди 0,5-5 г/л, олова сульфат 30-35 г/л, безводный пирофосфат калия 270-300 г/л, трилон Б 20-30 г/л, гидрохинон 1-3 г/л, в качестве антиоксиданта. Интенсивное перемешивание. рН=8-8,5. Температура электролита приготовленного на дистиллированной воде 55-85°C. Плотность тока 0,5–1,5 А/дм². Промывку изделий с гальваническим покрытием, в целях экономии дистиллированной воды, можно проводить в гиперумягчённой воде приготовленной очисткой на ионообменных смолах, по методу описанному в работе (Поляков, Ревуцкая, Суриц, 2016).

Список литературы

Королёва Г.В. Покрытие бронзой (бронзирование) // Секреты гальваники от Галины Королёвой. 2011. URL: <http://blog.tep-nn.ru/?p=1865> (дата обращения: 18.08.2017).

Поляков В.Ю. Гальваническое покрытие белой бронзой и электролиты бронзирования // Вестник ПГУ им. Шолом-Алейхема. 2017. № 3 (28). С. 71-79.

Поляков В.Ю., Ревуцкая И.Л., Суриц О.В. Усугубление дефицита кальция и магния в питьевой воде Биробиджана при ионообменной деферризации // Экология человека. 2016. № 9. С. 3-9.

Синдеев Ю.Г. Гальванические покрытия. Ростов н/Д: Феникс, 2000. 256 с.