

УДК 544.6.018.47

В. Ю. Поляков

ЭЛЕКТРОЛИТЫ ЛАТУНИРОВАНИЯ
И ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ПОКРЫТИЕ
ЛАТУНЬЮ АУРИХАЛК

В статье приведены результаты сравнительного анализа по гальванотехническим параметрам, а также опасности использования с точки зрения экологии человека различных электролитов латунирования. Представлены сведения о полученном гальваническом сплаве медь-цинк с разным процентным соотношением компонентов. Приведены данные по результатам получения гальванической латуни аурихалк на медной подложке из пирофосфатного электролита такого состава: пирофосфат натрия десятиводный 200—220 дм³, сернокислый цинк семиводный 5,0—6,0 дм³, сернокислая медь пятиводная 1,0—1,2 дм³, этилендиамин 10 дм³. Условия электролиза: перемешивание электролита, показатель pH в диапазоне 8—8,5, температура электролита во время электролиза 50—70 °С, плотность тока 0,8—1,2 А/дм², аноды марки Л85, как и целевой гальванический сплав. Представлены особенности гальванического сплава латунию аурихалк, который может применяться в качестве защитно-декоративного покрытия, визуально подобного гальванической позолоте.

Ключевые слова: латунь, гальванический сплав, электролиз, электролит.

Латунь — это обычно двухкомпонентный сплав меди и цинка в их различном процентном соотношении. В наиболее распространённых сплавах медь содержится в количестве около 70 %, а цинк — 30 %. Например, латунь марки Л70 содержит 69,0—71,0 % Cu (медь), остальное — цинк и незначительные примеси других металлов.

Изобретателем этого сплава считается англичанин Эмерсон Джеймс, который запатентовал его в 1781 году. Однако можно сказать, что это не совсем так, не совсем исторически справедливо. Несмотря на то, что металл цинк был открыт только в XVI веке, сплав меди с цинком люди получали ещё до нашей эры, сплавляя медь с так называемым галмеем, цинковой рудой. Такой сплав древние греки называли *орихалк* (*ορείχαλκος*) — «горная медь». Так, наиболее известное описание орихалка приводится в платоновском диалоге «Критий» в описании Атлантиды (IV век до н. э.).

А во времена императора Августа в античном Риме из латуни золотистого цвета, состава 75—80 % меди и 15—20 % цинка, чеканили монеты сестерции и дупондии. Греческое слово *орихалк* (*ορείχαλκος*) превратилось в латинское *аурихалк* (*aurichalcum*), буквально златомедь, золотая медь,

Поляков Владимир Юрьевич — кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры географии, экологии и природоохранного права (Приамурский государственный университет имени Шолом-Алейхема, Биробиджан); e-mail: polyakvu@mail.ru.

© Поляков В. Ю., 2018

золото, химический символ которого Au (*лат. Aurum*). То есть аурихалк — это античное название латуни золотистого цвета, монетного сплава, который ценился значительно выше бронзы, но, конечно, был менее ценным, чем серебро и золото.

В настоящее время латунь — это широко используемый сплав. В частности, за счёт замечательных декоративных свойств латунь золотистого цвета используется в художественном литье и ювелирном деле при изготовлении украшений и бижутерии.

Один из вариантов использования латуни — гальванические покрытия. Электрохимическое латунирование — это покрытие электропроводящих поверхностей гальваническим сплавом медь-цинк, в различном процентном соотношении этих металлов [2, с. 170]. Обычно 60–70 % медь, остальное цинк. Причём цвет покрытия, его оттенок могут значительно изменяться в зависимости от состава электролитов и условий электролиза — от зеленовато-серого до золотисто-жёлтого. И если для технических целей цвет гальванически полученной латуни не столь важен, то для декоративных целей наиболее привлекательным является именно золотисто-жёлтый цвет латуни, по внешнему виду напоминающий гальваническую позолоту.

Цель работы: проанализировать состав и специфику использования различных электролитов латунирования и получить гальваническое покрытие латунью золотистого цвета на медной подложке, визуальное наиболее приближенное к цвету гальванической позолоты.

Впервые гальваническое покрытие медно-цинковым сплавом — латунью — получил Борис Семенович Якоби (нем. Moritz Hermann von Jacobi, 1801–1874, известный электротехник и физик) ещё в далёком 1844 году, в процессе электролиза водного раствора, содержащего комплексы цинка +2 и меди +1 [5, с. 42]. Однако при осуществлении этого электрохимического процесса есть определённые трудности. Они обусловлены тем, что металлы цинк и медь значительно отличаются по электрохимическим свойствам. Так, их разность стандартных электродных потенциалов превышает 1 вольт. У процесса $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$ $E^0 = +0,337\text{В}$, у процесса $\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$ $E^0 = -0,763\text{В}$.

Сближение потенциалов возможно, но только в присутствии определённых комплексообразователей, уменьшающих активность ионов Cu^{2+} в значительно большей степени, чем активность ионов Zn^{2+} в растворе. Также необходимо, чтобы разряд ионов Cu^{2+} в растворе электролита происходил с большей поляризацией, чем разряд ионов Zn^{2+} . В технических целях в промышленных условиях наибольшее распространение получили цианистые электролиты латунирования. В таких электролитах достигается наименьшая разность равновесных потенциалов, а также наименьшая разность катодных потенциалов [5, с. 43].

Так, в работе [1, с. 1] представлен состав цианистого электролита латунирования для получения гальванического сплава МЦ-70, содержа-

ций: цианид натрия 8–12 дм³, цианид цинка 9–12 дм³, цианид меди 35–55 г/дм³, карбонат натрия 10–30 дм³, сульфат натрия 5–10 дм³, раствор аммиака (25 %-й) 0,3–0,6 дм³. Условия электролиза: плотность тока 0,3–1 А/дм², рабочая температура электролита 15–30 °С, анодам предлагается использовать латунь такой же марки МЦ70, как и целевой гальванический сплав.

Отмечается, что во время процесса латунирования аноды могут покрываться налётом разного цвета, представляющим нерастворимые соединения цинка и меди. Предлагается этот налёт удалять механически.

Но следует отметить, что, по мнению автора настоящей работы, использование таких цианистых электролитов латунирования в настоящее время мало допустимо в силу их сверхвысокой опасности; большого риска для здоровья производственного персонала, для гальванотехников и, в целом, для окружающей среды, по отношению к получаемому результату, – нанесению гальванического покрытия латунию. Свободные цианиды являются экологически и технологически опасными соединениями.

В настоящее время на смену цианистым электролитам латунирования приходят более безопасные, с такими лигандами, как: аммиак, элителдиамин и порофосфат ионы. В таких электролитах разность равновесных потенциалов остаётся весьма существенной, но, всё равно, из таких электролитов можно осадить латунь высокого качества. Это обуславливается тем, что приоритетным фактором в сближении потенциалов разряда является значение катодной поляризации. Она зависит от многих факторов, важнейшими из которых являются химическая природа комплексного иона, а также поверхностно-активные свойства лигандов. Весьма существенное влияние на катодную поляризацию оказывают поверхностно-активные вещества (ПАВы), которые могут быть введены в состав электролитов в виде определённых добавок.

Так, в [1, с. 1] описан разработанный взамен вредных цианистых пирофосфатный электролит латунирования. Состав такого электролита следующий: пирофосфат натрия десятиводный 50–60 дм³, сернокислый цинк семиводный 4,4–6,0 дм³, сернокислая медь пятиводная 4,8–6,2 дм³, кислота щавелевая двухводная 10–15 дм³, кислота борная 4–5 дм³. Условия электролиза: плотность тока 0,8–1,2 А/дм², рабочая температура электролита 15–30 °С, аноды марки Л70, как и целевой гальванический сплав.

Однако электрохимическое латунирование из такого электролита предлагается применять преимущественно только для технической антикоррозионной защиты или при наращивании промежуточного подслоя при последующем никелировании. По-видимому, декоративные свойства у такого покрытия не столь велики. И связано это, как указывалось выше, с разностью потенциалов высаждаемых в гальваническом сплаве металлов, цинка и меди.

Как указывается в работе [5, с. 43], существенные возможности для сближения как равновесных потенциалов, так и потенциалов разряда связаны с применением комплексных электролитов, содержащих два комплексобразующих вещества. При этом образуются комплексы, в которых лиганды разнородны, а у одного иона металла координируются два комплексобразующих вещества. Например, комплексный ион $[\text{CuP}_2\text{O}_7\text{En}]^{2-}$, в его внутренней сфере координируются и молекула этилендиамина, и пирофосфат ион.

Так, в данной работе был поставлен ряд экспериментов по подбору наиболее оптимального состава пирофосфатного электролита латунирования, известного по [1, с. 1]. Но, в качестве авторского новшества, — с добавкой второго комплексобразователя, в роли которого использовался этилендиамин. В качестве основы для гальванического покрытия была применена медь марки М1. Перед электрохимическим процессом медная основа проходила стадии подготовки, описанные в работе [4, с. 28], в том числе механическую обработку, шлифовку, полировку и химическую подготовку поверхности.

Например, по результатам работы, одним из наиболее оптимальных комплексных пирофосфатных электролитов золотистого латунирования можно обозначить такой: пирофосфат натрия десятиводный 200 — 220 дм³, сернокислый цинк семиводный 5,0 — 6,0 дм³, сернокислая медь пятиводная 1,0 — 1,2 дм³, этилендиамин 10 дм³. Условия электролиза: плотность тока 0,8 — 1,2 А/дм², рабочая температура электролита 50 — 70 °С, аноды марки Л85, как и целевой гальванический сплав.

Так же, как в работе [2, с. 77], необходимо перемешивание электролита при гальваническом процессе. Важно и поддержание рН в районе 8 — 8,5. Температура электролита в ходе электролиза 50 — 70 °С, что важно не только для электропроводности раствора, но и для лучшей растворимости всех участвующих в процессе электролиза веществ.

Анод из латуни марки Л85, то есть с повышенным содержанием меди и меньшим содержанием цинка, причём его площадь должна быть не менее чем в три раза большей, чем площадь катода.

При электроосаждении золотистой латуни для высококачественного гальванического покрытия с хорошими защитно-декоративными характеристиками, хорошим блеском, обусловленным отражательной способностью, важно процесс проводить стадийно, с промежуточной механической полировкой слоёв осаждённой латуни. Причём промывку изделий в целях уменьшения расхода дистиллированной воды, в случае покрытия изделий значительной площади или больших габаритов можно осуществлять в гиперумягчённой воде. Её очистка и приготовление на ионообменных смолах описаны в работе [3, с. 4].

Гальваническое покрытие латунию аурихалк на медной подложке характеризуется красивым декоративным видом золотистого цвета. Полученный гальванический сплав надёжно сцепляется с подложкой, об-

ладает достаточной коррозионной стойкостью, без значительных видимых дефектов.

Следует отметить, что если при функциональном латунировании цвет и оттенок гальванического покрытия не имеет особого значения, то в случае защитно-декоративного латунирования цвет и оттенок покрытия очень важны. Однако подбор наиболее оптимальных условий процесса электролиза, а следовательно, и окраски покрываемого изделия зависит в меньшей мере от теоретических рекомендаций, но в большей мере от практического опыта мастера гальваники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королёва Г. В. Процесс латунирования // Секреты гальваники от Галины Королёвой. 2011. URL: <http://blog.tep-nn.ru/?p=1700> (Дата обращения 30.06.2018).
2. Поляков В. Ю. Гальваническое покрытие белой бронзой и электролиты бронзирования // Вестник Приамурского государственного университета им. Шолом-Алейхема. 2017. № 3 (28). С. 71–79.
3. 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. 3–14 с.
4. Синдеев Ю. Г. Гальванические покрытия. Ростов-на-Дону: Феникс, 2000. 256 с.
5. Шапник М. С. Гальванические покрытия сплавами // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7. № 6. С. 42–47.

* * *

Polyakov Vladimir Yu.

THE BRASS PLATING ELECTROLYTE AND PLATING BRASS AURICHALC

(Sholom-Aleichem Priamursky State University, Birobidzhan, Russia)

In the article the results of comparative analysis galvanotechnics parameters, as well as the danger of use from the point of view of human ecology various electrolytes brass plating. The data on the obtained copper-zinc galvanic alloy with different percentage of components are presented. The data on the results of the preparation of galvanic brass aurichalk on a copper substrate of pyrophosphate electrolyte of such composition: sodium pyrophosphate ten-drive 200–220 dm³, zinc sulfate 5.0–6.0 dm³, copper sulfate five-drive 1,2 dm³, Ethylenediamine 10 dm³. Electrolysis conditions: electrolyte mixing, pH in the range of 8–8,5, electrolyte temperature during electrolysis 50–700 °C, current density 0.8–1.2 A/dm², anodes of L85, as well as the target galvanic alloy. Features of electroplated alloy brass aurichalk that can be used as a protective and decorative coating will be visually similar to galvanic gilding.

Keywords: brass, galvanic alloy, electrolysis, electrolyte

REFERENCES

1. Korolyova G. V. The process of brass plating [Process latunirovaniya], *Sekrety gal'vaniki ot Galiny Korolyovoj* (Secrets of electroplating from Galina Koroleva), 2011, Available at: <http://blog.tep-nn.ru/?p=1700> (accessed 06/30/2018).
2. Polyakov V. Yu. Gal'vanicheskoe pokrytie beloij bronzoj i ehlektrolity bronzirovaniya [Electroplating with white bronze and electrolytes of bronzing], *Vestnik Priamurskogo gosudarstvennogo universiteta im. SHolom-Alejhema*, 2017, no. 3 (28), pp. 71–79.
3. Polyakov V. Yu., Revuckaya I. L., Suric O. V. Aggravation of calcium and magnesium deficiency in drinking water of Birobidzhan during ion exchange deferrization

[Usugublenie deficita kal'ciya i magniya v pit'evoj vode Birobidzhana pri ionoobmennoj deferrizacii], *EHkologiya cheloveka*, 2016, no. 9, pp. 3–14.

4. Sinee Yu. G. *Gal'vanicheskie pokrytiya* (Electroplating), Rostov-on-Don, Phoenix Publ., 2000. 256 p.
5. Shapnik M. S. Galvanic coatings with alloys [Gal'vanicheskie pokrytiya splavami], *Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal*, 2001, vol. 7, no. 6, pp. 42–47.

* * *