

УДК 544.6.018.47

**В. Ю. Поляков****ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ПОКРЫТИЕ БЕЛОЙ БРОНЗОЙ  
И ЭЛЕКТРОЛИТЫ БРОНЗИРОВАНИЯ**

В статье представлены результаты сравнительного анализа различных электролитов жёлтого и белого бронзирования: цианистых, оксалатного, фторборатного, сульфатного, пиррофосфатного. Приведены результаты получения гальванического покрытия белой бронзой на медной подложке из пиррофосфатного электролита следующего состава: пятиводный кристаллогидрат сульфата меди 30—40 г/л, олова сульфат 20—30 г/л, безводный пиррофосфат калия 300—350 г/л, трилон Б 20—40 г/л, гидрохинон 1—3 г/л, в качестве антиоксиданта. Характеристика электролиза: интенсивное перемешивание электролитов, поддержание pH в диапазоне 8—8,5, температура электролита при электролизе 55—85 °С, плотность тока 0,5—1,5 А/дм<sup>2</sup>. Показаны особенности гальванического сплава белой бронзы, являющимся при нанесении в процессе электролиза защитно-декоративным покрытием, визуально подобным серебру.

*Ключевые слова:* бронза, белая бронза, электролит бронзирования, гальваническое покрытие.

Как известно, бронза — это медный сплав, наиболее часто с оловом в качестве дополнительного к меди компонента. Традиционную олово-содержащую бронзу человек научился выплавлять ещё в начале Бронзового века и длительное время её широко использовал, в том числе в качестве предметов обихода, оружия и женских украшений. Само слово «бронза», вероятно, происходит от итальянского слова «bronzo», которое, в свою очередь, также вероятно, произошло либо от персидского слова «berenj», что значит медь, либо от названия города Бриндизи, из которого этот металл доставлялся в Рим.

Человек уже к 3 000 году до н. э. научился с помощью древесного угля и примитивных печей с горнами выплавлять олово и медь. При совместном плавлении этих металлов получался термический сплав, который отличался и от меди, и от олова, его впоследствии и стали называть оловянной бронзой.

Общепринято бронзу с содержанием олова до 20 % называть жёлтой, по цвету сплава, а бронзу с содержанием олова 40—50 % называть белой, но она получила значительно меньшее распространение, чем жёлтая.

В наше время используют не только термические сплавы, но и гальванические покрытия сплавами, которые получают из электролитов, содержащих два или более различных по природе компонента [5, с. 44].

---

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

© Поляков В. Ю., 2017

Впервые гальваническое покрытие латунию (сплав медно-цинковый) получил Якоби Борис Семёнович (нем. Moritz Hermann von Jacobi, 1801 – 1874, известный физик и электротехник) в 1844 году, при электролизе водного раствора, содержащего комплексы меди (I) и цинка (II) [5, с. 42]. Более чем за 150-летнюю историю электролиза получено и изучено множество гальванических покрытий сплавами.

В настоящее время в качестве декоративно-защитного покрытия используется полученный гальваническим путём 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.

Белая бронза хорошо полируется и прекрасно отражает свет, коэффициент отражения поверхности 60–65 % и более, в зависимости от полировки. Гальваническое покрытие белой бронзой отлично переносит атмосферное воздействие, весьма устойчиво по отношению к действию сульфидов, в отличие от серебра. Высокая твёрдость такого гальванического сплава значительно повышает его сопротивление к истиранию. Гальваническое покрытие белой бронзой характеризуется износостойкостью в четыре раза большей, чем у серебряных покрытий, которым визуально подобно [1, с. 10].

Цель работы: проанализировать специфику применения различных электролитов бронзирования и получить гальваническое покрытие белой бронзой на медной подложке, визуально наиболее приближенное к серебру.

Бронзовые гальванические покрытия получают путём совместного гальванического соосаждения меди и олова. Состав образующихся гальванических сплавов, их свойства, цвет и оттенок зависят от процентного содержания в них меди и олова. При 10–20 % олова (Sn), остальных 90–80 % меди (Cu) покрытия получают золотисто-жёлтого традиционного бронзового цвета. В случае уменьшения содержания олова в покрытии оно может приобретать красноватый оттенок меди. При увеличении содержания олова в покрытии более 20 % оно усиливает белый оттенок и при содержании 45 % олова и 55 % меди становится наиболее похожим по цвету и оттенку на серебро, заменой которому и может являться в качестве привлекательного декоративного гальванического покрытия.

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 [5, с. 43].

По литературным данным [3, с. 175], первыми в электрохимической технологии электролитами бронзирования были цианистые. Так, элек-

тролит 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 °С, плотность тока до 2–2,5 А/дм<sup>2</sup>, 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 °С, плотность тока до 2–3 А/дм<sup>2</sup>, 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 [1, с. 15].

В последнее время на смену цианистым электролитам бронзирования приходят более безопасные – оксалатные, фторборатные, сернокислые, пирофосфатные.

В качестве анодов возможно использовать бронзу, медь и олово раздельно, 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/дм<sup>2</sup>. Для уменьшения этого процесса возможно добавление в электролизную ванну натрийкалиевого тартрата около 50 г/л.

В работе [1, с. 18] 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, триэтанолламин 0,3–0,5 г/л, желатин 0,1–0,2 г/л. рН электролита 3,5–6. Температура электролита при электролизе 18–25 °С. Катодная плотность тока 0,3–0,7 А/дм<sup>2</sup>. 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.

В работе [1, с. 18] 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 °С. Катодная плотность тока 0,2–1,0 А/дм<sup>2</sup>. Отличие этого электролита от предыдущего, в основном, в замене двух компонентов: триэтанолламина 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 – тоже не может вызвать одобрения.

Также известен [3, с. 1] 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. pH электролита 3,5–6. Температура электролита при электролизе 18–25 °С. Анодная и катодная плотность тока 0,5–1,0 А/дм<sup>2</sup>.

Из сульфатного электролита бронзирования предложенной рецептуры осаждаются гальванические полублестящие жёлто-бронзовые покрытия, содержащие около 80–90 % меди с хорошим выходом по току.

Составы, химический и фазовый, гальванических покрытий из сульфатных электролитов бронзирования весьма зависят от катодного потенциала. Если происходит смещение потенциала в отрицательную сторону, гальванический сплав может существенно обогащаться оловом. Также возможно изменение составов интерметаллических соединений.

Двухзарядные ионы меди  $\text{Cu}^{2+}$  практически не влияют на окисление двухзарядных ионов олова  $\text{Sn}^{2+}$  в растворе. Но при наличии медной пластины, помещённой в сульфатный электролит бронзирования, возможно протекание реакции окисления двухзарядного олова в четырёхзарядное  $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2e$ , происходящей на поверхности медной пластины.

Возможно, окисление двухзарядного олова  $\text{Sn}^{2+}$  до четырёхзарядного  $\text{Sn}^{4+}$  происходит по электрохимическому механизму с участием двухзарядной меди  $\text{Cu}^{2+}$ . Последняя, в свою очередь, может восстанавливаться до металлической меди  $\text{Cu}^0$  по реакции  $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}^0$  с участием кислорода воздуха либо на медном электроде, который, вероятно, и является переносчиком электронов. Нельзя исключать вероятность того, что медная пластина является инициатором, а возможно, и катализатором реакции взаимодействия двухзарядного олова  $\text{Sn}^{2+}$  с частично растворённым в электролите кислородом или кислородом, находящимся в ближайшем контактирующем с электролитом слое атмосферного воздуха.

Антиоксидант, входящий в состав электролита бронзирования, не всегда может предотвращать окисление двухзарядного олова в четырёхзарядное,  $\text{Sn}^{2+}$  до  $\text{Sn}^{4+}$ . Возможно, это происходит вследствие окислительно-восстановительной реакции между ионами двухзарядной меди  $\text{Cu}^{2+}$  и антиоксидантом, приводящей к образованию неактивной по отношению к кислороду формы. Хотя в присутствии гидрохинона в качестве антиоксиданта содержание олова  $\text{Sn}^{2+}$  в электролите изменяется незначительно, что подтверждает целесообразность его применения.

В сульфатном электролите бронзирования после окончания электролиза необходимо вынимать медные аноды из электролизёра даже в отсутствии электрохимических процессов, при простаивании электролита. Эта технологическая операция производится с целью снижения

потери двухвалентного олова в электролите. А в качестве антиоксиданта предпочтительнее использовать именно гидрохинон. Его же в качестве наиболее оптимального антиоксиданта лучше использовать и в пирофосфатном электролите бронзирования, который будем разбирать чуть позднее.

В сульфатных электролитах при увеличении количества пропущенного электричества происходит быстрое уменьшение содержания двухвалентного олова за счёт его окисления. Возможность этого процесса обусловлена значениями потенциалов растворения медного анода при указанных диапазонах плотностей тока, которые расположены электроположительнее стандартного потенциала реакции окисления олова (II) до олова (IV). При этом концентрация двухвалентной меди в электролите изменяется незначительно.

Поэтому для улучшения электрохимической устойчивости сульфатного электролита бронзирования необходимо разделять анодное и катодное пространства катионообменной мембраной. Также желательны применение нерастворимого анода и систематическая корректировка электролита бронзирования по солям олова и меди.

Вышеперечисленные особенности функционирования электролитов бронзирования: оксалатного, фторборатного, сернокислого — являются технологическими трудностями, исключить которые, по предположению автора данной работы, возможно, применяя пирофосфатный электролит бронзирования.

Его использование без применения опасных цианистых соединений увеличит как стабильность самого электролита, так и позволит предохранить переход двухвалентного олова в четырёхвалентное, с использованием стабилизирующих добавок в виде трилона Б и гидрохинона, которые тем самым позволят получать более стабильное по составу и качеству покрытие.

В настоящей работе была поставлена серия экспериментов по нахождению наиболее оптимального состава известных по [1, с. 18] и [3, с. 1] 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 [3, с. 28].

Например, после экспериментального подбора компонентов при электролизе состав пирофосфатного электролита жёлтого 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 °С. Плотность тока 0,5–1,5 А/дм<sup>2</sup>. Анод, либо жёлтая бронза, либо медь и дополнительный инертный анод, с корректировкой электролита по

олову. Второй вариант более предпочтителен, так как в первом случае происходит быстрая пассивация бронзового анода.

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. pH около 8–8,5. Температура электролита, приготовленного на дистиллированной воде, – 55–85 °С. Плотность тока 0,5–1,5 А/дм<sup>2</sup>. Анод, либо белая бронза, либо медь и дополнительный инертный анод, с корректировкой электролита по олову. Второй вариант так же более предпочтителен, как и в случае с электролитом жёлтого бронзирования.

При электроосаждении белой бронзы наилучшим вариантом является комбинация анодов из чистой меди и графита, в качестве инертного. Причём площадь такого комбинированного анода должна быть не менее, чем в 2–3 раза больше площади катода. Оловянные аноды как дополнение к медным весьма нежелательны, так как они приводят к образованию в растворе электролита ионов двухвалентного олова. Последний, в свою очередь, приводит к образованию губчатых осадков на катоде. Расход олова в электролите необходимо периодически восполнять рассчитанными навесками соли олова.

Для ровного, без шероховатостей, гальванического покрытия, с высокими декоративными характеристиками, высокой отражательной способностью, необходимо электрохимическое бронзирование проводить стадийно, в две, а ещё лучше в три стадии, с промежуточной полировкой уже осаждённой белой бронзы. Причём помывку изделий, в целях экономии дистиллированной воды, в случае изделий большой площади, больших габаритов, можно проводить в гиперумягчённой воде, приготовленной очисткой на ионообменных смолах, по методу, описанному в работе [4, с. 4].

Как видно из вышеприведённых составов пирофосфатных электролитов, электролит белого бронзирования отличается от электролита жёлтого бронзирования меньшим содержанием соли меди и, наоборот, большим содержанием соли олова. Также отличается более высокой температурой процесса.

Процессы, происходящие при приготовлении и работе пирофосфатного электролита, следующие, на примере меди. При сливании и интенсивном перемешивании горячих растворов солей сульфата меди и пирофосфата калия образуется пирофосфат меди  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , который растворяется в значительном избытке  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  и образует комплексное соединение  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)]$ . В случае очень высокой концентрации пирофосфата также образуется  $\text{K}_6[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]$ .

В зависимости от кислотно-щелочной среды в растворе могут существовать ионы  $[\text{CuP}_2\text{O}_7]^{2-}$  и  $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ , в разном соотношении, константы нестойкости которых  $2 \cdot 10^{-9}$  и  $2 \cdot 10^{-13}$ .

В растворе с щелочной средой при водородном показателе  $\text{pH} > 7$ , а также при избытке свободных ионов медь будет находиться, в большей форме, в виде шестизарядных ионов в связи с пирофосфатом  $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ . Наоборот, в растворе с кислой реакцией среды возрастёт содержание двухзарядных ионов  $[\text{CuP}_2\text{O}_7]^{2-}$ . Это происходит при взаимодействии шестизарядного комплексного иона  $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$  с катионами водорода и образовании пирофосфорной кислоты.

В нейтральных растворах или слабокислых, при  $\text{pH}$  менее и равно семи, а также при невысокой концентрации свободных ионов, наряду с вышеперечисленными, могут присутствовать другие комплексные ионы, такие как  $[\text{CuH}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{5-}$  и  $[\text{CuHP}_2\text{O}_7]^-$ .

Осаждение меди на катоде преимущественно происходит при восстановлении двухзарядных комплексов меди, которые, в свою очередь, могут также образоваться при диссоциации шестизарядных комплексов. При высоком значении  $\text{pH}$  среды электролита возможно непосредственное восстановление комплекса  $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ .

Если поддерживать оптимальное значение  $\text{pH}$  около восьми, восьми с половиной, то в пирофосфатном электролите держится максимальная концентрация шестизарядных комплексных ионов  $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ .

Разряд ионов меди подразумевает существенную поляризацию, которая возрастает с увеличением в электролите содержания свободных ионов и значения  $\text{pH}$  раствора. Обусловлена поляризация факторами пассивации катода, которая, в свою очередь, происходит при образовании фазовых плёнок  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  на поверхности, преимущественно при низких плотностях тока. А также из-за затруднения подхода к катоду разряжающихся комплексных ионов меди. Оно усиливается с увеличением плотности тока.

Анодный процесс в пирофосфатных электролитах характеризуется образованием на поверхности электрода пассивирующей солевой и оксидной пленки, которая приводит к уменьшению выхода осаждённого металла по току. Поэтому для снижения этого негативного процесса в электролит можно добавлять щавелевую или лимонную кислоту, а также сегнетовую соль.

Один из результатов бронзирования белой бронзой из электролита авторской рецептуры, приведённой выше, представлен на рисунке.

Как видно из сравнительного макрофото, гальваническое покрытие на медной ложке обладает высокими декоративными свойствами, визуально, по цвету и оттенку металла, подобно серебру. Полученный гальванический сплав характеризуется надёжным сцеплением с медной подложкой, достаточной для декоративного покрытия коррозионной стойкостью, без дефектов: трещин, раковин, отслоений.

Покрытие белой бронзой в качестве катодной защиты лучше защищает от коррозии, чем, например, никель той же толщины, потому что имеет меньшее число пор.



Рис. Сравнительное макрофото двух незамкнутых колец, левое – красная отполированная медь марки М 1, правое – аналогичная медь с гальваническим защитно-декоративным покрытием белой бронзой, визуально, по цвету и оттенку металла, подобно серебру

Также белая бронза имеет высокую стойкость относительно материалов, содержащих серу, например, сероводород, находящийся в воздухе, и некоторые другие коррозионные вещества.

Белая бронза имеет красивый декоративный вид, серебристо-белого цвета. В случае необходимости этот гальванический сплав можно окрашивать в черный при помощи анодного окисления в растворе гидроксида натрия.

Следует отметить, что если при функциональном бронзировании цвет и оттенок гальванического покрытия не имеет веского значения, то в случае защитно-декоративного бронзирования, например, как в нашем случае, белой бронзой, цвет и оттенок покрытия очень важны. Однако выбор оптимальных условий бронзирования, следовательно, и окраски покрытия зависит даже не от теоретических рекомендаций, а, в основном, от квалификации и опыта гальванотехника-гальванопрактика. При этом защитно-декоративное гальваническое покрытие белой бронзой на медной подложке действительно становится визуально подобно чистому серебру.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Королёва Г. В.* Покрытие бронзой (бронзирование) // Секреты гальваники от Галины Королёвой. 2011. URL: <http://blog.ter-nn.ru/?p=1865> (Дата обращения 18.08.2017).
2. *Кунина О. Л.* Электроосаждение бронзы из оксалатных комплексов: дис. ... канд. тех. наук. Иваново, 1999. 130 с.



3. Синдеев Ю. Г. Гальванические покрытия. Ростов-на-Дону: Феникс, 2000. 256 с.
4. 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. 9.
5. Шапник М. С. Гальванические покрытия сплавами // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7. № 6. С. 42–47.

\* \* \*

**Polyakov Vladimir Yu.****PLATING WHITE BRONZE AND ELECTROLYTES BRONZING**

Sholom-Aleichem Priamursky State University, Birobidzhan, Russia

The article presents the results of a comparative analysis of various electrolytes yellow and white bronzing: cyanide, oxalate, florborate, 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. Characteristics of electrolysis intensive mixing of the electrolyte, maintaining a pH in the range of 8–8.5, temperature of the electrolyte in the electrolysis 55–85 °C, current density 0.5 to 1.5 A/dm<sup>2</sup>. The features of the electroplated alloy of white bronze, which, when applied in the process of electrolysis, protective and decorative coating that is visually similar to silver.

*Key words:* bronze, white bronze, the electrolyte of bronzing, plating.

## REFERENCES

1. Koroljova G. V. Covering with bronze (bronzing) [Pokrytie bronzoj (bronzirovanie)], *Sekrety gal'vaniki ot Galiny Koroljovoj* (Galvanic secrets from Galina Koroleva). 2011. Available at: <http://blog.tep-nn.ru/?p=1865> (accessed 18.08.2017).
2. Kunina O. L. *Jelektroosazhdenie bronzy iz oksalatnyh kompleksov* [Electrodeposition of bronze from oxalate complexes], Ivanovo, 1999. 130 p.
3. Sindeev Ju. G. *Gal'vanicheskie pokrytija* [Galvanic coatings], Rostov-na-Donu, Feniks Publ., 2000. 256 p.
4. Polyakov V. Ju., Revuckaja I. L., Suric O. V. Usugublenie deficita kal'cija i magnija v pit'evoj vode Birobidzhana pri ionoobmennoj deferrizacii [The aggravation of calcium and magnesium deficiency in the drinking water of Birobidzhan under ion-exchange deferrization], *Jekologija cheloveka*, 2016, no. 9, p. 9.
5. Shapnik M. S. Gal'vanicheskie pokrytija splavami [Galvanic coatings with alloys], *Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal*, 2001, vol. 7, no. 6, pp. 42–47.

\* \* \*