

Винахід 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/дм², 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 фенолсульфонових можна осаджувати бронзові покриття на сталь (міцність зчеплення при цьому не завжди досить висока), із сульфатних, сульфаматних і перхлоратних - не можна, через високу швидкість контактного витиснення міді сталевую основою. З борфтористоводневих електролітів осаджують на сталь покриття тільки "білою" бронзою.

Найбільш близьким технічним рішенням є електроліт бронзування, що містить 5г/дм³ міді (в перерахуванні на метал) 15г/дм³ олова (в перерахуванні на метал), 120мл/л 47%-ий борфтористоводневої кислоти і 0,01г/дм³ тіомочевини [3]. З цього електроліту при катодній густині струму 1-2А/дм осаджується сплав зі вмістом міді 80-90% ("жовта бронза"). Однак він дає можливість одержувати тільки напівблискучий осад сплавів, 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 2 А/дм². Мідні аноди при електролізі в ньому пасивуються, а покриття при їх використанні виходять нерівномірними і різнотонними. 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 контактного витиснення міді більш негативним оловом. Порушення співвідношення між концентраціями металів у розчині викликає зміну складу сплаву, що осаджується.

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

В основу винаходу покладена задача створення електроліту на основі міді борфториду, олова борфториду і борфтористоводневої кислоти.

Для рішення поставленої задачі запропоновано електроліт, що додатково містить етилендіамінтетраацетат кобальту і трилон Б при співвідношенні компонентів (г/дм³):

міді борфторид	
(у перерахуванні на метал)	20-25
олова борфторид	
(у перерахуванні на метал)	80-100
кобальту зтилендіамінтетраацетат	
(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/дм² і співвідношенні поверхні анода і катода S_а:S_к=(2-4):1. Аноди бронзові, складу одержуваних покриттів.

Електроліт готують у такий спосіб.

У борфтористоводневій кислоті, що відповідає загальному вмістові борфторидів в електроліті, розчиняють міді основний карбонат в кількості, еквівалентній сумарному змістові іонів міді й олова в електроліті, потім вводять порошок олова в кількості, що відповідає змістові олова в електроліті, відфільтровують витиснутий порошок міді. В окремій 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 трилона Б в розчин, що містить міді борфторид, олова борфторид і борфтористоводневу кислоту. Об'єм електроліту доводять до мітки.

При сумісному використанні трилона Б и 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 трилона Б и 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 створюваної при їх введенні рівноваги редокси реакцій і реакцій комплексоутворення в системі, що містить різновалентні іони міді, 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 покриттів сплавом. Крім того, при спільній присутності трилона Б и кобальту етилендіамінтетраацетата осаджуються блискучі покриття, збільшується поляризація при виділенні сплаву, що разом з високою швидкістю осадження забезпечує нанесення добре зчеплених зі сталлю покриттів.

У технічному плані відмінною рисою пропонуємого 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 пропонуємому 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 трилона 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 експериментальне, дозволяє досягти умов, що забезпечують таке співвідношення концентрацій сполук металів різної валентності, що забезпечує хімічну 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 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 трилона Б і кобальту етилендіамінтетраацетата 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 40г/дм³ погіршується хімічна стійкість електроліту, більш 70г/дм³ - зменшується продуктивність процесу.

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

Тобто, наявність в електроліті додатково введених кобальту етилендіамінтетраацетата в концентрації (у перерахуванні на метал) 4-5г/дм³ і трилона Б в концентрації 8-10г/дм³ 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. Таблицю.)

Осадження сплаву здійснюють з електроліту, що містить 5г/дм³ міді (в перерахуванні на метал) 15г/дм³ олова (в перерахуванні на метал), 120мл/л 47%-ий борфтористоводневої кислоти і 0,01г/дм³ тіомочевини. З цього електроліту осаджуються матові і напівблискучі покриття "жовтою бронзою", показники якості яких приведені в Таблиці.

Приклади 2-10 (див. Таблицю)

Осадження сплаву здійснюють з електролітів складу (г/дм³): 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.

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

Таким чином, зіставлення даних, приведених у прикладах, показує, що пропонований електроліт відрізняється кращою хімічною стійкістю і продуктивністю, а одержані покриття більш високим ступенем блиску, міцністю зчеплення зі сталеву основою й однорідністю за складом різних ділянок (різні пластини розбірного катода ячійці Хулла) і шарів (якість покриття, що осаджувалися протягом 5 годин).

Більш висока хімічна стійкість електроліту, у порівнянні з відомими, спрощує обслуговування ванни, дозволяє забезпечити сталість складу одержуваних покриття. Збільшення в 3-5 разів верхньої границі густин 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 одержуваних покриття, а мідного й олов'яних - надає можливість електрохімічного корегування складу електроліту по іонах металів, що спрощує обслуговування. Більш висока міцність зчеплення покриття зі сталеву основою, рівномірність за складом, а також можливість осадження товстих покриття розширює асортимент деталей, що покриваються.

Економічна доцільність використання пропонованого 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 покриття на сталеві деталі й одержанні товстих покриття.

Таблиця

Склад електролітів (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	120 мол/л	55	70	40	85	10	55	55	55	55
Кобальту етилендіамінтетраацетат	-	4,5	5	4	6	1	-	-	4,5	-

Трилон Б	-	9	10	8	12	2	-	-	-	9	
Помочевина	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Кобальту гідроксид (у перерахуванні на метал)	-	-	-	-	-	-	-	4,5	-	-	
Д _{к. орг.} , А/дм ² /Д _{к. атх.} , 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 5 год. електролізу; Товщина, мкм	грязно-рожеве, не компактне	золотисте, блискуче; 540	золотисте, блискуче; 600	золотисте, блискуче; 480	золотисте, дендрити по периметрі	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.	пасив.
	олов'яний	розчин.	розчин.	розчин.	розчин.	розчин.	розчин.	розчин.	розчин.	розчин.	розчин.
	бронзовий	пасив.	розчин.	розчин.	розчин.	розчин.	розчин.	пасив.	пасив.	пасив.	пасив.
Ступінь блиску покриття	у свіжопріготовленому електроліті	полу блест	блискуче	блискуче	блискуче	напів-блискуче	напів-блискуче			полу-блискуче	матове
	після пропускання 60А*год/л	матове	блискуче	блискуче	блискуче	напів-блискуче	напів-блискуче	-	-	матове	матове
Хімічна стабільність електроліту	Після 2 тижнів збереження електроліту	білий осад	прозорий	прозорий	прозорий	прозорий	мутний	білий осад	білий осад	мутний	мутний
	після 2 місяців збереження	жовтуватий осад	прозорий	прозорий	прозорий	мутний	білий осад	білий осад	білий осад	білий осад	білий осад
Склад сплаву (Sn, %) на пластини (3 з 7) розбірного катода ячейки Хулла	ближня	5	14	10	15	9	дендрити	-	-	8	дендрити
	середня	15	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 °С