



УКРАЇНА

(19) UA (11) 4225 (13) U

(51) 7 C25D3/58

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

(54) ЕЛЕКТРОЛІТ БРОНЗУВАННЯ

1

2

(21) 2004031966

(22) 17 03 2004

(24) 17 01 2005

(46) 17 01 2005, Бюл. № 1, 2005 р.

(72) Байрачний Борис Іванович, Майзеліс Антоніна  
Олександрівна, Трубнікова Лариса Валентинівна,  
Тканов Дмитро Олексійович(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"(57) Електроліт бронзування, що містить міді бор-  
фторид, олова борфторид і борфтористоводневу  
кислоту, який відрізняється тим, що він додатко-во містить кобальту етилендіамінтетраацетат і  
трилон Б при наступному співвідношенні компонентів (г/дм<sup>3</sup>)

міді борфторид (у перерахуванні на метал)	20-25
олова борфторид (у перерахуванні на метал)	80-100
кобальту етилендіамінтетраацетат (у перерахуванні на метал)	4-5
борфтористоводнева кислота	40-70
трилон Б	8-10

Корисна модель відноситься до області гальваностегії, зокрема, до електрохімічного осадження блискучих покриттів сплавом мідь-олово складу «жовта» бронза і може бути використай в практиці гальванічних цехів при декоративній обробці виробів, для захисту від корозії, у тому числі і сталевих виробів у киплячій прісній воді, а також для надання антифрикційних, оптичних і ін властивостей поверхні виробів

Відомі електроліти бронзування, що містять іони міді у вигляді ціаніду й олово у вигляді станату [1] Вони дозволяють осаджувати покриття як "жовтою" (10-20% олова), так і "білою" (40-45% олова) бронзою. Однак вони отруйні, швидкість осадження покриттів недостатньо висока, а електроліт дуже чутливий до нагромадження двовалентного олова, що негативно позначається на якості покриттів

Відомі і більш екологічно чисті електроліти - фенолсульфонові, сульфатні, сульфаматні, перхлоратні, триполіфосфатні, пірофосфатні і борфтористоводневі [2] Однак швидкість нарощування компактних покриттів з них невисока (до 3А/дм<sup>2</sup>, більш високу густину струму застосовують для осадження дисперсних покриттів), з них не виходить осаджувати товсті (0,1-1мм) покриття сплавом, однорідним по складу. Електроліти хімічно нестабільні через постійне окислення іонів двовалентного олова до чотирьохвалентного, наслідком чого є погіршення якості покриттів з пірофосфатних, триполіфосфатних і фенолсульфонової можна

осаджувати бронзові покриття на сталь (міцність зчеплення при цьому не завжди досить висока), із сульфатних, сульфаматних і перхлоратних - не можна, через високу швидкість контактної витиснення міді сталеву основою з борфтористоводневих електролітів осаджують на сталь покриття тільки «білою» бронзою

Найбільш близьким технічним рішенням є електроліт бронзування, що містить 5г/дм<sup>3</sup> міді (в перерахуванні на метал), 15г/дм<sup>3</sup> олова (в перерахуванні на метал), 120мл/л 47%-ий борфтористоводневої кислоти і 0,01г/дм<sup>3</sup> тіомочевини [3] З цього електроліту при катодній густині струму 1-2а/дм<sup>2</sup> осаджується сплав зі вмістом міді 80-90% ("жовта бронза") Однак він дає можливість одержувати тільки напівблискучий осад сплаву, тоді як більш високою корозійною стійкістю, нечутливістю до "хапання" руками володіють блискучі покриття. Крім того, відомий електроліт має низьку продуктивність, оскільки катодна густина струму не перевищує 2А/дм<sup>2</sup>. Мідні аноди при електролізі в ньому пасивуються, а покриття при їх використанні виходять нерівномірними і різотонними. Бронзові аноди погано розчиняються, а покриття при цьому осаджуються губчатими. Робота, що рекомендується, з олов'яними анодами приводить до надмірного нагромадження іонів олова в електроліті як за рахунок різниці в складі катодного й анодного матеріалу, так і за рахунок реакції контактної витиснення міді більш негативним оловом. Порушення співвідношення між концент-

(13) U

(11) 4225

(19) UA

раціями металів у розчині викликає зміну складу сплаву, що осаджується

Задачею, що вирішується даним винаходом, є розширення інтервалу робочих густин струму, стабільності електроліту і підвищення якості покриття за рахунок їх більш високого ступеня блиску, більш міцного зчеплення зі сталеву основою й однорідності за складом різних ділянок і шарів

В основу корисної моделі покладена задача створення електроліту на основі міді борфториду, олова борфториду і борфтористоводневої кислоти

Для рішення поставленої задачі запропоновано електроліт, що додатково містить кобальту етилендіамінтетраацетат і трилон Б при співвідношенні компонентів (г/дм<sup>3</sup>)

міді борфторид (у перерахуванні на метал)	20-25
олова борфторид (у перерахуванні на метал)	80-100
кобальту етилендіамінтетраацетат (у перерахуванні на метал)	4-5
борфтористоводнева кислота	40-70
трилон Б	8-10

Процес електроосадження здійснюють при кімнатній температурі, катодній густині струму 1-10А/дм<sup>2</sup> і співвідношенні поверхні анода і катода  $S_a : S_k = (2-4) : 1$  Аноди бронзові, складу одержуваних покриття

Електроліт готують у такий спосіб У борфтористоводневій кислоті, що відповідає загальному вмістові борфторидів в електроліті, розчиняють міді основний карбонат в кількості, еквівалентній сумарному вмістові іонів міді й олова в електроліті, потім вводять порошок олова в кількості, що відповідає вмістові олова в електроліті, відфільтровують витиснутий порошок міді В окремі порції води розчиняють будь-яку сіль кобальту, осаджують кобальту гідроксид натрію гідроксидом Наступного дня відмитий осад кобальту гідроксида вносять у розчин, що містить трилон Б (динатрійову сіль етилендіамінтетраацетатної кислоти) у кількості, що відповідає загальному вмістові кислотного залишку етилендіамінтетраацетатної кислоти в складі електроліту Уводять отриманий розчин кобальту етилендіамінтетраацетата і трилону Б в розчин, що містить міді борфторид, олова борфторид і борфтористоводневу кислоту Об'єм електроліту доводять до мітки

При сумісному використанні трилону Б і кобальту етилендіамінтетраацетату експериментально виявлена висока хімічна стабільність розчину, а також те, що умови електролізу, які створилися, дозволяють одержувати блискучі дрібнокристалічні, добре зчеплені зі сталлю покриття сплавом «жовта бронза» у широкому діапазоні густин струму

Спільне введення в електроліт трилону Б і кобальту етилендіамінтетраацетата необхідно для забезпечення хімічної стійкості електроліту, більш кращої розчинності мідних і бронзових анодів, а також сталості умов сумісного осадження міді й олова в часі й у широкому діапазоні густин струму завдяки створюваній при їх введенні рівноваги редокси реакцій і реакцій комплексоутворення в системі, що містить різновалентні іони купруму,

олова і кобальту Це дозволяє підвищити концентрації іонів металів в електроліті і, як наслідок, - підвищити допустимі густини струму, а також забезпечити однорідність по складу різних ділянок і шарів одержуваних покриття сплавом Крім того, при спільній присутності трилону Б і кобальту етилендіамінтетраацетата осаджуються блискучі покриття, збільшується поляризація при виділенні сплаву, що разом з високою швидкістю осадження забезпечує нанесення добре зчеплених зі сталлю покриття

У технічному плані відмінною рисою пропонованого винаходу є те, що електроліт додатково містить трилон Б і кобальту етилендіамінтетраацетат, тобто в електроліті знаходяться в рівновазі не тільки звичайні гідратовані різновалентні іони міді й олова, але й іони кобальту, що не розряджуються спільно зі сплавом, а також комплексні сполуки з кислотним залишком етилендіамінтетраацетатної кислоти

Відоме використання іонів кобальту у вигляді різних солей в електролітах, що містять олово Однак з цих сполук кобальт сумісно осаджується з оловом на катоді, а в пропонованому електроліті кобальт з етилендіамінтетраацетата не розряджується на катоді, а тільки разом із трилоном Б бере участь у хімічній рівновазі в розчині і впливає на виділення сплаву мідь-олово, знаходячись у прикатодному шарі

Відоме використання трилону Б як для осадження сплавів олова, так і для осадження сплавів міді, але не відомо його використання разом з кобальту етилендіамінтетраацетатом в борфтористоводневому електроліті для осадження сплаву мідь-олово А саме введення цих речовин в поєднанні, як виявлено експериментально, дозволяє досягти умов, які забезпечують таке співвідношення концентрацій сполук металів різної валентності, що досягається хімічна стійкість електроліту і соосадження міді й олова з утворенням сплаву складу "жовта" бронза з більш високою поляризацією й у широкому діапазоні густин струму, а також забезпечується дрібнокристалічність, однорідність і більш високий ступінь блиску покриття

Таким чином, розширення інтервалу робочих густин струму, підвищення стабільності електроліту і якості покриття, що досягається тільки при спільному введенні в електроліт додатково кобальту етилендіамінтетраацетата і трилону Б встановлено авторами вперше в процесі експериментів

При використанні концентрацій міді борфториду й олова борфториду менше приведених, знижується продуктивність процесу, при перевищенні концентрацій погіршується якість покриття При використанні борфтористоводневої кислоти концентрації менше 40 г/дм<sup>3</sup> погіршується хімічна стійкість електроліту, більш 70г/дм<sup>3</sup> - зменшується продуктивність процесу

Зменшення концентрацій трилону Б і кобальту етилендіамінтетраацетата нижче нижньої межі приводить до погіршення хімічної стійкості електроліту При концентраціях цих компонентів, що перевищують верхню межу, знижується однорідність покриття за складом

Тобто, наявність в електроліті додатково введених кобальту етилендіамінтетраацетата в кон-

центрації (у перерахуванні на метал)  $4-5\text{г/дм}^3$  і трилона Б в концентрації  $8-10\text{г/дм}^3$  є істотно необхідним для роботи електроліту

Таким чином, порівняння технічного рішення, що заявляється, із прототипом і інших технічних рішень дозволяє зробити висновок про відповідність способу, що заявляється, критеріям "новизна" і "істотні відмінності"

Приклад 1 (див табл) Осадження сплаву здійснюють з електроліту що містить  $5\text{г/дм}^3$  міді (в перерахуванні на метал),  $15\text{г/дм}^3$  олова (в перерахуванні на метал),  $120\text{мл/л}$  47%-ий борфтористо-

водневої кислоти і  $0,01\text{г/дм}^3$  тиомочевини З цього електроліту осаджуються матові і напівблискучі покриття «жовтою бронзою», показники якості яких приведені в табл

Приклади 2-10 (див табл) Осадження сплаву здійснюють з електролітів складу ( $\text{г/дм}^3$ ) міді борфторид (в перерахуванні на метал) - 20-25 олова борфторид (в перерахуванні на метал) - 80-100, кобальту етилендіамінтетраацетат (в перерахуванні на метал) - 4-5, борфтористоводнева кислота - 40-70, трилон Б-8-10 Властивості електролітів і показники якості покриття приведені в таблиці

Таблиця

Склад електролітів ( $\text{г/дм}^3$ ) властивості електролітів якість покриття	Приклади									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Міді борфторид	5	22.5	25	20	30	5	22.5	22.5	22.5	22.5
Олова борфторид	15	90	100	80	120	15	90	90	90	90
Кислота борфтористоводнева	120мол/л	55	70	40	65	10	55	55	55	55
Кобальту етилендіамінтетра-ацетат	-	4.5	5	4	6	1	-	-	4.5	-
Трилон Б	-	9	10	8	12	2	-	-	-	9
Тиомочевина /	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Кобальту гідроксид (у перерахуванні на метал)	-	-	-	-	-	-	-	4.5	-	-
$D_{\text{кат}} / D_{\text{анод}} \text{ А/дм}^2$	1/2	7/9	8/10	6/8	10/15	1/2	-	-	2/4	1.5/3
Вихід за струмом %	65	98	97	95	93	98	-	-	99	99
Покриття після 5год електролізу Товщина мкм	грязно-рожеве не компактне	золотисте блискуче 540	золотисте блискуче 600	золотисте блискуче 480	золотисте дендрити по лериметри -	грязно-рожеве напівблискуче 120			грязно-рожеве не компактне	грязно-рожеве не компактне
Міцність зчеплення зі сталлю %*	0	100	100	100	75	53	-	-	36	67
Розчинення анодів	мідний	пасив	розчин	розчин	розчин	розчин	розчин	пасив	пасив	пасив
	оловяний	розчин	розчин	розчин	розчин	розчин	розчин	розчин	розчин	розчин
	бронзовий	пасив	розчин	розчин	розчин	розчин	розчин	пасив	пасив	пасив
Ступінь блиску покриття	у свіжо приготовленому електроліті	полублест	блискуче	блискуче	блискуче	Напівблискуче	Напівблискуче		Полублестящее	Матове
	після пропускання $60\text{А}^*\text{год/л}$	матове	блискуче	блискуче	блискуче	Напівблискуче	Напівблискуче	-	-	матове
Хімічна стабільність електроліту	Після 2 тижнів збереження електроліту	білий осад	прозорий	прозорий	прозорий	прозорий	мутний	білий осад	білий осад	мутний
	після 2 місяців збереження	жовтуватий осад	прозорий	прозорий	прозорий	мутний	білий осад	білий осад	білий осад	білий осад
Склад сплаву (Sn %) на пластині (з 3 з 7) розбірного катода [ячейки Хулла	ближня	5	14	10	15	9	дендрити	-	-	8
	середня	15	15	15	15	15	15	-	-	15
	далека	26	17	20	16	24	21	-	-	32
										43

\*Міцність зчеплення визначають часткою площі поверхні що невідшарувалася (%) після нагрівання протягом 2 годин при температурі  $170-180^\circ\text{C}$

В прикладах 1-10 вихід за струмом, характеристика товстих покриттів, осаджених на протязі 5 годин, міцність зчеплення зі сталлю, ступінь блиску і склад сплаву на розбірному катоді ячейки Хулла отримані при оптимальній густині струму ( $D_{k \text{ opt}}$ , див табл) на мідних зразках (окрім міцності зчеплення зі сталлю) Максимальна густина струму ( $D_{k \text{ max}}$ , див табл) - максимальна густина струму отримання компактних покриттів В електродітах по прикладах 7 і 8 покриття "жовтою" бронзою осаджуються тільки в потенціостатичних умовах

Таким чином, зіставлення даних, приведених у прикладах, показує, що пропонувані електроліти відрізняються кращою хімічною стійкістю і продуктивністю, а одержані покриття більш високим ступенем блиску, міцністю зчеплення зі сталлю основою й однорідністю за складом різних ділянок (різні пластини розбірного катода ячейки Хулла) і шарів (якість покриттів, що осаджувалися протягом 5 годин)

Більш висока хімічна стійкість електроліту, у порівнянні з відомими, спрощує обслуговування ванни, дозволяє забезпечити сталість складу одержуваних покриттів Збільшення в 3-5 разів верхньої границі густини струму в сполученні з високими виходами по струму (вище в 1,5 рази) дозволяє в 4-7 разів підняти продуктивність процесу Нормальне розчинення бронзових анодів сприяє сталості сполуки електроліту й одержува-

них покриттів, а мідного й олов'яних - надає можливість електрохімічного корегування складу електроліту по іонах металів, що спрощує обслуговування Більш висока міцність зчеплення покриттів зі сталлю основою, рівномірність за складом, а також можливість осадження товстих покриттів розширює асортимент деталей, що покриваються

Економічна доцільність використання пропонуваного електроліту обумовлена меншими витратами на корегування електроліту (хімікати, обслуговування), електроенергію (за рахунок більш високого виходу за струмом), а також можливістю заміни більш дорогих електролітів при осадженні блискучих покриттів на сталеві деталі й одержанні товстих покриттів

#### Джерела інформації

1 ГОСТ 9 047-75 Покрyтия металличеcкие и неметаллические неорганические Операции технологических процессов получения покрытий

2 В В Бондарь, В В Гринина, В Н Павлов Электроосаждение двойных сплавов (Итоги науки и техники) - 1979, т 16 - 329с

3 А Ф Иванов С А Гинцберг О некоторых возможностях интенсификации процесса электроосаждения меднооловянистых сплавов // Интенсификация электролитических процессов нанесения металлопокрытиями М МДНТП, 1970 - с 125-129